

В.Ф. Анисичкин, Д.С. Долгушин, Е.А. Петров

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПРОЦЕСС РОСТА УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ ВО ФРОНТЕ ДВ

Получены экспериментальные данные, подтверждающие, что частицы УДА, образующиеся при детонационном разложении ВВ, могут расти в твердом кристаллическом состоянии. Предложен метод и подтверждена возможность увеличения размеров частиц УДА путем повышения температуры во фронте детонационной волны.

При детонации углеродсодержащих взрывчатых веществ (ВВ) и при ударно-волновом разложении органических наполнителей в мощных ВВ может образовываться ультрадисперсный алмаз (УДА) со средним размером частиц $\sim 3 - 5$ нм [1, 2]. В процессах коагуляции скорость роста и размер частиц увеличиваются с температурой [3]. В случае синтеза алмаза при нагружении ударной волной (УВ) органических веществ увеличение конечных размеров частиц с повышением температуры получено экспериментально [4]. Представляет интерес разработка эффективных методов повышения температуры синтеза с целью увеличения размеров алмазных частиц.

Давление p и температуры T , достигаемые при детонационном разложении ВВ на основе тротила, обычно используемых для синтеза УДА, на фазовой диаграмме углерода [5, 6] (рис. 1) соответствуют области стабильности твердой алмазной фазы (20—30 ГПа, 2500 — 3500 К [7]). Возможные механизмы роста алмазных частиц при таких условиях рассмотрены, например, в [8—10]. В [11] сообщается об образовании алмаза из жидкой фазы углерода при детонации бензотрифуроксана (БТФ).

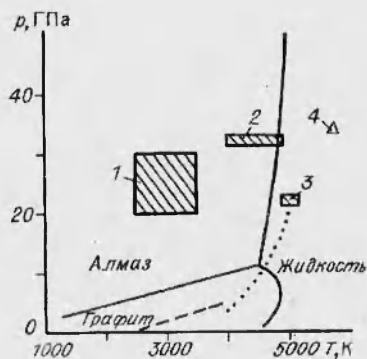
Одним из методов повышения температуры среды в зоне синтеза может быть использование мощных насыпных ВВ с органическими наполнителями малой плотности [12]. В этом случае повышение температуры в углеродсодержащей добавке достигается тем, что при ударном сжатии двухкомпонентной смеси тепловая энергия тем больше аккумулируется в легкой составляющей, чем меньше ее плотность. Дополнительно увеличить T в этом методе можно предварительным нагревом взрывчатой смеси, уменьшив тем самым плотность добавки относительно нормальной.

На рис. 2, 2 приведена полученная методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей кривая распределения по размерам частиц УДА, синтезированного при детонации смеси октогена с бензолом, предварительно нагретой до 440 К при $p \sim 10$ атм. Начальная плотность бензола соответственно понижалась с 0,88 до 0,7 г/см³. При этом температура ударно-сжатого бензола, рассчитанная по методу [13] в предположении, что бензол в порах сжимается ударно до давления инициирующей УВ, составляет ~ 6000 К, тогда как для бензола нормальной начальной плотности 4000 К. На рис. 2 видны две группы частиц со средним размером ~ 5 и ~ 15 нм, очевидно образовавшиеся в микрообъемах с разной температурой.

Другой метод повышения температуры детонации заключается в применении высокотемпературных добавок в ВВ (рис. 2, 3). В

Рис. 1. Фазовая диаграмма углерода [5, 6] и параметры детонации некоторых ВВ.

1 — смеси на основе тротила и гексогена или октогена [7]; 2 — БТФ [7]; 3 — Алех 20 [7]; 4 — БТФ [15]; - - - - - линия графитизации; — изоэнтропа разгрузки [7].



