

Рис. 1. Осциллограмма освещенности фотоприемника (1) и давления (2) в УВ (ρ -слой через $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ с от фронта УВ; скорость УВ 1320 м/с).

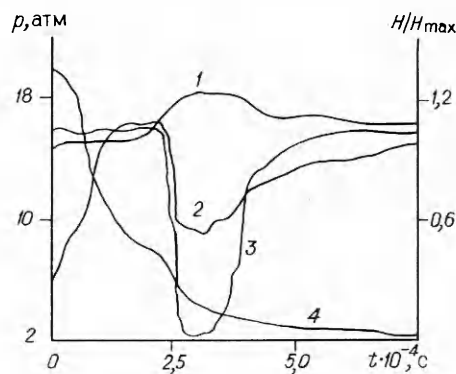


Рис. 2. Временная развертка освещенности и давления.
1 — светофильтр ИКС-3; 2 — собственное излучение; 3 — светофильтр УФС-2; 4 — давление.

при прохождении через линию визирования зоны повышенной концентрации гетерогенных включений, что и было зарегистрировано в экспериментах (рис. 2).

На рис. 2 приведено также собственное излучение двухфазной смеси при прохождении через линию зондирования (без подсветки), откуда следует, что в некоторый момент времени через данную контролируемую зону проходит слой повышенной плотности, но с меньшей температурой среды. Действительно, согласно [1—3], частицы в ρ -слое имеют температуру, в 4—5 раз меньшую, чем у газа. Во всех экспериментах наряду с прямым подтверждением образования ρ -слоя по освещенности фотоприемника присутствовала «полочка» давления в этой области вследствие поршневого эффекта, что также косвенно подтверждает существование зоны повышенной концентрации частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Korobeinikov V. P., Men'shov I. S. // VIII Intern. Coll. on Gas Dynamics of Explosion and Reactive Systems.— Minsk, 1984.
2. Меньшов И. С. Докл. АН СССР, 1982, 267, 4, 808.
3. Киселев С. П. Дис. ... канд. физ.-мат. наук.— Новосибирск, 1986.
4. Левин В. А., Туник Ю. В. ФГВ, 1987, 23, 1, 3.

Поступила в редакцию 1/IX 1987,
после доработки — 18/V 1988

УДК 534.222.2 : 553.81

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО АЛМАЗА В ДЕТОНАЦИОННЫХ ВОЛНАХ

В. М. Титов, В. Ф. Анисичкин, И. Ю. Мальков
(Новосибирск)

Вопрос о возможном образовании алмазных частиц при взрыве конденсированных ВВ активно обсуждается в мировой литературе последние несколько лет (например, [1—3]). Очевидно, интерес здесь представляют ВВ, разлагающиеся с выделением свободного углерода.

Поиск экспериментального решения задачи шел в разных странах параллельно с этим обсуждением. Первые успешные эксперименты при взрыве в газовой среде поставлены в СССР в 1982 г., а в 1987 г. было сообщено о создании такого метода синтеза [4]. В июне 1988 г. опубликованы первые данные о реализации этого метода учеными США и ФРГ [5]. В сентябре того же года в работе советских исследователей [6]

изложены основные результаты разработок в течение нескольких лет. Они привели к созданию промышленной технологии синтеза ультрадисперсного алмаза (УДА) с высокой эффективностью: 8—9 % массы исходного ВВ переходит в алмаз. Следует отметить, что в лабораторных странах существуют и другие подходы к задаче сохранения алмаза, возникшего при детонации конденсированных ВВ.

В [5], как и в [4, 6], синтез алмазных частиц при взрыве осуществлен при экспериментах в камерах. Находящийся во взрывной камере инертный газ предохранял возникающие частицы УДА от окисления и графитизации.

Понятие синтез УДА в широком смысле включает несколько составляющих:

- построение физико-химической модели явления;
- оптимизация состава и геометрии зарядов ВВ;
- установление соответствия между массой ВВ, объемом камеры, свойствами газа для сохранения частиц УДА;
- химическая очистка твердого остатка от углерода в неалмазных формах и других примесей;
- определение структуры и свойств УДА;
- другие технологические факторы.

Цель данной работы — исследование основных закономерностей процесса синтеза, нахождение соответствующих термодинамических параметров, построение качественных моделей явлений, определяющих синтез УДА. Рассмотрение ведется на примере тринитротолуола (ТНТ) — широко распространенного ВВ. При его детонации образуется значительное количество свободного углерода, поэтому ТНТ и его сплавы в первую очередь исследованы на предмет осуществления синтеза УДА [5, 6].

