

**ВЗРИВНО СИНТЕЗИРАН НАНОРАЗМЕРЕН ДИАМАНТ, ПРИЛОЖЕН
ВЪВ ВИСОКОЯКА АЛУМИНИЕВА СПЛАВ ЗА ЦЕЛИТЕ НА КОСМИЧЕСКИЯ
ЕКСПЕРИМЕНТ „ОБСТАНОВКА“, ПРОВЕДЕН НА МЕЖДУНАРОДНАТА
КОСМИЧЕСКА СТАНЦИЯ**

Людмил Марков, Анна Бузекова - Пенкова

*Институт за космически изследвания и технологии – Българска академия на науките
e-mail: lmarkov@space.bas.bg; a_bouzekova@abv.bg*

Ключови думи: нанодиамант (НД), взривен синтез, алуминиева сплав

Резюме: В представената работа е описан метод на синтез на нанодиамант (НД) от свободния въглерод на взривни вещества в процеса на взрива. Приложението на наноразмерен диамант (НД) при внедряването му във високояка алуминиева сплав, която е част от експеримент „Обстановка“ от програмата на международната космическа станция.

**DETONATION SYNTHESIZED NANOSIZED DIAMOND APPLIED INTO A HIGH
STRENGTH ALUMINIUM ALLOY FOR THE PURPOSE OF SPACE EXPERIMENT
“OBSTANOVKA“, PROGRAM OF THE INTERNATIONAL SPACE STATION**

Ludmil Markov, Anna Bouzekova - Penkova

*Space Research and Technology Institute – Bulgarian Academy of Sciences
e-mail: lmarkov@space.bas.bg; a_bouzekova@abv.bg*

Keywords: nanodiamond (ND), detonation synthesis, aluminium alloy

Abstract: In this paper the method for the synthesis of nanodiamond (ND) from the free carbon of explosives is presented, and the application of the nanodiamond (ND) to a high strength aluminium alloy, which is a part of the experiment „Obstanovka“, program of the International Space Station.

Въведение

Непрекъснатото повишаване на изискванията към конструкционните материали, използвани в областта на космическите изследвания, доведе до прилагането на различни нови методи за постигането на тази цел.

Един перспективен метод за подобряване качествата на алуминиевите сплави, работещи в условията на открития космос е тяхното модифициране с наноразмерен диамант.

От друга страна екстремните условия необходими за получаване на нанодиамантите (НД), свръхвисоки налягания (над 18 GPa) и свръхвисоки температури ($T > 4300^0$ K), правят практически неприложими класическите статични и каталитични методи, поради необходимостта от големи енергийни разходи и твърде сложна технологична екипировка.

Ето защо последните години са характеризират с широкомащабни и все по-увеличаващи се научни и научно приложни изследвания по използване на взривни методи за синтез и модификация на материалите.

Същността на тези методи се състои в прилагане на свръхмощен импулс, определящ зона на високо налягане ($P > 18$ GPa, достига до 40 и повече GPa, високи температури ($T > 4,3 \times 10^3$ K) и кратко време на въздействие на горните два параметъра- 8-12 ns.

Импулсното въздействие се реализира основно чрез:

- импулс от електроискров разряд

- детонация на заряд взривно вещество (ВВ)

Теория на метода

Детонационният синтез на НД се базира на фазовата диаграма на въглерода, свързана с параметрите на взрива.

Съществуват две направления за синтез на диамантени прахове:

- към заряда ВВ се добавя графит и катализатор (Си и др.)

- директно превръщане на свободния въглерод от ВВ с отрицателен кислороден баланс: ТНТ, хексоген, тен и др., както и смеси от различни ВВ.

В първия случай привнесения във ВВ графит претърпява фазов преход в диамант, който представлява високо дисперсен прах с размери на частиците от стотна част от микрона до няколко микрона. Специфичната повърхност на получените прахове е $20 \div 150 \text{ m}^2/\text{g}$.

Особеностите на процеса са следните:

- висока температура ($2000^0 - 5000^0 \text{ K}$)

- бързо охлаждане на продуктите при адиабатното им разширение и оттам запазване на диамантените частици.

- увеличена скорост на детонация.

Морфологията на частиците е разнообразна. Повечето частици са несъвършени по форма и са поликристални образувания. Срещат се обаче и единични кристали с добро остеняване. Добивът и свойствата зависят от взривното вещество, ефективността на закалката, добавките, катализатора и др. Кристалите обикновено са с кубична решетка, слабо зависеща от условията на синтеза.

Така например, изследванията показват, че НД получен от сажди има по-съвършена структура от получения от графит.