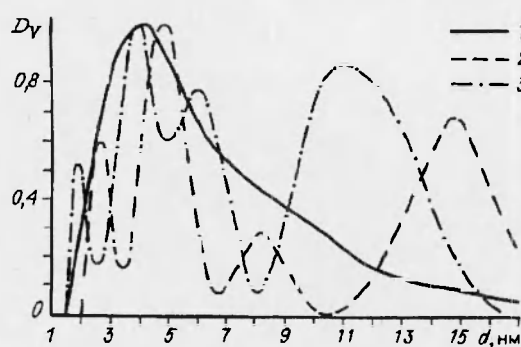


Рис. 2. Распределение по размерам частиц УДА, синтезированных при детонации (d — размер частиц, D_v — массовая доля частиц данного размера).

1 — тротил/гексоген; 2 — октоген с бензолом; 3 — тротил/октоген/Al 40/55/5.

смеси тротил/октоген/алюминий 40/55/5 полное окисление алюминия повышает среднюю температуру детонации на ~ 300 К [7]. Однако несмотря на относительно не-

большое ожидаемое в этом случае повышение средней температуры детонации по сравнению со сплавами тротил/октоген, вид распределения частиц по размерам заметно изменился. Как и при детонации октогена с бензолом пониженной плотности, очевидно, из-за более высокой температуры у горячих алюминиевых частиц появилась группа алмазных частиц увеличенного размера (~ 11 нм). Уменьшение по сравнению с контрольным УДА ширины дифракционного пика 111 алмаза показывает в обоих случаях рост среднего размера частиц в 2—2,5 раза. На полученных методами просвечивающей электронной микроскопии изображениях этих образцов (микроскоп JEM-4000 EX, $\times 5 \cdot 10^5$) обнаружены монокристаллические алмазные частицы размером до 30 нм без дефектов или с дефектами кристаллической решетки типа двойникования.

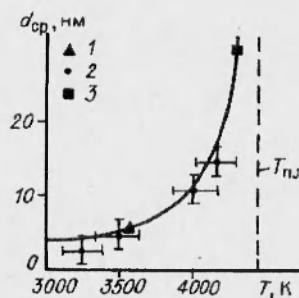
Эти результаты качественно можно объяснить следующим образом. Если в процессе роста алмазные частицы находятся в твердом состоянии, то близость температуры среды к температуре плавления алмаза может сильно влиять на размеры, до которых они могут сливаться с объединением кристаллических решеток. Действительно, энергия, выделяющаяся при слиянии частиц за счет уменьшения их свободной поверхности, приблизительно пропорциональна площади поверхности, т.е. $\Delta E \sim d^2$ (d — размер частиц), а энергия, необходимая для нагрева до температуры плавления $T_{пл}$, $\Delta E \sim (T_{пл} - T)d^3$. Если считать, что для слияния частицы должны плавиться, то $d \sim 1/(T_{пл} - T)$. Критерий объединения может быть более мягким, если не считать, что для слияния должен плавиться весь объем частиц. Однако ограничение на такую зависимость $d(T)$ накладывает необходимость преодоления энергетического барьера. Факторами, способствующими этому преодолению и началу перестройки кристаллических решеток, могут быть, в частности, флуктуации тепловой и кинетической энергии частиц и резонансные эффекты, возникающие при их столкновениях [8].

Ограничение на максимальный размер получаемых частиц алмаза накладывает и продолжительность синтеза. Согласно расчетам по формулам [3], в продуктах взрыва время роста частиц до $d = 5$ нм составляет $\sim 10^{-9}$ с, что согласуется и с оценкой [10]. Характерное время существования высоких давлений и температур в ДВ — единицы микросекунд, что определяет максимально возможный размер получаемого известным методом алмаза $\sim 0,1$ мкм.

На рис. 3 вместе с экспериментальными данными [1, 4] показана полученная выше упрощенная качественная зависимость $d_{cp}(T)$. При этом коэффициент пропорциональности кривой определен по экспериментальной точке, подтверждаемой опытами с ВВ [1] и соответствующей среднему размеру частиц $d_{cp} \approx 5,5$ нм. Наиболее точно кривая описывает экспериментальные точки, если принять в детонационной волне для алмаза $T_{пл} = 4450$ К.