Методика эксперимента

Эксперименты проводились во взрывной камере объемом 2 м³, заполненной инертным газом. Заряд ВВ размещался в центре камеры. Иницирование производилось с торца шашкой из флегматизированного гексогена весом 10 г. После каждого опыта исследовались образовавшиеся конденсированные продукты детонации. Для выделения УДА использовались хлорная, азотная и другие кислоты. Помимо неалмазных форм углерода в продуктах могут находиться и другие примеси, в частности отколовшиеся от стенок камеры металлические микрочастицы. Правильность выделения алмаза проверялась химическим и рентгеноструктурным анализом. Разброс при определении массы синтезированного алмаза $M_{\text{УДА}}$ не превышал 5 % для зарядов одного типа. Особенности газодинамических процессов при взрыве в камере рассмотрены в [7].

Впервые получаемый порошок УДА исследован в [8]. В данной работе образцы для электронной микроскопии готовились аналогично [8]. На рис. 1 приведена фотография алмазных частиц, полученных при детонации сплава ТГ 50/50. Порошок УДА состоит из зерен округлой формы 2—20 нм в диаметре. Существуют области, включающие только относительно мелкие или относительно крупные частицы. Исследование порошка показывает также наличие конгломератов частиц неправильной формы размером до нескольких микрон.

Кривые распределения частиц УДА по размерам для нескольких типов зарядов из ТГ 50/50, представленные на рис. 2, получены методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей [9]. Машинная обработка этих данных позволяет также определить средний размер частиц $d_{\text{ср}}$.

Результаты экспериментов со сплавами тротил — гексоген, тротил — октоген приведены в таблице. Цилиндрические заряды имели диаметр 38, высоту 150 мм. В таблице указаны массы заряда ВВ, полученного в опыте конденсированного углерода (КУ) и выделенного алмаза, отно-

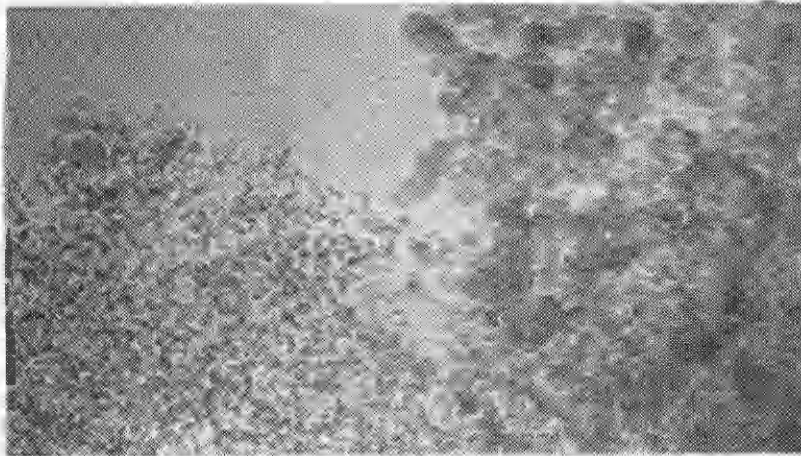


Рис. 1. Порошок ультрадисперсного алмаза.

шения $m_1 = M_{\text{УДА}}/M_{\text{КУ}}$, $m_2 = M_{\text{УДА}}/M_{\text{ВВ}}$ и $m_3 = M_{\text{КУ}}/M_{\text{ВВ}}$ (в %), а также $d_{\text{ср}}$. Естественно, что максимальный абсолютный выход углерода относится к зарядам из ТНТ. Максимальное относительное содержание алмазной фазы в углероде m_1 наблюдается при 40—50 % содержания ТНТ, а максимальный выход по отношению к массе ВВ в целом m_2 имеет место при 70 % ТНТ. Затем он падает с уменьшением количества ТНТ. Для гексогена $m_2 < 1$ %. Данные таблицы показывают высокую эффективность такого метода получения алмаза.

Определение времени и параметров синтеза

Значения давления и температуры для ТНТ в плоскости Чепмена — Жуге принимаются обычно такими: $p_{\text{ч.ж}} = 18 \div 19$ ГПа, $T_{\text{ч.ж}} \approx 3,5 \cdot 10^3$ К (например, [2]). Эти величины соответствуют области существования алмазной фазы на $(p - T)$ -диаграмме углерода [1, 2]. Но данные таблицы показывают, что чистый ТНТ дает минимальное количество УДА по отношению как к конденсированному углероду m_1 , так и ВВ в целом m_2 . Применение более мощных составов приводит к возрастанию доли углерода, перешедшего в алмазную форму. Эти составы имеют более высокие значения $p_{\text{ч.ж}}$ и $T_{\text{ч.ж}}$.

