

О ПЛАВЛЕНИИ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ В УДАРНОЙ ВОЛНЕ

В. В. Даниленко

Москва, vvdan@list.ru

Рассматриваются условия ударно-волнового плавления алмазных порошков. Для порошков различной пористости рассчитаны ударные адиабаты в координатах (p, u) и (p, T) , а также давления начала и окончания равновесного плавления. Анализируется тепловая неравновесность процесса ударного сжатия порошков. Рассчитаны давления начала плавления вблизи пор. Рассмотрены особенности плавления в ударной волне порошков детонационных наноалмазов. Результаты расчетов показали, что с помощью взрыва плавление алмазных порошков возможно только в условиях кумуляции энергии.

Ключевые слова: алмазный порошок, ударная волна, плавление, кумуляция энергии.

ВВЕДЕНИЕ

Для постановки и анализа экспериментов по ударно-волновому спеканию алмазных порошков полезны оценки условий плавления алмазных порошков различной пористости и дисперсности в ударной волне. Сложность решения проблемы жидкофазного спекания алмаза ударной волной обусловлена следующим:

— алмаз — один из наиболее тугоплавких материалов. Температура его плавления превышает 4000 К [1], при этом теплота плавления $\lambda = 7.15$ кДж/г сравнима с энергией нагрева алмаза до температуры плавления [2];

— по сравнению со всеми другими материалами у алмаза наименьшая объемная сжимаемость и, следовательно, наименьшая тепловая энергия ударного сжатия и наименьшее охлаждение при разгрузке. Поэтому монокристалл алмаза плавится при очень высоких давлениях ударного сжатия лазерным импульсом ($800 \div 1000$ ГПа при температуре ≈ 10000 К [3]);

— температура начала графитизации алмаза с заметной скоростью (1600 К) много меньше оптимальной равновесной температуры спекания (2500 К [4]). Поэтому сохранить алмаз можно только при его охлаждении под давлением до температур менее 1600 К. Для обеспечения необходимого времени охлаждения требуется максимально замедлить скорость разгрузки после ударного сжатия за счет использования заряда взрывчатых веществ большой массы и массивных оболочек вокруг заряда или вокруг алмаза.

Как известно, при ударном сжатии порошков температура вблизи пор между частицами

существенно превышает среднюю за счет кумулятивных явлений. Поэтому по сравнению с монокристаллом плавление порошков в порах начинается при значительно меньших давлениях. Это облегчает получение условий для жидкофазного ударно-волнового спекания порошков алмаза.

Малый нагрев монокристаллических частиц алмаза при ударно-волновом спекании порошков играет и положительную роль: алмаз, сильно нагретый в порах, вплоть до расплавления, быстро охлаждается за счет теплообмена с холодным внутренним объемом частиц (охлаждение так называемым «внутренним» холодильником [4]). Этому способствует и рекордно высокая теплопроводность алмаза (2000 Вт/(м·К)). Если ударной волной расплавить весь объем порошка алмаза, то для охлаждения (и кристаллизации под давлением) потребуются «внешний» холодильник, например, в виде металлической матрицы, не образующей карбиды (медь, серебро, свинец), и еще меньшая скорость разгрузки [4, 5].

Поскольку температура ударно-сжатых порошков существенно зависит от их начальной пористости, то на плавление ударной волной алмазных порошков влияет их пористость $m = \rho_0/\rho_{00}$ (ρ_{00} — исходная плотность порошка, $\rho_0 = 3.51$ г/см³ — плотность монокристалла), а также дисперсность, определяемая размером частиц d .

В последнее время растет интерес к алмазным нанопорошкам [4, 6, 7] с размерами частиц в пределах $2 \div 8$ нм. Благодаря влиянию поверхностной энергии расчетная температура их плавления существенно уменьшается [8, 9],

что увеличивает шансы расплавить наноалмазы в эксперименте.

Для определения условий, при которых достигается плавление порошков алмаза в ударной волне, нужны их ударные адиабаты в координатах (p, u) и (p, T) . К сожалению, ударная сжимаемость алмазных порошков исследована лишь для нескольких образцов с определенными значениями пористости и дисперсности [4, 10]. Поэтому требуется информация, позволяющая оценить условия ударного сжатия алмазных порошков с любыми значениями пористости и дисперсности. В настоящей работе выполнены расчеты ударных адиабат и условий плавления алмазных порошков при давлениях однократного ударного сжатия порошков в пределах ≈ 60 ГПа. При таких давлениях алмаз можно считать слабосжимаемым и пренебрегать энергией его упругого сжатия, что упрощает расчеты адиабат.

