

13. Попова С. В., Серебряная Н. Р., Кабалкина С. С. Разложение закиси меди при высоких давлениях и температурах // Геохимия. — 1963. — № 10. — С. 959.  
14. Thiel van M., editor. Compendium of shock wave data. — Livermore: LLNL, University of California, 1977.

141570, п/о Менделеево  
Солнечногорского р-на М. О.,  
НПО «ВНИИФТРИ»  
ЦВДД

Поступила в редакцию  
4/11 1993

УДК 532.593

С. С. Бацанов

## ДИНАМИКО-СТАТИЧЕСКОЕ СЖАТИЕ

(управление разгрузкой в системах сохранения)

Рассмотрены возможные способы сохранения остаточного давления после взрывной обработки материалов в ампулах сохранения, основанные на использовании сжимающих напряжений в оболочке ампулы и (или) применении рабочего тела, способного испытывать при ударном сжатии фазовый переход со значительным ( $\approx 10\%$ ) изменением объема. Приводятся конкретные примеры реализации способов.

Созданные в 50-х годах трудами советских, японских и американских ученых системы сохранения продуктов ударного сжатия открыли не только новую главу в физике ударных волн (УВ), но и привели к широкому практическому применению самого динамического способа нагружения. В рамках метода удалось осуществить вариацию исходных температур от нескольких градусов Кельвина до нескольких тысяч и реализовать давления от нескольких килобар до нескольких мегабар. Различные конструкции ампул сохранения и геометрии используемых зарядов позволяют организовать плоское, цилиндрическое, коническое или сферическое нагружение, одно- и многократное, в том числе изоэнтропическое. Крупнейшими достижениями этого направления явились сварка и упрочнение взрывом, получение алмазов и других сверхтвердых материалов, синтез керамики, катализаторов, активация порошков для дальнейшего использования в традиционных технологиях.

Физическая специфика ударного сжатия состоит в скоротечности возникновения и спада давления, в огромной концентрации энергии, переводящей молекулярные превращения в микросекундный масштаб времени. Однако температурный фактор динамического воздействия обладает принципиально большой инерционностью, что приводит к значительному разогреву разгруженного тела и, как следствие, к отжигу метастабильных состояний вещества. Различие в длительности давления и температуры в методе ударного сжатия носит объективный характер и принципиально не может быть устранено.

Многочисленные приемы борьбы с отрицательным влиянием температурного фактора сводятся к охлаждению экспериментального устройства перед, в процессе или после ударного сжатия. Помимо тривиального охлаждения ампулы сохранения криогенной жидкостью перед подрывом или ее выстреливанием в воду или жидкий азот широкое применение получило добавление воды к обжимаемому порошку, запрессовка его в медную матрицу или нанесение тонкого слоя между массивными металлическими пластинами, наконец, детонация смесового заряда, где понижение температуры осуществляется в процессе диспергирования образца.

Эти приемы привели к успешному решению ряда частных задач, но либо достигали ограниченного эффекта, либо приводили к получению конечного продукта в порошкообразном или даже ультрадисперсном виде из-за необходимости химического удаления добавок или исходных фаз или дето-

национного диспергирования, что резко снижало практическую ценность продуктов динамического сжатия. В качестве примера укажем на крупнейшее достижение химии ударных волн — детонационный алмаз, который образуется в виде тонкодисперсного порошка. Он находит ограниченное применение в качестве абразивного материала, а для его превращения в изделие или инструмент требуется дополнительное компактирование на статических установках со всеми вытекающими из этого обстоятельства трудностями и ограничениями.

Другой метод снижения отжигающего действия тепла — продление длительности динамического давления путем подрывов в грунте, в скальных шурфах или внутри стальных оболочек. Однако эти приемы позволяют продлить время действия давления на 1—2 порядка и, следовательно, не могут существенно влиять на температурный режим разгруженного тела, а следовательно, на его структуру и свойства.