Аналогичные результаты могут быть получены при осуществлении в зарядах ТНТ режима пересжатой детонации (рис. 3). Слой мощного ВВ окружает цилиндр из ТНТ. При подрыве такого заряда возникает маховский детонационный диск. Скачок давления за ним заметно выше, чем в ТНТ при нормальном режиме. Эксперименты показали переход при таком режиме свободного углерода из ТНТ в алмаз около 80—90 % (m_1). Заряд ТНТ дает при этом свободного углерода в целом 16—18 %

Состав	Масса, г			m_1	m_2	m_3	$d_{\text{ср}}$, нм
	ВВ	КУ	УДА				
ТНТ	280	50,8	8	15,7	2,8	18,1	4,9
ТГ							
90/10	288	42,4	11,9	28	4,1	14,7	
70/30	310	38,4	25,7	66,9	8,3	12,4	5,5
60/40	312	29,4	21,3	72,7	6,8	9,4	
50/50	320	29,4	23	78,4	7,2	9,2	5,5
40/60	320	25,3	20,4	80,7	6,4	7,9	
30/70	310	21,7	16,9	78	5,45	7,0	6,0
Тротил — ок-							
тоген							
70/30	298	37,3	24,5	65,7	8,2	12,5	
30/70	315	20,2	11,8	58,4	3,75	6,4	

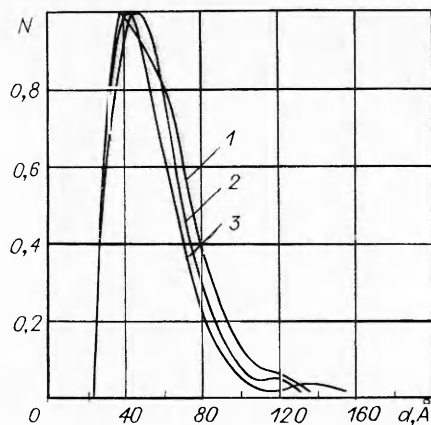


Рис. 2. Распределение частиц УДА по размерам при взрыве зарядов из ТГ 50/50. 1 — шар, $r = 62$ мм, инициирование на поверхности, $d_{ср} = 56,6 \text{ \AA}$; 2 — цилиндр, $r = 13$ мм, инициирование с торца, $d_{ср} = 54,8 \text{ \AA}$; 3 — шар, $r = 43$ мм, инициирование из центра, $d_{ср} = 55,2 \text{ \AA}$.

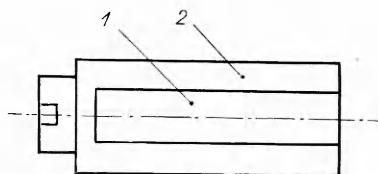


Рис. 3. Составной заряд из ТНТ (1) и сплава октоген — тротил 70/30 (2).

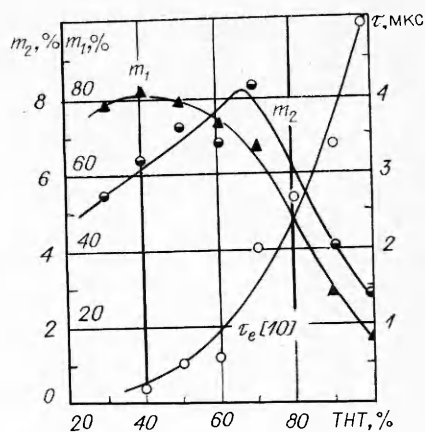


Рис. 4. Количество алмазной фазы и изменение электропроводности за фронтом в зависимости от содержания ТНТ в сплаве тротил — гексоген.

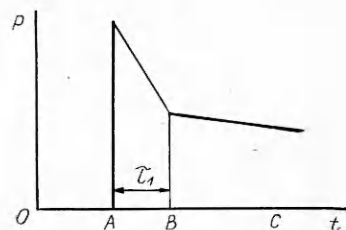


Рис. 5. Структура стационарной детонационной волны.

оценивались в отдельных экспериментах с инертным заполнением центральной части заряда.

Приведенные результаты позволяют сделать предположение: процесс синтеза УДА определяется зоной химической реакции, так как смена режимов детонационного превращения будет прежде всего влиять на параметры во фронте волны.

Процесс конденсации углерода при детонации изучен недостаточно, и прямые экспериментальные данные по его кинетике практически отсутствуют. Работа [10] является некоторым исключением. Она выполнена вскоре после обнаружения синтеза УДА и в ней предпринята попытка связать измеряемые параметры детонационного процесса с возможными фазовыми переходами. Электропроводность продуктов детонации за фронтом сопоставляется в [10] с содержанием ТНТ в сплаве тротил — гексоген. Предполагается, что появление алмазной фазы будет заметно снижать электропроводность.

Метод измерения электропроводности успешно применяется для оценки полноты перехода графит — алмаз при ударно-волновом нагружении [11]. Но он не может дать конкретных результатов в нашем случае — ввиду как более сложной структуры среды, так и ее переменного начального состава из-за изменения доли ТНТ.