УДАРНЫЕ АДИАБАТЫ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ

Зависимости $p(u)$

В расчетах ударных адиабат алмазных порошков предполагалось, что порошок представляет собой смесь монолитного тела и воздуха в порах, причем тепловое равновесие между воздухом и телом не успевает установиться [11]. Для такой модели массовая скорость в порошке u_p определяется выражением [11]

$$u_p^2 = u_0^2 + (m - 1)pv_0 4k / (k + 1)^2 = u_0^2 + (v_{00} - v_0)p4k / (k + 1)^2. \quad (1)$$

Здесь u_0 — массовая скорость в монолите, v_0 — удельный объем монолитного тела, v_{00} — удельный объем порошка, p — давление, $k = 1.4$ — показатель адиабаты воздуха.

Для монокристалла алмаза [10]

$$D_0 = 12.16 + u_0, \quad (2)$$

$$p = \rho_0 D_0 u_0 = 3.51(12.16u_0 + u_0^2),$$

где D_0 — скорость ударной волны.

Задавая ряд значений u_0 , по формуле (2) находим соответствующие им давления. Затем

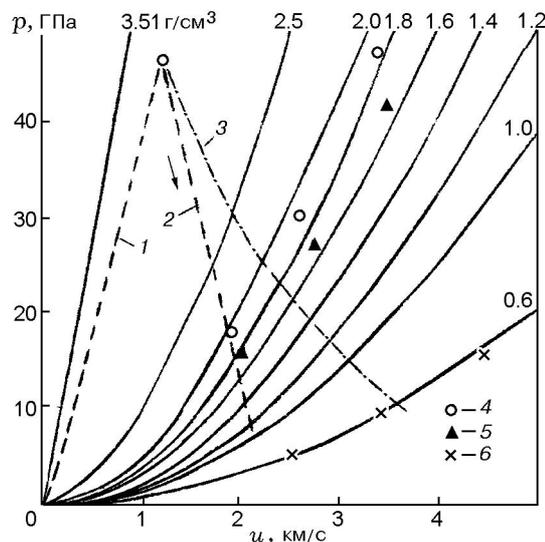


Рис. 1. Ударные адиабаты алмазных порошков различной начальной плотности в (p, u) -координатах:

1, 2 — ударная адиабата и изоэнтропа разгрузки железа, нагруженного ударной волной от детонации заряда из взрывчатого состава Сопр. В, 3 — кривая торможения Сопр. В; точки экспериментальных адиабат алмазных микропорошков [4, 10]: 4 — $\rho_{00} = 1.90$ г/см³, $d = 10 \div 14$ мкм; 5 — $\rho_{00} = 1.769$ г/см³, $d = 0.1 \div 1$ мкм; 6 — $\rho_{00} = 0.609$ г/см³, $d = 2 \div 8$ нм; цифры у линий адиабат — плотность порошков алмаза, г/см³

задаем ряд значений v_{00} порошков и по (1) находим соответствующие значения u_p . Полученные таким образом зависимости $p(u)$ представлены на рис. 1. Кроме того, на рис. 1 приведены ударные адиабаты монокристалла алмаза и железа, экспериментальные точки ударных адиабат для трех алмазных микропорошков различной пористости и дисперсности, изоэнтропа разгрузки железа после сжатия взрывчатым составом Сопр. В (36 % тротила и 64 % гексогена) и кривая торможения для Сопр. В [12]. Эти зависимости позволяют оценить давление в порошках алмаза различной плотности как в стальных плоских ампулах сохранения (для контактного взрыва заряда на ампуле), так и в смеси с Сопр. В.

При низких плотностях порошков алмаза расчетные значения массовой скорости выше экспериментальных на 5 %, при высоких плотностях, наоборот, ниже на 5 %.

Зависимости $p(T)$

Ударные адиабаты в (p, T) -координатах

рассчитывались путем сравнения зависимости тепловой энергии E_T ударного сжатия порошков алмаза от давления

$$E_T(p) = E_H - E_x = 0.5p(v_{00} - v) - c_0^2(\delta^3 - 3\delta + 2)/6\delta \quad (3)$$

и зависимости внутренней энергии алмаза от температуры $E_T(T) - E_{300}$ [13, 2]. Здесь E_H — полная энергия ударной волны, E_x — упругая («холодная») энергия сжатия (в (3) дана для кубического уравнения состояния [13]), $c_0 = 13$ км/с — объемная скорость звука в алмазе, $\delta = v_0/v$ — сжатие алмаза, E_{300} — энтальпия алмаза при 300 К, $T > 1000$ К — температура алмаза. При принятых в расчетах давлениях $p \leq 60$ ГПа пренебрегаем малыми значениями δ и E_x (например, при таком давлении для порошка алмаза плотностью 1.6 г/см³ расчетное увеличение E_T составляет 6 %) и малым изменением тепловых свойств алмаза с давлением. В результате получаем следующие простые выражения:

$$E_T(p) = E_H = 490.5p(v_{00} - v_0), \quad (4)$$

$$E_T(T) - E_{300} = 924 + 1.978(T - 1000), \quad (5)$$

где p — в ГПа, v_0, v_{00} — в см³/г, E_T, E_H — в Дж/г, T — в К.