### Новый принцип увеличения длительности высокого давления

В нашей лаборатории были использованы все способы снижения остаточной температуры, и наиболее простым и универсальным оказалось добавление воды к обжимаемым материалам. В ходе экспериментов установлено, что избыток воды, не вошедшей в химическое взаимодействие с исходным веществом, превращается вследствие высокой остаточной температуры в пар, который разрывает герметичную ампулу, если она не обладает достаточной механической прочностью [1]. Это первое указание на возможность превращения ампулы сохранения в автоклав в процессе динамической разгрузки, когда взрывному воздействию подвергается смесь порошка с достаточным количеством воды.

В работах [2, 3] предпринято систематическое исследование поведения порошков металлов при их ударном сжатии в прочных цилиндрических ампулах, заполненных водой. При вскрытии ампул (в случаях, когда металлы реагировали с водой) выделяется газ (водород). Когда остаточное газовое давление превышало прочность ампулы при уменьшении толщины ее оболочки, ампулы разрывало. При замене воды на другие (органические) жидкости отмечалось изменение уровня газового давления, а иногда (в смеси цинк + толуол) образовывались монокристаллы, дающие четкую лауэграмму. Это явление аналогично гидротермальному синтезу кристаллов.

В [4] сформулировано более общее положение, согласно которому динамическое давление на стадии разгрузки может быть преобразовано в газостатическое, если к исходному образцу будет добавлено вещество, способное выделять газ под действием высокой остаточной температуры. В [5] в качестве такого газовыделяющего вещества использован гексоген.

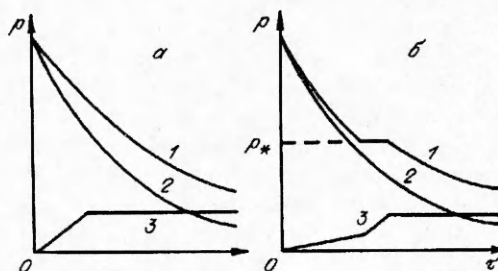
Однако вскрытие систем сохранения с высоким газостатическим давлением представляет определенные трудности, которые преодолевались двумя путями: глубоким охлаждением ампулы перед вскрытием либо сравнением газа при дистанционном высверливании отверстия в ампуле сохранения. Разработан прием создания высокого газостатического давления в результате детонации ВВ в прочной бомбе, где в герметичной капсуле находится исследуемое вещество. Пробка в такой бомбе удерживается с помощью статического пресса, ослабление усилия которого приводит к стравливанию давления.

Несмотря на то, что со временем разработаны достаточно безопасные приемы вскрытия сосудов высокого давления, высокая бризантность газостатов затрудняла широкое применение таких систем в лабораторной, а тем более в промышленной практике. Поэтому появилась идея использовать в качестве источника высокого остаточного давления твердое тело, испытывающее при высоких температурах резкое увеличение объема [6]<sup>1</sup> вследствие фазового превращения. В качестве такового использовались структурный фазовый переход и плавление кристаллов, происходящие с увеличением объема на 10—20 %.

<sup>1</sup> Первое авторское свидетельство № 140737 зарегистрировано 4.03.80.

Схематическое изменение давления в ампуле ДСС с рабочим телом без фазового превращения (а) и испытывающим фазовое превращение при  $p = p_*$  (б).

1 — давление в ампуле; 2 — давление вне ампулы; 3 — остаточное давление.



В последнее время мы пришли к убеждению, что высокое остаточное давление может возникнуть и при отсутствии фазовых превращений в рабочем теле, а в результате лишь различия в сжимаемости оболочки и содержимого ампулы [7]. В самом деле, в процессе разгрузки более «мягкое» содержимое будет стремиться занять больший объем, чем позволяет ему более «жесткая» оболочка. Дополнительное давление, которое необходимо, чтобы сжать содержимое до меньшего объема, и будет внутренним давлением в ампуле сохранения. Расчет в определенных упрощающих предположениях приводит к зависимостям, показанным на рисунке [8].