Термичната устойчивост на НД зависи основно от суровината. Например полученият от сажди е устойчив до диапазона $590^0 - 670^0 \text{ C}$, а от графит – в диапазона $570^0 - 840^0 \text{ C}$.

При втория случай синтеза на НД се осъществява чрез директното превръщане на отделящия се свободен въглерод в процеса на взрива на ВВ с отрицателен кислороден баланс.

В работите на Лямкин и Creiner [1,2] се съобщава за получаване на ултрадисперсен диамант от свободния въглерод на взривните вещества с отрицателен кислороден баланс при детонация на заряд в охлаждаща газова среда (аргон, CO_2 и др.)

В първата публикация се отбелязва, че съществуват и други подходи към задачата за запазване на диаманта, получен при детонация на кондензирани ВВ.

Един от тези методи е разглеждания в настоящата публикация.

Детонационната вълна (ДВ) е комплекс от удърна вълна (УВ), на фронта на която започва разлагане на ВВ (химпик), следваща след УВ зона на химическа реакция, която завършва в точката на Чепмен - Жуге и накрая тейлървата вълна на разтоварване. Съгласно хидродинамичната теория на детонацията, амплитудата на химпика е $1,3 \div 1,5$ пъти по-голяма от налягането P в точката на Жуге при разчетна температура на ударно свиване на $VVT = (1 \div 2) \times 10^3 \text{ K}$.

Таблица 1.

ВВ	Плътност	Условия в точките на Жуге		Свободен С (% от масата на ВВ)	
		P(Gpa)	T(K)	Окисление до	
				CO	CO ₂
Тротил	1,64	19	3500	18	28
Хексоген	1,82	35	4200	0	8
ТХ 50/50	1,67	28	3900	9	18
ТХ 40/60	1,68	29	4000	7	15
Тетрил	1,70	24	4000	2	18
Тен	1,62	30	4400	11	4

В таблица 1 за някои ВВ са дадени стойностите на P и T в точките на Жуге и количеството на свободния въглерод в продуктите на детонацията (ПД), пресметнати от условието, че кислорода в молекулите на ВВ окислява С до CO или CO_2 . Количеството на

отделения при взрива на ВВ кондензиран въглерод е променливо и зависи от състава на ВВ, плътността на заряда и условията на взрива.

Отделянето на въглерода се определя от реакцията на генераторния газ: $2\text{CO} = \text{CO}_2 + \text{C}$, в която равновесието се премества на ляво с повишаване на температурата и на дясно с нарастване на налягането. Следователно, с увеличаване на P трябва да расте и количеството на свободния C в ПД. Сравняването на температурата и налягането в ДВ с фазовата диаграма на C показва, че свободният въглерод би трябвало да кондензира в диамантна форма. За заряди от ТХ (тротил-хексоген – 50/50, плътност = $1,67 \text{ g/cm}^3$) точката на Жуге лежи в областта на течния въглерод. Следователно диаманта трябва да кристализира от микрокапки C и само при разширение на ПД той получава възможност да се превърне в графит (или да изгори при взрив във въздуха).

За синтеза на диамант е целесъобразно използването на хетерогенни ВВ от типа ТХ, които имат голяма ширина на зоната на химическата реакция и в ПД се създава микротурболентност и добро размесване, необходимо за израстване на диаманта.

Експериментално синтезиране на НД

Правилността на изложените теоретични предпоставки беше потвърдена от извършените експерименти за синтезиране на НД.

Очевидно, за запазване на диаманта, взривянето на заряда ВВ трябва да се извършва в охлаждаща и инертна (без кислород) среда. При това, средата трябва да е такава, че нейната топлоемкост в обема на взривната камера да е по-голяма от количеството топлина отделена при взрива на заряд с определена маса и състав, а скоростта на охлаждане на диаманта да бъде максимална. За такава среда беше избрана вода във вид на обвивка около заряда. Освен бързото охлаждане на НД, водата задържа бързото разлитане на продуктите на детонацията, а това увеличава времето за съществуване на налягането в областта на стабилност на диаманта.

Съгласно направените оценки за ТХ 50/50 в ПД в отразената вълна налягането е 18 GPa при нулев ъгъл на падане и 7,5 GPa при 90° (пълзяща детонация).

Изпълнена беше серия от експерименти със заряди ТНТ, ТХ 50/550, ТХ 40/60, ТХ 30/70 във вид на дискове, цилиндри и сфери, във взривна камера с обем 700l (фиг.1) на въздух, в атмосфера CO_2 и водна обвивка.