Относительные оценки скорости изменения электропроводности представляют бóльший интерес. В [10] приводятся значения времени τ_e , за которое максимальная электропроводность во фронте уменьшится в e раз (рис. 4). Разрешение по времени в [10] составляет $0,07$ мкс и достаточно для оценок. Появление значительного количества алмазной фазы в углероде (кривая m_1) коррелирует с резким падением величины τ_e . В [10] предполагается причинная связь этих фактов, так как замена углерода

на алмаз в продуктах детонации должна менять характер проводимости. Время τ_e для максимума выхода УДА имеет величину несколько десятых микросекунды (см. рис. 4), что сопоставимо с длительностью химической реакции (химпика) в ДВ для сплавов ТГ [12]. Отмеченное соответствие находится в согласии с предположением об образовании УДА во фронте волны за время химической реакции.

Гипотеза о синтезе УДА преимущественно в химпике подтверждается и при исследовании распределения частиц УДА в зависимости от размеров заряда. Как известно, структура стационарной ДВ включает в себя зону химпика длительностью τ_1 и продолжающийся за состоянием Чепмена — Жуге спад давления — волну Тейлора (рис. 5). Эта зона ВС на рис. 5 определяется также и геометрией заряда. Исследование распределения частиц УДА для зарядов различных форм и размеров (см. рис. 2) показывает неизменность кривых распределения и средних размеров частиц, что возможно только тогда, когда процесс синтеза проходит в основном в зоне химической реакции, структура которой для стационарной ДВ неизменна для данного состава ВВ.

Таким образом, три независимые оценки для времени синтеза дают одинаковый вывод: частицы УДА образуются непосредственно во фронте ДВ за время $\tau \leq \tau_1$. Это определяет и уровень давлений при синтезе. Данные таблицы для ТНТ показывают, что синтез идет и при $p \approx p_{ч.ж}$ (ТНТ) = 18 ÷ 19 ГПа, $T \approx 3,5 \cdot 10^3$ К, но неэффективно ($m_1 = 15,7\%$). Для сплавов, близких к ТГ 50/50, где свободный углерод в основном весь переходит в алмазную фазу (см. таблицу, рис. 4), $p \geq 25 \div 30$ ГПа.

Сказанное относится к образованию отдельных частиц УДА. Возникновение конгломератов неправильной формы с размером до 1 мкм может происходить и в волне Тейлора путем агрегативной коагуляции возникших частиц. При достижении размеров частиц $d \approx 50 \text{ \AA}$ за $\tau \leq 0,5 \cdot 10^{-6}$ с средняя скорость увеличения радиуса частицы составит 5 мм/с, что на 3 порядка выше линейной скорости роста граней кристалла алмаза в статических условиях (0,11—0,15 мм/мин [13]).

О смешении продуктов детонации в зоне химической реакции

Выше показано, что УДА образуется непосредственно в зоне химической реакции детонационной волны, поэтому вопрос о степени смешения продуктов частичного разложения различных компонентов гетерогенных ВВ имеет значение для понимания процесса зарождения и роста частиц алмазной фазы. Более конкретно вопрос можно сформулировать следующим образом. Возможно ли объединение зародышей (кластеров) алмазной фазы (или углерода), возникших при разложении соседних микрообъемов различных компонентов сплава тротил — гексоген? Укажем, что в опытах частицы гексогена со средним размером 50 мкм находились в смеси с литым ТНТ.

Кинетика образования кластеров конденсированного углерода при детонации исследовалась в [14] без учета фактора времени. Целью работы [14] было определение диффузионных ограничений при образовании кластеров для учета в расчетных моделях детонационных процессов.

Для оценки толщины диффузионного слоя воспользуемся соотношением

$$\delta \sim \sqrt{2D\tau}, \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии; $\tau = \tau_1$ — длительность зоны химической реакции. Выберем за начальный размер диффундирующих частиц величину порядка нескольких атомных размеров — 1 нм (10 \AA). Запишем соотношение Эйнштейна:

$$D = kT/3\pi\eta d. \quad (2)$$

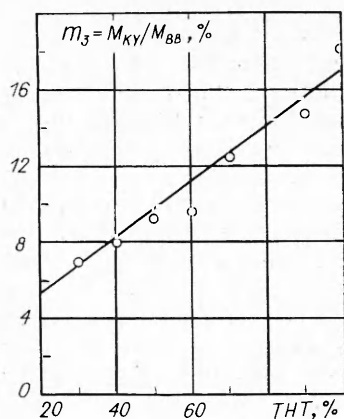


Рис. 6. Выход конденсированной фазы углерода в зависимости от содержания ТНТ в сплаве тротил — октоген.