Рассчитанные с помощью (4) и (5) ударные адиабаты алмазных порошков, приведенные на рис. 2 в (p, T) -плоскости, представляют собой веер прямых линий с наклоном $\frac{dp}{dT}$, изменяющимся от 10^{-1} при пористости $m = 1$ до 10^{-3} при $m = 6$.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЙ ПЛАВЛЕНИЯ

Кроме ударных адиабат, на рис. 2 показаны линии фазовой диаграммы углерода. Значения равновесных (для всего объема порошка) давлений и температур начала плавления определялись в точках пересечения ударных адиабат с линией плавления алмаза. Определению положения линии плавления алмаза, выходящей из тройной точки графит — алмаз — жидкость, посвящен ряд экспериментальных и расчетных работ [1, 3, 14–19]. Мы использовали результаты наиболее часто цитируемой работы [1], согласно которой из тройной точки с

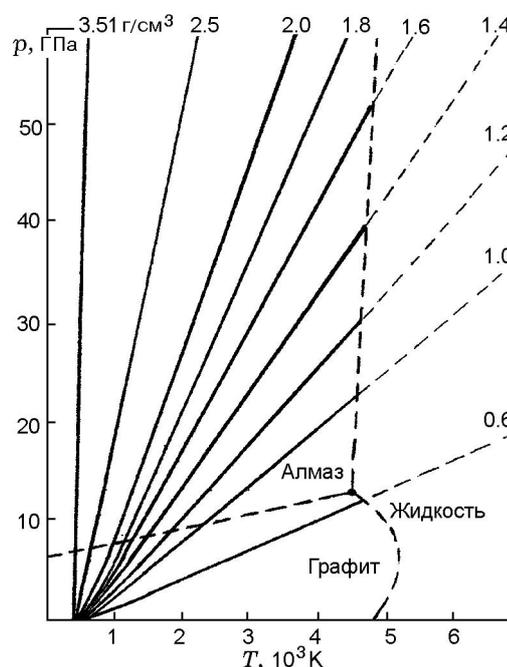


Рис. 2. Ударные адиабаты алмазных порошков в (p, T) -координатах:

штриховые линии — линии фазовой диаграммы углерода; цифры у линий адиабат — плотность порошков алмаза, г/см³

параметрами 13.5 ГПа и 4470 К линия плавления выходит с наклоном 10.2 К/ГПа. Равновесные давления окончания плавления рассчитывались по энергии ударной волны E_m , равной сумме тепловой энергии E_T при температуре плавления T_m и теплоты плавления $\lambda = \Delta ST_m$:

$$E_m = E_T + \lambda. \quad (6)$$

При всех давлениях $p \leq 60$ ГПа скачок энтропии ΔS при плавлении принимался в расчетах постоянным и равным его значению в тройной точке:

$$\Delta S = 1.6 \text{ Дж}/(\text{г} \cdot \text{К}) \quad \text{при} \quad p = 13.5 \text{ ГПа} \quad [8].$$

Полученные таким образом зависимости равновесных давлений начала и окончания плавления от начальной плотности алмазных порошков приведены на рис. 3 и в табл. 1. Видно, что давление растет с увеличением плотности порошков, стремясь к очень большим значениям ($800 \div 1000$ ГПа) для монокристалла алмаза [3]. В области высоких давлений наш расчет (не учитывающий упругую энергию сжатия алмаза) завышает давления начала и окончания плавления, поэтому на рис. 3

Таблица 1

Результаты расчетов параметров плавления алмазных порошков

ρ , г/см ³	$T_{m,st}$, К	$p_{m,st}$, ГПа	E_T , Дж/г	$E_T + \lambda$, Дж/г	$p_{m,fin}$, ГПа	T_{eq} , К	$p_{pore,st}$, ГПа
0.6	4700	12.5	8 352	12 201	18.26	3 840	10.0
1.0	4500	23.0	7 840	15 040	42.88	3 218	14.5
1.2	4600	30.5	8 090	15 450	57.48	3 025	18.0
1.4	4750	40.0	8 387	15 987	75.97	2 854	21.0
1.6	4800	52.0	6 419	16 100	96.53	2 611	26.5
1.8	5 000	67.0	8 912	16 912	127.23	2 439	27.5
2.0	5 200	88.0	9 303	17 623	167.11	2 236	31.5

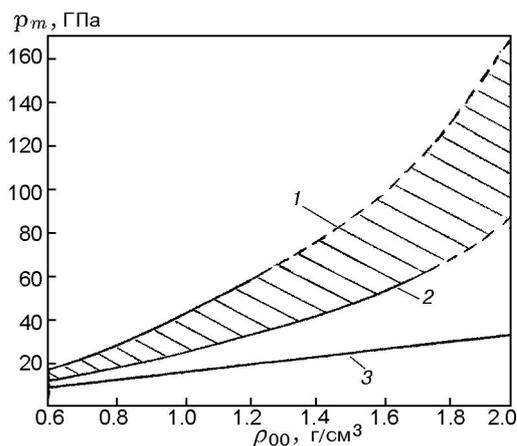


Рис. 3. Зависимости давления плавления алмазных порошков от их начальной плотности: 1 — окончание равновесного плавления, 2 — начало равновесного плавления, 3 — начало плавления алмаза вблизи пор; заштрихованная зона — смесь алмаза и жидкости