Если высказанные соображения справедливы, то остаточное давление должно появляться в ампулах сохранения всегда, но на него до сих пор мало обращали внимание, хотя интересные замечания и наблюдения имелись в работах [9, 10], по двум причинам: из-за недостаточных жесткости и герметичности используемых ампул и (или) плотности запрессовки исследуемого вещества, когда расширяющееся тело может просто заполнить имеющиеся пустоты внутри контейнера. При соблюдении жесткости оболочки и плотности запрессовки остаточное давление должно проявляться. Косвенным подтверждением могут служить деформационные сокращения параметров ряда кристаллических веществ [11, 12], которые релаксировали к нормальным значениям при умеренном нагревании.

Высказанные соображения могут быть проверены и с помощью эксперимента с «обратной» ампулой сохранения, где жесткость оболочки будет меньше ее содержимого. При нагружении с помощью насыпного гексогена стальной цилиндрической ампулы с молибденовым стержнем рентгенографическим методом обнаружено (примерно на  $0,01 \text{ \AA}$ ) увеличение параметра элементарной ячейки железа. Это «распухание» может быть следствием возникших при разгрузке отрицательных давлений, растягивающих напряжений, которые в пределе приводят к откольному разрушению.

#### Конструкция и термодинамические параметры цилиндрических ампул динамико-статического сжатия

Сама возможность возникновения остаточного давления и реализации тем самым динамико-статического сжатия (ДСС) определяется прочностью и жесткостью оболочки. В экспериментах использовались ампулы сохранения, выдерживающие давление до 15 кбар, изготовленные из специальных сталей, достаточно мягких для «пропускания» УВ, но вполне жестких после взрывного упрочнения для «запирания» остаточного давления.

Прочность используемых ампул сохранения проверялась двумя способами: насосной станцией гидравлического пресса в ампулу накачивалась жидкость до ее разрушения; после подрыва ампула распиливалась, в нее вставлялся шток пресса, усилие которого повышалось до начала пластической деформации оболочки.

В экспериментах с самого начала использовались цилиндрические ампулы с шарообразным торцом для устранения концентраторов напряжений. Отношение диаметра (50 мм) к высоте (70 мм) составляло 0,7, что приближало прочность цилиндра к характеристикам сферы. Ампулы вскрывались на токарном станке, оборудованном стальной трубой с отверстием для резца, предохраняющем от разлета частей ампулы при утоньшении оболочки. Ампула разрывалась, как правило, когда толщина стенки достигала 1—3 мм; «толщина разрыва» была хорошим мерилем внутреннего давления.

Повышение прочности ампулы ДСС выше достигнутого к настоящему времени уровня 15 кбар представляет специальную задачу, решение которой видится в нескольких направлениях. Во-первых, оболочка может быть упрочнена путем окружения ампулы порошком активного материала, способного к синтез-спеканию в результате ударного сжатия с образованием прочного керамического слоя с большим пределом прочности. В такой системе УВ без заметного поглощения проходят через слоистую (порошок + сталь) оболочку, а после разгрузки последняя превращается в жесткий контейнер, удерживающий повышенное остаточное давление. Вторым направлением может быть изготовление двухкамерной ампулы, где между внешней и внутренней оболочками действует статическое давление  $p = 15$  кбар, а между внутренней оболочкой и капсулой с исследуемым веществом  $p \leq 30$  кбар. Это давление будет удерживаться за счет внешнего противодействия 15 кбар. В-третьих, можно использовать рабочее тело из нескольких компонентов с увеличивающимся давлением фазового перехода или сжимаемостью, которые запрессовываются в виде гомогенной смеси или располагаются в ампуле концентрическими слоями индивидуальных веществ так, чтобы в ходе динамической разгрузки компоненты последовательно включались в создание статического давления, а остающиеся в этих условиях инертными — усиливали оболочку. В нашей лаборатории в настоящее время исследуются все варианты.