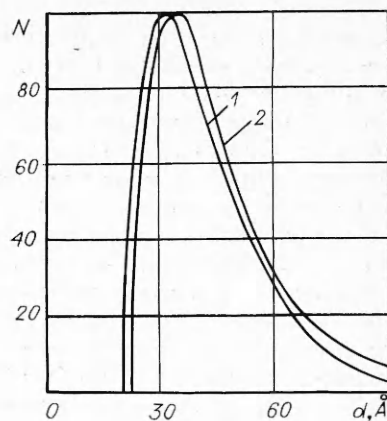


Рис. 7. Распределение частиц УДА по размерам для идентичных зарядов из ТНТ (1) и ТГ 50/50 (2).

Здесь k — постоянная Больцмана; η — вязкость среды; d — диаметр частиц. Из статистической теории необратимых процессов имеем [15]

$$\eta = 5/4 \cdot (\pi m k T)^{1/2} \cdot 1/J$$

(J — средневзвешенное значение дифференциального сечения столкновения).

Примем, что частицы имеют форму шаров, тогда

$$\eta = \frac{5}{16} \frac{(\pi m k T)^{1/2}}{\pi d^2} \quad (3)$$

Используя (1) — (3) и полагая $d \approx 1$ нм, $T \approx 3 \cdot 10^3$ К, $\tau_1 \approx 0,5$ мкс, получим $\delta \sim 0,6$ мкм. Эта величина на 2 порядка меньше размера зерна ВВ. Она не изменится существенно при изменении величины d в несколько раз. Полученная оценка хорошо согласуется с найденной экспериментально методом меченых атомов величиной δ для аматола смеси ТНТ/ $^{15}\text{NH}_4$ $^{15}\text{NO}_3$ (80/20) [16].

Таким образом, малая толщина эффективного диффузионного слоя по сравнению с обычным размером зерна смесового ВВ позволяет предположить, что при разложении смеси тротил — гексоген имеет место лишь незначительное перемешивание за время химической реакции τ_1 . Образование частиц конденсированного углерода (и алмазной фазы) при распаде молекул тротила и гексогена идет независимо, без массообмена.

Данные по выходу конденсированной фазы углерода (алмазной и неалмазной форм) в зависимости от состава ВВ, приведенные в таблице (m_3), можно с хорошей точностью описать единой зависимостью, предположив, что ТНТ дает около 17 % от своей массы в виде конденсированного углерода, а гексоген — 2,5 %:

$$m_3 = 0,17a + 0,025(1 - a), \quad (4)$$

где a — доля ТНТ в ВВ. Прямая линия, определяемая (4), показана на рис. 6. Отмечается хорошее соответствие расчета и эксперимента. Эти данные согласуются с результатами ряда работ по конечному составу продуктов детонации тротила и гексогена в отдельности [17].

Следовательно, смесовое ВВ типа сплава тротил — гексоген в зоне химической реакции представляет собой неоднородную структуру с различными параметрами в микрообъемах различных компонентов, размер таких микрообъемов ~ 50 мкм, а время распространения возмущений по «ячейке» $\tau_0 \sim 10$ нс. Релаксация (выравнивание) параметров в объеме в целом будет связана с этим характерным временем τ_0 .

Гетерогенностью ВВ и малой величиной диффузионного слоя можно объяснить относительно слабое влияние изменения доли ТНТ в сплавах типа ТГ на ширину зоны химической реакции [12]. Увеличение количества гексогена приводит к повышению давления и ускорению разложения тротила, но в целом эта компонента является лимитирующим фактором для скорости химической реакции. Отметим, что модели с разными температурами в зоне химической реакции для различных компонентов рассматривались в [18] для анализа переходных процессов при ударном инициировании смесевых ВВ.

Как уже указывалось, выход алмазной фазы при детонации гексогена крайне незначителен ($m_2 < 1\%$). Выше показано, что оправдывается предположение об отсутствии смещения продуктов детонации в зоне химической реакции. Таким образом, алмазная фаза при детонации смеси тротил — гексоген возникает в основном из атомов углерода, входящих в молекулу ТНТ. Химическое разложение гексогена обеспечивает прежде всего повышение давления в зоне реакции.

Кинетика зарождения и роста частиц УДА

В работах [1—3] давление и температура в плоскости Чепмена — Жуге сопоставляются с равновесной фазовой диаграммой углерода. Если эти величины определяют состояние выше линии равновесия графит — алмаз, то предполагается, что свободный углерод будет конденсироваться в алмазной фазе. Вместе с тем очевидно, что для правильного предсказания появления частиц УДА в детонационной волне необходимо учитывать кинетику их зарождения и роста. Ряд особенностей может быть также связан и с ультрадисперсностью получаемой фазы. Свойства малых частиц с размерами в десятки ангстрем могут существенно отличаться от свойств макрокристаллов, модели которых обычно используются при рассмотрении фазовых диаграмм и фазовых превращений [19].