выше 60 ГПа зависимости показаны штриховыми линиями. Между линиями начала и окончания плавления лежит область смеси алмаза и его расплава. Массовую долю расплава L можно оценить по выражению [4]

$$L = p(v_{00} - v_0)/2[c_p(T_m - T_0) + \lambda], \quad (7)$$

где T_0 — начальная температура алмаза, c_p — удельная теплоемкость. Из (7) следует очевидный вывод: массовая доля расплава растет с увеличением давления, пористости и начальной температуры.

ТЕПЛОВАЯ НЕРАВНОВЕСНОСТЬ УДАРНОГО СЖАТИЯ ПОРОШКОВ

Тепловая неравновесность, обусловленная концентрацией тепловой энергии вблизи пор, существует при условии, что время уплотнения и плавления (t_p) много меньше времени релаксации тепла (t_h) до однородной температуры по всему объему порошка. Если рассматривать сжатие отдельной частицы, то при определенном размере d_* время нагревания центра частицы $t_h = d^2/4\alpha$ сравнивается с временем прохождения ударной волны по частице, равным $t_p = d/D$. В этом случае температуры поверхности и центра частицы одинаковы. Для частицы алмаза (температуропроводность $\alpha = 10^{-4}$ м²/с, скорость ударной волны $D = 15$ км/с) это происходит при $d_* = 26$ нм ($t_p = t_h = 0.07$ нс), следовательно, нагрев ударной волной частиц наноалмазов диаметром $d = 2 \div 8$ нм всегда будет равновесным. При этом внутренний объем наночастиц уже не может играть роль «внутреннего» холодильника.

Неравновесность ударного сжатия порошков можно характеризовать отношением температуры пор в порошке к равновесной температуре — T_{pore}/T_{eq} . Для порошков алмаза таких экспериментальных данных нет. В работе [20] проведены измерения яркостной температуры и сделаны расчеты равновесной температуры ударного сжатия порошков магния плотностью 1 г/см³ ($m = 1.73$). Показано, что с уменьшением размера частиц параметр неравновесности сжатия изменялся от $T_{pore}/T_{eq} = 40 \div 50$ для частиц размером 0.5 мм до $T_{pore}/T_{eq} = 2 \div 4$ для частиц размером

1 ÷ 5 мм. С ростом давления в интервале 6.5 ÷ 18 ГПа неравновесность увеличивается.

Была выполнена оценка параметра неравновесности ударного сжатия до беспористого состояния (оптимального для спекания) трех алмазных порошков, ударные адиабаты которых известны [4]. В расчетах не учитывались малые сжатие и нагрев монокристаллических частиц порошков алмаза и считалось, что вся энергия сжатия до беспористого состояния $E_m = 0.5p_m(v_{00} - v_0)$ является тепловой и сосредоточена в объеме пор. Тогда температуру пор можно оценить из соотношения [4]

$$T_{pore}/T_{eq} = v_{pore}/v_{00} = 1 - \rho_{00}/\rho_0. \quad (8)$$

Результаты расчетов приведены в табл. 2. Видно, что при ударном сжатии до беспористого состояния микропорошков алмаза плотностью $\rho_{00} < 2 \text{ г/см}^3$ часть алмаза, закрывающая поры, должна плавиться. При этом равновесная (и остаточная после разгрузки) температура превышает температуру начала быстрой графитизации. С ростом пористости неравновесность ударного сжатия уменьшается.

Для алмазного порошка с частицами размером 40 ÷ 60 мкм и плотностью $\rho_{00} = 2.02 \text{ г/см}^3$ ($m = 1.73$, как у порошка магния) при $p = 20 \text{ ГПа}$ расчетное значение параметра неравновесности $T_{pore}/T_{eq} = 2.3$ согласуется с измерениями на порошке магния ($T_{pore}/T_{eq} = 3.7$ для частиц размером 1 ÷ 5 мкм при $p = 18 \text{ ГПа}$ [20]).

Рассчитаем давление ударного сжатия порошков алмаза любой пористости, соответствующее началу плавления только части алмазных частиц, закрывающей поры. При этом локальная температура вблизи пор равна температуре начала плавления: $T_{pore,st} = T_{m,st}$. Подставляя в (8) значения $T_{m,st}$ из табл. 1, находим значения равновесной температуры $T_{eq} = T_{m,st}\rho_0/(\rho_0 - \rho_{00})$, затем с помощью (5) рассчитываем значения тепловой энергии

$E_T(T_{eq}) = E_T(p_{pore,st})$. По зависимости $E_T(T_{eq})$ с помощью (4) определяем давление $p_{pore,st}$ начала плавления вблизи пор (см. табл. 2 и рис. 3). Полученные значения в 1.5 ÷ 2.5 раза меньше равновесных давлений начала плавления всего объема алмазного порошка, причем это различие растет с увеличением плотности порошка.

ПЛАВЛЕНИЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

Как известно, влияние поверхностной энергии наночастиц на плавление приводит к заметному снижению их температуры плавления [21]. Для детонационных наноалмазов нами получена следующая простая зависимость температуры плавления наноалмазов T_d от размера частиц d [8, 9]:

$$T_d/T_\infty = 0.5[1 + (1 - 1/d)^{0.5}], \quad (9)$$

где T_∞ — температура плавления массивного кристалла алмаза. При наименьшем возможном размере наноалмаза $d = 1 \text{ нм}$ температура плавления вдвое ниже значения T_∞ . С увеличением размера частиц температура плавления быстро растет. Например, согласно (9) для типичного размера 4 нм она всего на 7 % меньше, чем у монокристалла. На фазовой диаграмме углерода в области стабильности алмаза имеется область жидкого sp^3 наноуглерода (или жидкого наноалмаза), ограниченная снизу по давлению линией семейства тройных точек, расположенной в интервале 13.5 ÷ 16.5 ГПа [8, 9]. В этой же области находятся значения давления и температуры детонации мощных взрывчатых составов, используемых для синтеза детонационных наноалмазов. Поэтому наноалмазы образуются за фронтом детонационной волны в результате кристаллизации нанокнопель [9, 22, 23]. На рис. 4 показаны рассчитанные согласно (9) линии плавления, семейство тройных точек [8, 9] и для сравнения — расчетное положение некоторых тройных точек, полученных в работах [24, 25]. Отметим, что нанокнопели при увеличении размера в процессе их коагуляции остаются жидкими благодаря росту их температуры за счет выделения поверхностной энергии [23].

В процессе плавления ударной волной происходит слияние частиц наноалмазов, при этом выделяется поверхностная энергия. В этом случае энергия ударной волны (E_H) расходуется

Таблица 2

Результаты расчета неравновесности ударного сжатия алмазных порошков до беспористого состояния

$\rho_{00}, \text{ г/см}^3$	m	$p, \text{ ГПа}$	$T_{eq}, \text{ К}$	$T_{pore}, \text{ К}$	T_{pore}/T_{eq}
2.02	1.73	20.0	1660	3900	2.35
1.90	1.85	27.6	2200	4880	2.22
1.79	1.96	32.1	2420	4920	2.03

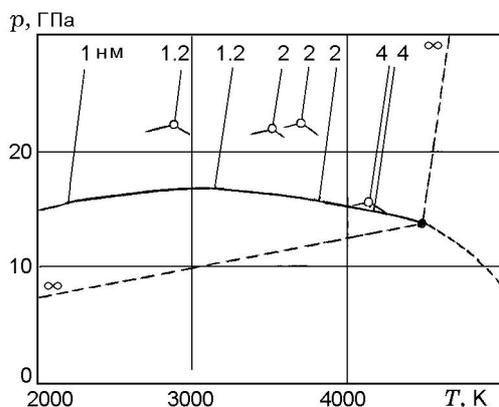


Рис. 4. Положение семейства тройных точек и линий плавления нанодIAMONDOB [8, 9]: светлые кружки — положение тройных точек согласно [24, 25], штриховые линии — линии фазовой диаграммы углерода; цифры у линий — размер частиц, нм

на нагрев нанодIAMONDOB частиц до температуры плавления (E_m) и на плавление (λ), но при этом требуемая энергия меньше на величину выделяющейся при слиянии частиц поверхностной энергии (E_s):

$$E_H(d) = 490.5p_m(v_0 - v_0) = E_T(d) + \lambda(d) - E_s(d), \tag{10}$$

где p_m — давление плавления нанодIAMONDOB в ударной волне. Рассмотрим зависимости составляющих соотношения (10) от размера частиц нанодIAMONDOB в диапазоне $d = 2 \div 8$ нм.

1. Тепловая энергия $E_T(d)$ определяется из соотношения (5), при этом температура плавления рассчитывается по (9) при $T_\infty = 4470$ К (как в тройной точке):

$$E_T(d) = 924 + 1.978\{2235[1 + (1 - 1/d)^{0.5}] - 1000\}. \tag{11}$$

2. Теплота плавления $\lambda = \Delta S(d)T_m(d)$ рассчитывается с учетом структуры частицы нанодIAMONDOB: сферическое алмазное ядро покрыто аморфной оболочкой толщиной 0.4 нм [26]. Энтропию аморфной оболочки принимаем такой же, как у расплава. Скачок энтропии при плавлении считаем постоянным и равным значению в тройной точке, причем он будет относиться только к ядру частицы диаметром $(d - 0.8)$ нм. Получаем следующее выражение:

$$\lambda(d) = \frac{1.6(d - 0.8)^3}{d^3} 2250 \left[1 + \left(1 - \frac{1}{d} \right)^{0.5} \right]. \tag{12}$$

3. Поверхностная энергия сферической частицы определяется выражением

$$E_s = 6\sigma/\rho d,$$

где для алмаза $\sigma = 5.3 \cdot 10^{-4}$ Дж/см² [5], плотность ядра частицы нанодIAMONDOB $\rho = 3.51$ г/см³. Окончательно формула принимает следующий вид:

$$E_s = 9060/d, \tag{13}$$

E_s — в Дж/г, d — в нм.