Фиг. 1. Общ вид на взривната камера

Диаманта беше промиван със сярна киселина и калиев бихромат, солна киселина, изсушен и смлян в топкива мелница.

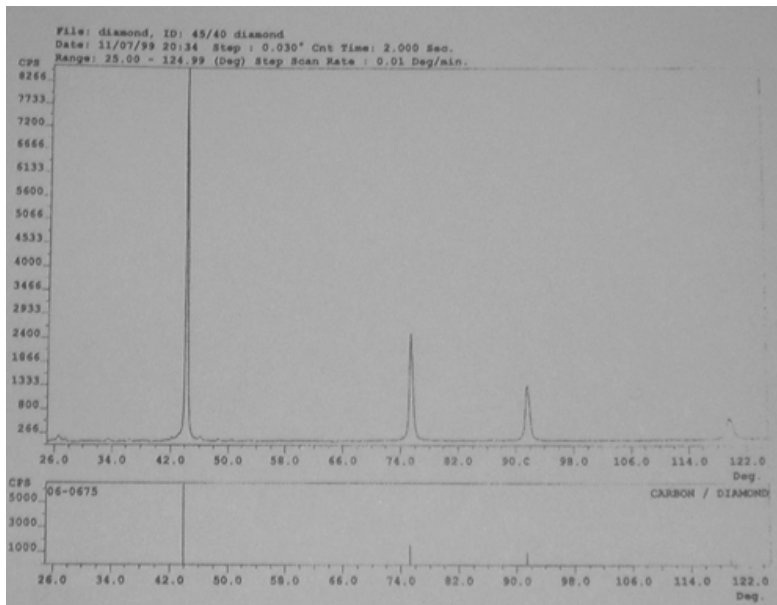
Чистотата на НД беше контролирана с газов, спектроскопски и рентгеноструктурен анализ.

В резултат на тези опити беше установено, че при взрив на заряд ВВ без обвивка във въздушна среда НД не се запазва, а в атмосфера CO се запазва само в малки количества (0,5% от масата на заряда). Наличието даже на тънка водна обвивка рязко увеличава

количеството на диаманта. То расте с увеличаването на дебелината на водната обвивка, % хексоген и зависи от формата на заряда.

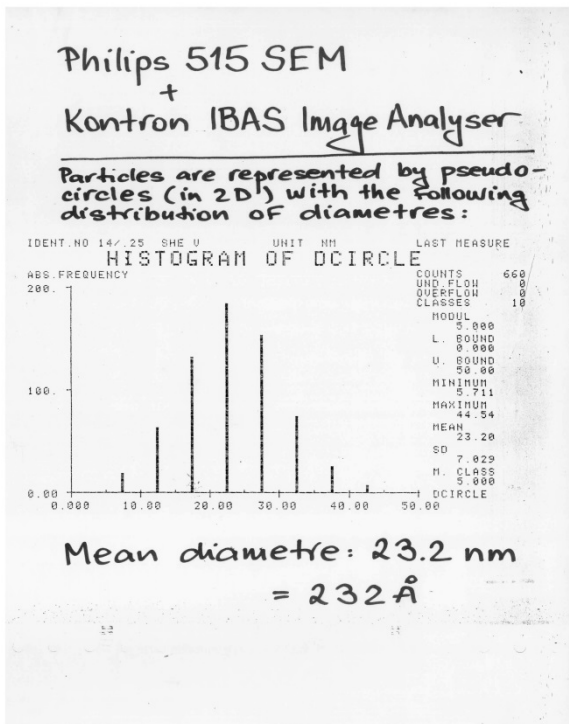
Полученият НД представлява фин сив прах с чистота 99,9%, пикнометрична плътност – $3,16 \text{ g/cm}^3$, специфична повърхност до $400 \text{ m}^2/\text{g}$ и термична устойчивост в границите $740^\circ \div 959^\circ \text{ C}$ на въздух.

На приложената рентгенограма (фиг.2) се виждат три добре оформени рефлекса, показващи незначителни остатъци от графит.