Поэтому подходы, основанные на анализе равновесных состояний, не могут объяснить, например, экспериментальную зависимость m_1 от мощности и состава заряда или сохраняющийся при этом почти неизменным средний размер частиц УДА (см. таблицу). Последний факт иллюстрируется рис. 7. Качественное объяснение указанных особенностей можно дать на основе теории образования зародышей новой фазы [20, 21]. Выражение для критического размера зародыша новой фазы дается уравнением Томсона

$$r_c = 2\Omega\alpha/\Delta\mu, \quad (5)$$

где Ω — удельный объем атома углерода; α — поверхностное натяжение; $\Delta\mu$ — изменение химического потенциала при образовании зародыша.

Алмазная фаза — устойчивая фаза углерода при высоком давлении, поэтому с увеличением p и T величина r_c будет уменьшаться, а число зародышей, согласно теории флуктуаций [21], возрастать. Соответственно при нормальной детонации ТНТ критический размер зародыша выше, а число их меньше, чем при детонации смеси ТГ 50/50, что приводит к снижению скорости роста массы алмазной фазы в первом случае по сравнению со вторым. Это качественно объясняет тот факт, что при незначительном отличии кривых распределения (см. рис. 7) и средних размеров частиц УДА для ТНТ и ТГ 50/50 выход алмазной фазы при разложении ТНТ почти в 5 раз меньше (см. таблицу).

Дальнейший рост образовавшегося зародыша определяется конкретными условиями задачи. Существуют два крайних механизма роста малых частиц: за счет присоединения одиночных атомов и путем коалесценции (слияния) уже имеющихся кластеров [19]. Для второго из них в работе [22], где изучалось распределение ультрадисперсных частиц металлов по размерам, предложена простая статистическая модель, в которой считается, что частицы ведут себя подобно жидким каплям (жид-

кокапельная коалесценция). В итоге получена зависимость, определяющая логарифмически нормальное распределение:

$$f(x) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \ln \sigma} \exp \left[-\frac{(\ln x - \ln \bar{x})^2}{2 \ln^2 \sigma} \right], \quad (6)$$

где \bar{x} — средневзвешенный диаметр; σ — стандартное отклонение; $\ln \bar{x} = \frac{\sum_i n_i \ln x_i}{\sum_i n_i}$; $\ln \sigma = \left[\frac{\sum_i n_i (\ln x_i - \ln \bar{x})^2}{\sum_i n_i} \right]^{1/2}$. Данное распределение характеризуется крутым передним фронтом и длинным спадом в сторону частиц больших размеров.

Напротив, если частицы растут за счет диффузии и последующего присоединения отдельных атомов, то распределение имеет пологий передний и крутой задний фронт (например, [23]). Таким образом, вид кривой распределения позволяет судить о доминирующем механизме роста частиц [19].

Логарифмически нормальный вид кривых распределения, полученных в работе, позволяет предположить, что рост частиц УДА во фронте детонации происходит путем коалесценции алмазных кластеров, а не за счет диффузии отдельных атомов углерода. Кроме термодинамических условий на синтез УДА могут оказывать влияние специфические особенности ударно-волнового сжатия, способствующие разрыву химических связей в молекуле. Зародыши алмазной фазы из нескольких атомов углерода могут возникнуть при этом непосредственно за фронтом инициирующей ударной волны, когда химические реакции практически не начались, тогда определяющее значение будут иметь особенности строения молекул исходного углеродсодержащего вещества.

По мнению авторов работ [24—26], деструкция молекул ароматических веществ начинается при ударном нагружении термически стойкого бензольного цикла (по связи С—С), а не по связи С—Н, как при обычном термическом пиролизе. Этот вывод обосновывается особенностями строения соединений ароматического ряда [24], совпадением порога инициирования жидкого ТНТ с величиной давления при первом изломе на ударной адиабате бензола [25] и начале распада нитробензола [26].

Сравнение энергии УВ с суммарной энергией связей в молекуле тринитротолуола показывает, что ее недостаточно для полного разрыва всех связей. Поэтому можно предположить возникновение зародышей алмазной фазы из групп атомов углерода бензольного кольца непосредственно за фронтом УВ. По-видимому, это относится прежде всего к группе из трех атомов углерода, связанных друг с другом, но не связанных с атомами водорода.

Для более полного понимания процесса детонационного синтеза большое значение имеет поиск новых, прямых методов исследования. Одним из них, на наш взгляд, является метод «меченых» атомов, который лишь однажды (судя по литературе) применялся для исследования процессов детонации [16]. Здесь изложены первые результаты применения этого метода для изучения процесса образования алмазной фазы углерода в детонационной волне [27].