Полученные результаты (см. рис. 1—3) позволяют сделать вывод, что в проведенных экспериментах температура ударно-сжатого бензола в процессе синтеза понижалась, по-видимому, из-за частичного перемешивания с про-

Рис. 3. Зависимость среднего размера алмазных частиц от температуры синтеза.
1 — [1]; 2 — [4]; 3 — БТФ.



дуктами детонации и теплопередачи до эффективных значений 4000—4300 К.

Результаты настоящей работы и фазовая диаграмма углерода (см. рис. 1) показывают, что в проведенных экспериментах основная масса алмазных частиц растет в твердой фазе. Можно предположить, что дальнейшее увеличение размеров частиц может быть получено при повышении температуры синтеза до плавления углерода и неограниченной жидкокапельной коалесценции углеродных частиц. В [14] обсуждается возможность синтеза алмаза через жидкую фазу углерода, но отмечается, что без дополнительного неадиабатического охлаждения углерод затвердеть может в неалмазной фазе, так как изоэнтропа разгрузки продуктов взрыва может миновать область стабильности алмазной фазы (см. рис. 1). Не исключена также графитизация алмазных частиц, если они все же образовались, из-за более высоких остаточных температур.

Проведены эксперименты с ВВ, содержащими алюминий в концентрациях, позволяющих попасть в жидкую фазу углерода. Параметры детонации и изоэнтропа разгрузки состава Alex 20 (гексоген/тротил/алюминий/флегматизатор 44/32,2/19,8/4) взяты из [7] и приведены на рис. 1. Видно, что углерод, выделяющийся при детонации такого состава, должен попадать в жидкую фазу. Анализ конденсированного углерода, полученного в экспериментах с ВВ, близкими по составу к Alex 20, показал, что в нем практически отсутствует алмазная фаза.

Полученные результаты и сравнение рис. 1 и 3 позволяют предположить, что синтезированный в [11] алмаз $d_{cp} = 31$ нм соответствует температуре детонации БТФ ~ 4300 К. Такая температура согласуется, например с расчетом по методу ВКВ [7]. Заштрихованная область на рис. 1 показывает разброс параметров детонации БТФ максимальной плотности, рассчитанных в [7] по разным теоретическим моделям. В [15] приведена существенно более высокая расчетная температура детонации БТФ.

Полученные в [11] относительно крупные, но пористые частицы, возможно, представляют собой оплавленные в расширяющихся продуктах взрыва конгломераты, состоящие из более мелких алмазных частиц.

В заключение необходимо отметить, что в настоящей работе использован единый источник данных по температурам детонации ВВ [7]. Это делает более корректным сравнение результатов, полученных для разных ВВ, и анализ их зависимости от температуры.

Таким образом, в работе подтверждена возможность увеличения размеров частиц детонационного алмаза повышением температуры синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Титов В.М., Анисичкин В.Ф., Мальков И.Ю. Исследование процесса синтеза ультрадисперсного алмаза в детонационных волнах // ФГВ. — 1989. — № 3. — С. 117—126.
2. Анисичкин В.Ф., Мальков И.Ю., Титов В.М. Синтез алмаза при динамическом нагружении органических веществ // Докл. АН СССР. — 1988. — Т. 303, № 3. — С. 625—627.
3. Эйнштейн А., Смолуховский М. Брауновское движение (сборник статей) // ОНТИ — главная редакция общетехнической литературы, 1936.
4. Саввакин Г.И. О возможности кристаллизации алмаза из газовой фазы при высокотемпературном ударном сжатии // Алмазы и сверхтвердые материалы. — М., 1981. — Вып. 4.
5. Van Thiel M., Ree F.H., and Grover R. Three phase carbon EOS model with electronic excitation // Shock waves in condensed matter 1987. Elsevier Science Publishers B.V., 1988.
6. Sekine T. Shock recovery experiment of carbon // Shock Wave and High-Strain-Rate Phenomena in Materials. M.A. Meyers, L.E. Murr, K.P. Staudhammer (editors). Marcel Dekker, Inc. 1992.
7. Tanaka K. Detonation properties of condensed explosives computed using the Kihara — Hikita — Tanaka equation of state // National Chemical Laboratory for Industry, Tsukuba Research Center Yatabe, Japan, 1983.