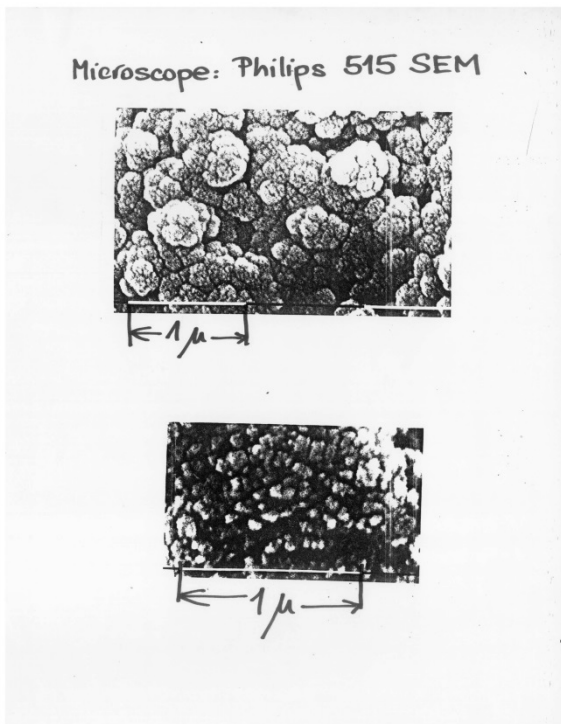


Фиг. 2

Изследванията, извършени със сканиращ електронен микроскоп и проведената компютърна обработка на образите показват, че частиците НД са почти изометрични със среден размер $23,2 \text{ nm}$. (фиг.3) и поради големите повърхностни напрежения са слепени в гроздовидни структури (фиг.4).



Фиг. 3



Фиг. 4

Разрушаването на тези агрегати беше извършено чрез неколккратно замразяване на суспензията от НД и вода при температура на течния азот и последваща обработка с мощен ултразвуков генератор, при използване на подходящи разтворители. При съчетаването на тези два метода се получава НД с описаните по-горе свойства, висока седиментна устойчивост и аномално високи адсорбционни свойства.

Синтезирания, по горе описания взривен метод, НД беше използван за създаването на нов композиционен материал на базата на Al, за нуждите на космическата техника. Изискванията към този материал бяха: ниско тегло, висока твърдост, висока плътност и топлинна устойчивост. Освен това от него се очаква да работи в екстремални условия и да притежава редица специфични физикомеханични показатели.

Ето защо изследването на този материал в условията на открития космос се предхожда от предварителни изследвания, а последващите резултати ще са от значение за влиянието на открития космос върху композита. Идеияният проект се реализира в сътрудничество с водеща космическа държава - Руския модул на Международната Космическа Станция (МКС). Композиционния материал беше поставен в блок ДП – ПМ на станцията, като част от експеримента „Обстановка“.

Изходната сплав е В95, количествена прибавка на НД и волфрам (W). Твърдостта на изходната сплав В95 без НД е около 50 ÷ 60 HRB.

За провеждане на различните видове изпитания бяха подготвени образци с $d = 50,6$ mm, неколккратно шлифовани и полирани до получаване на напълно гладка огледална повърхност (фиг.5).



Фиг. 5

Оценката на ефекта на уякчаване с помощта на съотношенията на Аксел и Ленел показват, че легирането с частици на НД дава резултат още при малки концентрации.

Образца беше подложен на въздействие в произволно направление с механични удари с максимални стойности: ударно ускорение - 40 g, продължителност на действие на ударното ускорение – 1 ÷ 3 msec, количество на ударите - по 3 във всяко направление и по всяка ос.

Не се наблюдават визуално механични повреди и пробитости. Резултатите позволяват да се оцени надеждността за използване на композитни материали на метална основа за изработване на корпуси и детайли, на уреди и апарати, както за изследване на космическото пространство, така и може би по-важно приложение в наземни условия за практически цели.

От така получения композиционен материал, бяха изработени образци (фиг.6) които бяха качени на борда на Международната космическа станция в рамките на космическия експеримент „Обстановка“.



Фиг. 6

След връщането на Земята, новия композит ще бъдат детайлно изследван за да се оцени въздействието на открития космос върху неговите физико-механични характеристики.

Изводи:

1. Получен е взривно синтезиран и деагрегиран наноразмерен диамант.
2. Получен е и изследван композиционен материал на основата на Al, уякчен с наноразмерен диамант.
3. Целесъобразно е използването на този вид композит, поради постигането на висока твърдост и добри физико-механични показатели.

Литература:

1. Л я м к и н, А. И., Е. А. П е т р о в и др. „Доклады АН СССР“, 1988, с. 302-3
2. C r e i n e r, R o y N., D.S. P h i l l i p s, et al., Prepr. LA-UR, 88-104, Los Alamos, 1988
3. Б у з е к о в а - П е н к о в а, А. Изследване на механичните свойства на дисперсноуякчена алуминиева сплав, предназначена за открития космос. SES 2013, November 2013, Sofia, Bulgaria.
4. Експеримент «ВОАЛ» от програмата на втория български космонавт, София
5. BG патент 931856/1990 г.