4. Рассчитав с помощью (11)–(13) все три составляющие правой части (10), получим значения энергии ударной волны $E_H(d)$. Результаты расчетов энергетических параметров плавления нанодIAMONDOB приведены в табл. 3. Задавая для каждого размера частиц различные значения v_0 , с помощью (10) получим соответствующие значения давления плавления нанодIAMONDOB в ударной волне:

$$p_m = \frac{E_T(d) + \lambda(d) - E_s(d)}{490.5(v_0 - v_0)}. \tag{14}$$

Рассчитанные таким образом зависимости $p_m(d, v_0)$ приведены на рис. 5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сравнивая значения давления на рис. 1 и 3, можно сделать неутешительный вывод: с помощью сжатия плоской ударной волной алмазных порошков любой плотности в стальной ампуле сохранения (при контактном взрыве на ампуле заряда из Comp. В или при ударе по ампуле стальным ударником со скоростью 1 км/с)

Таблица 3

Энергетические параметры плавления нанодIAMONDOB

d , нм	$T_m(d)$, К	ΔS , Дж/г	λ , кДж/г	E_s , кДж/г	E_T , кДж/г	E_H , кДж/г
1,4	3430	0.126	0.43	6.47	5.73	-0.31
2	3815	0.346	1.32	4.53	6.49	3.28
3	4059	0.630	2.56	3.02	6.98	6.52
4	4170	0.819	3.42	2.27	7.19	8.34
5	4234	0.950	4.02	1.81	7.32	9.53
6	4275	1.040	4.45	1.51	7.40	10.34
8	4326	1.160	5.02	1.13	7.50	11.39

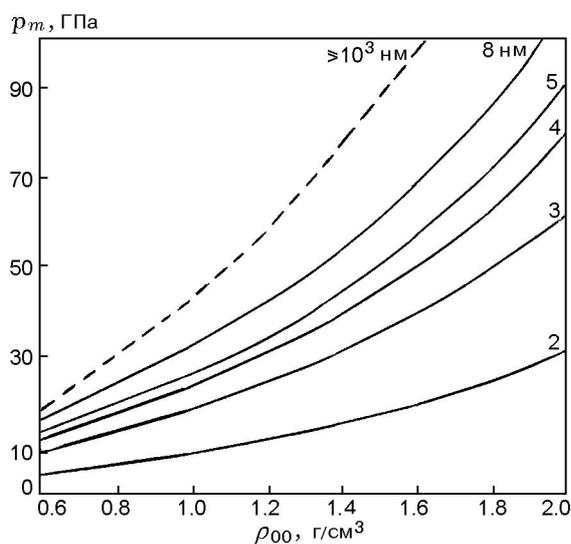


Рис. 5. Зависимости давления окончания плавления от начальной плотности и от размера частиц детонационных нанодIAMONDOV:

штриховая линия — та же зависимость, но для микропорошков алмаза; цифры у линий — размер частиц, нм

невозможно достичь даже начала равновесного плавления алмаза. Необходимо увеличение давления. Этого можно добиться, только используя различные кумулятивные схемы ударного сжатия алмазных порошков.

Своеобразной кумуляцией световой энергии можно считать получение гигантского наносекундного импульса лазерного излучения, плавящего алмаз [3].

В опытах с использованием энергии взрыва возможны два вида кумуляции: микрокумуляция при схлопывании пор в сжимаемом порошке и макрокумуляция при использовании сходящихся или сталкивающихся ударных или детонационных волн [13, 27]. При сжатии порошков возможно сочетание обоих видов кумуляции. Для любых кумулятивных процессов рост давления ограничивается неустойчивостью границ сжимаемой системы, длительностью импульса сжатия и вязкостью [13]. Последнее ограничение особенно актуально при схлопывании поры в алмазе.

Отметим некоторые особенности плавления нанодIAMONDOV.

1. С уменьшением размера частиц детонационных нанодIAMONDOV уменьшаются теплота плавления и энергия нагрева до температуры плавления, но растет поверхностная энергия, выделяемая при слиянии расплавленных

частиц (см. табл. 3). В результате давление плавления нанодIAMONDOV вдвое меньше, чем у обычных алмазных порошков, и, кроме того, снижается приблизительно в 4 раза при уменьшении размера частиц от 8 до 2 нм (см. рис. 5). Следовательно, более перспективны попытки расплавить нанодIAMONDOV с наименьшими частицами.