Эксперимент выполнен на смеси ТГ 40/60. В 58 % молекул ТНТ атом ^{12}C в метильной группе замещен на атом ^{13}C , масса заряда — 35 г. Содержание изотопной метки во всем заряде, включая бустер, 5,4 % (отношение $^{13}\text{C}/\text{C}$). Для исходных веществ и продуктов детонации $^{13}\text{C}/\text{C}$, %: ТНТ — 9,3, гексоген — 1,1, ТГ 40/60 — 6,0, конденсированный углерод — 5,9, алмазная фаза — 6,8, неалмазные формы углерода — 4,1, СО — 4,2, СО₂ — 4,6, СН₄ — 3,9, С₂Н₄ — 6,8. Сравнительный баланс метки до и после подрыва отсутствует, что объясняется условиями проведения эксперимента. Полученные данные позволяют сделать вывод о полноте превращения свободного углерода, возникшего при разложении ТНТ, в алмаз примерно на уровне 80 %. Это соответствует всем результатам по макрокинетике процесса синтеза УДА, приведенным выше.

Заключение

В работе на примере тринитротолуола и его сплавов с гексогеном исследованы основные закономерности, определяющие синтез ультрадисперсного алмаза в детонационной волне. Все рассмотрение велось на основе стационарной ДВ, распространяющейся по заряду ВВ. Специальное исследование показало, что наличие в заряде заметного участка переходного режима снижает выход УДА.

Одним из основных результатов работы является вывод о завершении в основном процесса синтеза УДА в зоне химической реакции. Имеющиеся сегодня экспериментальные данные согласуются с этим утверждением. Это сразу определяет время синтеза для исследуемых ВВ: 0,5 мкс. Столь малые времена ставят под сомнение прямое использование данных о равновесной диаграмме фазового состояния углерода ($p-T$ -диаграмма) для прогнозирования результатов синтеза. Пример с детонацией чистого ТНТ подтверждает эти сомнения и указывает на необходимость привлечения кинетических закономерностей.

В работе не затрагивался вопрос о возможном переходе освобождающегося углерода в жидкую фазу в силу его слабой изученности, хотя он имеет большое значение для понимания процесса конденсации алмазной фазы. Точно так же здесь не представлялась изоэнтропа разгрузки продуктов детонации на стационарной $p-T$ -диаграмме углерода. Помимо необходимости учета кинетики процесса, здесь добавляется и фактор ультрадисперсности возникших частиц алмаза. Эта тема, связанная с задачей сохранения частиц УДА, требует отдельного исследования.

Другие ВВ и особенно инертные углеродсодержащие добавки к ВВ, выбор которых значительно больше, позволяют более детально исследовать влияние структурных факторов на процесс синтеза УДА. В частности, ряд заключений, сделанных в настоящей работе, подтверждается экспериментами с инертными добавками, которые также дали заметный выход УДА.

После установления факта возникновения и сохранения алмазной фазы в ДВ уже появились публикации, в которых некоторые особенности, наблюдавшиеся и ранее при детонации конденсированных ВВ, пытаются объяснить возможностью возникновения алмазной фазы (например, [28]). В этой связи целесообразно отметить возможную роль частиц УДА как своеобразной «алмазной метки», связанной с начальным участком детонационного превращения.

Авторы считают приятным долгом поблагодарить Дж. Джонсона — сотрудника Лос-Аламосской национальной лаборатории США — за информацию о работах [5, 14], В. Ю. Коломийчука — сотрудника Института катализа Сибирского отделения АН СССР — за получение и обработку кривых распределения частиц УДА по размерам. Авторы признательны своим коллегам С. М. Караханову и С. А. Бордзиловскому за обсуждение результатов, А. С. Старостиной за помощь в подготовке и проведении экспериментов и Л. В. Хоревой за подготовку рукописи к публикации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Губин С. А., Одинцов В. В., Пепекин В. И. Хим. физика, 1984, 3, 1, 754.
2. Baute J., Chirat B. // Eighth Symp. (Intern.) on Detonation. Proceedings, 1985.
3. Van Thiel M., Ree F. H. UCRL-Preprint 95839, Livermore, USA, 1986.
4. Редакционная статья. ФГВ, 1987, 24, 5, 3.
5. Greiner N. Roy, Phillips D. S., Johnson J. D. et al. Nature, 1988, 333, 6172, 440.
6. Лямкин А. И., Петров Е. А., Ершов А. П. и др. Докл. АН СССР, 1988, 302, 3, 611.
7. Ершов А. П., Куперштох А. Л. ФГВ, 1986, 22, 3, 118.
8. Ставер А. М., Губарева Н. В., Лямкин А. И. и др. ФГВ, 1984, 20, 5, 100.
9. Вайнштейн Б. К. Современная кристаллография. — М.: Наука, 1979. — Т. 1.
10. Ставер А. М., Ершов А. П., Лямкин А. И. ФГВ, 1984, 20, 3, 79.
11. Жугин Ю. Н., Крупников К. К., Овечкин Н. А. Хим. физика, 1987, 6, 10, 1447.
12. Щедов К. К. ФГВ, 1987, 23, 4, 84.