8. Анисичкин В.Ф. Явление резонансной твердофазной коалесценции малых частиц алмаза в продуктах взрыва // Химическая физика. — 1993. — 12, № 5. — С. 605—608.
9. Ершов А.П., Куперштох А.Л. Экзотермическая коагуляция малых кластеров во фронте детонационной волны // Письма в ЖТФ. — 1993. — 19, вып. 3. — С. 76—80.
10. Лин Э.Э. Агрегация кристаллических кластеров во фронте ударных волн в конденсированных веществах // Химическая физика. — 1993. — 12, № 3. — С. 299—301.
11. Мальков И.Ю., Филатов Л.И., Титов В.М., Литвинов Б.В., Чувилин А.Л., Тесленко Т.С. Образование алмаза из жидкой фазы углерода // ФГВ. — 1993. — 29, № 4.
12. Титов В.М., Анисичкин В.Ф. Разработка технологии получения ультрадисперсного алмаза динамическим методом // Отчет института гидродинамики. Деп. ВНИИЦ № 02.90.0 015341, 1989.
13. Долгушин Д.С., Анисичкин В.Ф. Расчет температуры за фронтом ударной волны в конденсированных средах методами теории термодинамического подобия // ФГВ. — 1992. — 28, № 6. — С. 80—84.
14. Анисичкин В.Ф. Разработка физических основ технологии компактирования ультрадисперсного алмаза // Отчет института гидродинамики. Деп. ВНИИЦ № 02.9.20 0 04495, 1991.
15. Кондриков Б.Н., Сумин А.И. Уравнение состояния газов при высоком давлении // ФГВ. — 1987. — 23, № 1. — С. 114—122.

г. Бийск,
НТС НПО «Алтай»

Поступила в редакцию
5/VII 1993,
после доработки — 21/VI 1994

УДК 536.46

Ю.А. Гостинцев, Ю.В. Гамера

ОБРАЗОВАНИЕ ОКИСЛОВ АЗОТА ЗА ФРОНТОМ УВ ПРИ ВЗРЫВАХ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ИСКРОВЫХ РАЗРЯДАХ В АТМОСФЕРЕ

На основе кинетической схемы Я.Б. Зельдовича, описывающей окисление азота в нагретом воздухе, построена обобщенная аналитическая теория генерации и закалки термических NO_x . Найдены количественные закономерности для определения наработки окислов азота в интенсивных ударных волнах различной симметрии, оценен выход термических NO_x в сферических УВ от мощных воздушных взрывов. С использованием моделирования охлаждения воздуха за УВ, вызванной линейным искровым разрядом, законами мгновенного цилиндрического взрыва, впервые построена картина образования NO_x при естественном грозовом разряде в атмосфере.

Окись и двуокись азота (общий термин — окислы азота NO_x) играют чрезвычайную роль в химии атмосферы. В тропосфере они являются одним из основных компонентов, инициирующих образование фотохимического смога. В стратосфере наряду с соединениями хлора и водорода NO_x выступают в роли регулятора содержания O_3 в озоновом слое Земли. Как правило, быстрые реакции окиси и двуокиси с другими малыми примесями приводят к установлению квазиравновесия между NO и NO_2 в воздухе, что делает несущественным в какой первоначальной форме окислы попадают в атмосферу, а значит, в контексте данной статьи, понятия NO , NO_2 и NO_x эквивалентны.

Горение и взрыв — важные источники генерации окислов азота. В зависимости от механизма образования NO_x подразделяют на термические, топливные и «быстрые». Ниже на базе кинетической схемы Я.Б. Зельдовича построена обобщенная аналитическая теория генерации и закалки термических NO_x в остывающем воздухе. Найдены количественные закономерности для определения наработки окислов азота в интенсивных ударных волнах (УВ) различной симметрии, оценен выход термических NO_x в сферических УВ от мощных воздушных взрывов. С использованием моделирования УВ, вызванной линейным искровым разрядом, законом мгновен-

© Ю.А. Гостинцев, Ю.В. Гамера, 1995.