2. Расчетная энергия ударной волны, необходимая для плавления нанодIAMONDOV диаметром $d = 1.4$ нм, практически обращается в нуль (см. табл. 3). Это означает, что для нанодIAMONDOV с такими малыми частицами возможно возникновение частично самоподдерживающейся волны плавления по аналогии с детонационной волной. Как и в детонации, сжимающая нанодIAMONDOV ударная волна определенной начальной амплитуды (см. рис. 5) инициирует плавление. Но затем для поддержания этого режима нужны слабая ударная волна или просто изоэнтропическое сжатие с массовой скоростью, достаточной для слияния расплавленных частиц и компенсирующей уменьшение удельного объема порошка. Отметим, что такой режим плавления возможен только теоретически, в рамках наших расчетов, поскольку частицы детонационных нанодIAMONDOV размером менее 1.8 нм не образуются (или не сохраняются) [28].

3. Благодаря малой теплоте плавления, давления начала и окончания плавления близки, т. е. у нанодIAMONDOV смесевой участок на ударной адиабате меньше, чем у обычных порошков алмаза.

4. Задача частичного или полного расплавления нанодIAMONDOV и их сохранения в экспериментах усложняется тем, что на поверхности частиц присутствуют аморфный углерод, примеси в виде воды и различных радикалов, в частности содержащих кислород, который сильно ускоряет графитизацию.

Кроме того, порошки нанодIAMONDOV очень плохо компактируются. Так, прямое прессование при статическом давлении 8 ГПа увеличивает их плотность только до 1.8 г/см^3 [29]. Опыты по динамическому компактированию давлением 11 ГПа порошков нанодIAMONDOV плотностью $0.5 \div 1.0 \text{ г/см}^3$ показали, что процесс сжатия таких порошков отличается от ударного: давление нарастает длительное время (20 мс) и зона сжатия охватывает многие тысячи частиц [30, 31]. В результате получены частицы размером $1 \div 200 \text{ мкм}$ и плотностью $3.1 \div 3.2 \text{ г/см}^3$ [31].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

• В пренебрежении малой сжимаемостью алмаза при $p \leq 60$ ГПа рассчитаны ударные адиабаты алмазных порошков в координатах (p, u) и (p, T) , а также зависимости давления начала и окончания равновесного плавления алмазных порошков в ударной волне от их начальной плотности. Оказалось, что ударным сжатием алмазных микропорошков в плоских стальных ампулах сохранения невозможно получить давление, при котором начинается равновесное плавление алмаза. Для достижения условий плавления необходимо использовать кумулятивные процессы.

• Тепловая неравновесность ударного сжатия частиц порошков понижается с уменьшением размера частиц и исчезает для частиц алмаза размером менее 26 нм. Рассчитана зависимость давления начала плавления алмаза вблизи пор от плотности порошка. Эти давления в $1.5 \div 2.5$ раза меньше равновесных. При ударном сжатии до беспористого состояния порошков с $\rho_{00} < 2$ г/см³ часть алмаза, закрывающая поры, должна плавиться.