13. Новиков Н. В. // Высокие давления в науке и технике: Тез. докл. XI Междунар. конф. AIRAPT.— Киев, 1987.
14. Shaw M. S., Johnson J. D. J. Appl. Phys., 1987, 62, 5, 2080.
15. Eisenshitz R. Statistical Theory of Irreversible Processes.— London, 1958. Рус. пер.: Айзеншиц Р. Статистическая теория необратимых процессов.— М.: ИЛ, 1963.
16. Guire R. Mc., Ornellas D., Akst I. Symp. N. D. P.— Paris, 1978. Рус. пер.: Макгайр Р., Орнеллас Д., Акст М. // Детонация и взрывчатые вещества.— М.: Мир, 1981.
17. Баум Ф. А., Орленко Л. П., Станюкович К. П. и др. Физика взрыва.— М.: Наука, 1975.
18. Бордзиловский С. А., Лобанов В. Ф., Караханов С. М. ФГВ, 1983, 19, 4, 136.
19. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы.— М.: Наука, 1986.
20. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы.— М.: Наука, 1986.
21. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Статистическая физика.— М.: Наука, 1984.
22. Grandvist C. G., Vuhman R. A. J. Appl. Phys., 1976, 47, 2200.
23. Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика.— М.: Наука, 1979.
24. Бабарз Л. В., Дремин А. Н., Першин С. В. и др. ФГВ, 1969, 5, 4, 528.
25. Якушева О. Б., Якушев В. В., Дремин А. Н. ЖФХ, 1977, 51, 7, 1657.
26. Якушев В. В., Дремин А. Н., Набатов С. С. и др. ФГВ, 1979, 15, 2, 132.
27. Анисичкин В. Ф., Дерендяев Б. Г., Коптюг В. А. и др. ФГВ, 1988, 24, 3, 121.
28. Першин С. В. // IV Всесоюз. совещ. по детонации: Докл.— Черноголовка, 1988.

Поступила в редакцию 21/XII 1988

УДК 548.3 : 539.26 : 666.233

О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ АЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

*А. В. Курдюмов, О. Н. Бреусов, В. Н. Дробышев,
В. А. Мельникова, В. Ф. Тацкий*

(Черноголовка)

Структура алмазов, образующихся при высокотемпературном сжатии графита, исследовалась в работах [1—6]. Основной структурой составляющей ультрадисперсных алмазов, исследованных в [1], являются плоские образования, сформированные из округлых зерен с размерами от 3 до 20 нм; зерна, в свою очередь, состоят из блоков с размерами 2—3 нм. Вторая особенность алмазов [1] — отсутствие в них лонсдейлита. Обе особенности связаны с исключительно высокими температурами сжатия, в условиях которых образуется стабильная фаза высокого давления — алмаз. Авторы [2], оценившие температуру динамического сжатия в 3000—3400 К, также отмечают высокую дисперсность зерен (3—12 нм); судя по результатам работы [2], лонсдейлит в ультрадисперсных алмазах не обнаружен. Вместе с тем в [3, 4] зафиксировано присутствие в алмазе, синтезированном детонационным способом из графита, до 10 % лонсдейлита, что вызвано, по-видимому, более низкими температурами пре-вращающихся частиц.

Данная работа посвящена комплексному структурному исследованию алмазных порошков, образующихся при детонационном сжатии графита и сажи и содержащих различное количество лонсдейлита. Алмазные порошки синтезировались по способу, описанному в [3], и, по данным рентгенофазового анализа, не содержали графита. Массовое содержание примесей, улетающих при нагревании в вакууме до 1000 °С, не превышало 2—4 %; содержание несгораемого остатка, основную часть которого представлял стеклообразный диоксид кремния, — 0,1 %. Удельная поверхность детонационного алмаза, полученного из графита, составляла 20—25 м²/г, из сажи — 35 м²/г. Во всех исследованных образцах содержание алмаза, который мог бы образоваться из химически связанного углерода, по-видимому, незначительно, так как такой алмаз характеризуется существенно большей удельной поверхностью, достигающей 400 м²/г. Этому, очевидно, способствовала и высокая температура выделения алмаза из продуктов детонации, которая должна обеспечивать выгорание ультрадисперсной фракции.