• Проанализировано плавление порошков детонационных наноалмазов с учетом влияния поверхностной энергии и структуры частиц. С уменьшением размера частиц уменьшаются температура их плавления и теплота плавления, а поверхностная энергия, выделяющаяся при слиянии расплавленных частиц, растет. Поэтому уменьшение размера частиц наноалмазов от 8 до 2 нм снижает давление плавления примерно в 4 раза, а для частиц размером 1.4 нм теоретически возможен режим самоподдерживающейся волны плавления. Плавление частиц наноалмазов всегда равновесное и характеризуется уменьшением смесового участка.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Togaya M.** Thermophysical properties of carbon at high pressure // *Advanced Materials'96: Proc. of the 3rd NIRIM Intern. Symp. on Advanced Materials (ISAM'96)*, Tsukuba, Japan, March 4–8 1996. — P. 251–256.
2. **Даниленко В. В.** Энергетика частиц детонационных наноалмазов // *Сверхтвердые материалы*. — 2006. — № 6. — С. 3–11.
3. **Bradley D. K., Egert J. H., Hicks D. G., Celliers P. M., Moon S. J., Cauble R. C., Collins G. W.** Shock compressing diamond to a conducting fluid // *Phys. Rev. Lett.* — 2004. — V. 93, N 19. — P. 195506-1–195506-4.
4. **Даниленко В. В.** Синтез и спекание алмаза взрывом. — М.: Энергоатомиздат, 2003.
5. **Даниленко В. В.** Ударноволновое спекание наноалмазов // *Физика твердого тела*. — 2004. — Т. 46, вып. 4. — С. 693–697.
6. **Долматов В. Ю.** Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение. — СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003.
7. **Ultrananocrystalline Diamond. Synthesis, Properties, and Applications** / O. A. Shenderova, D. M. Gruen (Eds). — Norwich, N. Y.: William Andrew Publication, 2006.
8. **Даниленко В. В.** Фазовая диаграмма наноуглерода // *Физика горения и взрыва*. — 2005. — Т. 41, № 4. — С. 110–116.
9. **Danilenko V. V.** Nanocarbon phase diagram and conditions for detonation nanodiamond formation // *Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond. NATO Science Series. II. Mathematics, Physics and Chemistry*. — 2004. — V. 192. — P. 181–198.
10. **Павловский М. Н.** Ударное сжатие алмаза // *Физика твердого тела*. — 1971. — Т. 13, вып. 3. — С. 893.
11. **Афанасенков А. Н., Богомолов Б. М., Воскобойников И. М.** Обобщенная ударная адиабата конденсированных веществ // *Журн. прикл. механики и техн. физики*. — 1969. — № 4. — С. 137.
12. **Mader C. L.** Numerical modeling of explosives and propellants. — 2nd ed. — Boca Raton, N. Y.: CRC Press, 1998.
13. **Забабахин Е. И.** Явления неограниченной кумуляции. — М.: Наука, 1988.
14. **Bundy F. P., Basset W. A., Weathers M. S., et al.** The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994 // *Carbon*. — 1996. — V. 34, N 2. — P. 141–153.
15. **Bundy F. P.** Pressure-temperature phase diagram of elemental carbon // *Physica A*. — 1989. — V. 156. — P. 169–178.
16. **Sekine T.** An evaluation of the equation of state of liquid carbon at very high pressure // *Carbon*. — 1993. — V. 31, N 1. — P. 227–233.
17. **Averin A. B., Dremov V. V., Samarin S. I., Sapozhnikov A. T.** Equation of state and phase diagram of carbon // *Shock Compression of Condensed Matter-1995* / S. C. Schmidt, W. C. Tao (Eds). — Woodbury, N. Y.: AIR Press, 1996. — Pt 1. — P. 65–68.
18. **Молодец А. М.** Изохорно-изотермический потенциал алмаза // *Физика горения и взрыва*. — 1998. — Т. 34, № 4. — С. 94–101.
19. **Молодец А. М., Молодец М. А., Набатов С. С.** Изохорно-изотермический потенциал жидкого алмаза // *Физика горения и взрыва*. — 1999. — Т. 35, № 2. — С. 81–87.
20. **Беляков Г. В., Родионов В. Н., Самосадный В. П.** О разогреве пористого вещества

- при ударном сжатии // Физика горения и взрыва. — 1977. — Т. 13, № 4. — С. 614–619.
21. **Морохов И. Д., Трусов П. И., Чижик С. П.** Ультрадисперсные металлические среды. — М.: Атомиздат, 1977.
 22. **Даниленко В. В.** Особенности синтеза детонационных наноалмазов // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 5. — С. 104–116.
 23. **Даниленко В. В.** Особенности конденсации углерода в детонационной волне и условия оптимального синтеза наноалмазов // Сверхтвердые материалы. — 2006. — № 5. — С. 9–24.
 24. **Viecelli J. A., Ree F. H.** Carbon particle transformation kinetics in detonation waves // J. Appl. Phys. — 2000. — V. 88, N 2. — P. 683–690.
 25. **Viecelli J. A., Bastea S., Glasli J. N., Ree F. H.** Phase transformations of nanometer size carbon particles in shocked hydrocarbons and explosives // J. Chem. Phys. — 2001. — V. 115, N 6. — P. 2730–2736.
 26. **Алексенский А. Е., Байдакова М. В., Вуль А. Я., Сиклицкий В. И.** Структура алмазного нанокластера // Физика твердого тела. — 1999. — Т. 41, вып. 4. — С. 740–743.
 27. **Козлов Е. А., Лебедев М. А., Литвинов Б. В.** Взрывные устройства для динамического компактирования и синтеза материалов // Физика горения и взрыва. — 1993. — Т. 29, № 2. — С. 118–122.
 28. **Титов В. М., Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю.** Исследование процесса синтеза ультрадисперсного алмаза в детонационных волнах // Физика горения и взрыва. — 1989. — Т. 25, № 3. — С. 117–126.
 29. **Даниленко В. В., Петруша И. А., Олейник Г. С., Даниленко Н. В.** Эволюция структуры компакта при спекании нанодисперсных алмазов в условиях высоких давлений // Сверхтвердые материалы. — 1999. — № 4. — С. 53–61.
 30. **Скоков В. И., Лин Э. Э., Медведкин В. А., Новиков С. А.** О характере ударной нагрузки при динамическом компактировании ультрадисперсных алмазов // Физика горения и взрыва. — 1998. — Т. 34, № 3. — С. 105–106.
 31. **Лин Э. Э.** Импульсное нагружение объектов при сильном расширении продуктов взрыва твердых взрывчатых веществ (обзор) // Физика горения и взрыва. — 2005. — Т. 41, № 3. — С. 3–28.

Поступила в редакцию 19/1 2009 г.