Важный вопрос конструкции ампулы ДСС — это соотношение объемов исследуемого и рабочего тела. Оптимизация габаритов ампулы (рабочего тела) и капсулы (исследуемого вещества) по конечному результату показала, что эмпирически найденные наилучшие условия можно описать с энергетических позиций: чтобы удержать от обратного перехода фазу высокого давления, рабочее тело должно затратить такую же энергию на реализацию своего фазового перехода в обратном направлении или совершить работу дополнительного поджатия тела при отсутствии в нем полиморфизма при данных термодинамических условиях. К рабочему телу, если оно обладает низкой плотностью, добавляли тяжелый металлический порошок для повышения развивающегося в нем динамического давления. Для измерения последнего применялось несколько подходов. Исследования проводили как в динамическом режиме, так и в разгруженном состоянии.

В последнем случае изучалось поведение стальных фольг, запрессованных (с шагом в 10 мм) в наполнитель перпендикулярно оси ампулы и сохранных после ударного сжатия с использованием ПВВ-4, ТНТ и ТГ 40/60 [13]. Во всех случаях первая сверху фольга не пробивалась, а первое отверстие (диаметром  $\sim 1$  мм) в преградах появилось только через 20 мм. В следующих преградах размер отверстия увеличивается до 4 мм, а потом падает до 3 мм, т. е. размер отверстий в преградах меняется волнообразно, что говорит о нестационарном взаимодействии УВ в данной конструкции ампулы по мере перемещения фронта детонации в окружающем заряде сверху вниз (ср. [14, 15]).

Измерения волновых скоростей на плексигласовых дисках, вставленных в ампулу ДСС, выполненные С. М. Гаврилкиным, показали, что скорость ударной волны только в самом низу ампулы приближается к скорости детонации использованного ВВ.

Измерение волновой скорости в нижней пробке ампулы с помощью электроконтактных датчиков [13, 16] привело к значениям  $D = 8 \div 9,7$  км/с, что обусловлено, по-видимому, действием боковой волны, подходящей к контактам быстрее, чем прямая волна (через наполнитель), что и воспринимается как повышенная скорость.

Измерения ударного давления манганиновым датчиком, изготовленным в виде кольца диаметром 10 мм, выполненные С. В. Першиным и Д. Н. Цап-линым, показали, что на расстоянии 5 мм от оси ампулы  $p = 190$  кбар при использовании ВВ с  $D = 7,6$  км/с.

Работа по измерениям динамического давления в ампулах ДСС продолжается, однако проведенные уже измерения позволяют разместить капсулу с исследуемым веществом в той части ампулы, где реализованы оптимальные термодинамические условия для осуществления данного превращения.

Остаточная температура в ампулах ДСС измерялась калориметрическим методом. После взрывного воздействия через 45—100 с ампулы бросали в водяной калориметр, а после охлаждения ту же ампулу нагревали в электрической печи до  $\sim 400^\circ\text{C}$  и помещали во взрывную камеру (чтобы воспроизвести условия остывания), где и записывали кривую охлаждения. При этом достигалась точность определения остаточной температуры для нулевой задержки после взрыва в 5—7 %. Калориметрические эксперименты проводили с применением зарядов из ПВВ-4 и ТГ 40/60 для реальных ампул, для стальных болванок тех же габаритов и для ампул со слабо закрепленными пробками, вылетающими (вместе с наполнителем) в процессе взрыва. Это позволило определить температуру оболочки и вычислить температуру наполнителя:  $T_{\text{ост}} = 900^\circ\text{C}$  (ПВВ) и  $1200^\circ\text{C}$  (ТГ) [13]. Если в пробке ампулы сделать отверстие диаметром 3 мм, то в процессе взрыва из ампулы вылетает обжимаемое вещество в объеме коаксиального цилиндра такого же сечения. Измерение остаточной температуры такой ампулы позволило путем ее сравнения с температурой закрытой ампулы оценить  $T_{\text{ост}}$  аксиальной области. Она оказалась равной 1500—2000  $^\circ\text{C}$ .

В дальнейшем предполагается измерить остаточную температуру в ампуле ДСС термодинамическим методом, а ударную — оптическим.

Остаточное давление измеряли (см. выше) по толщине разрывающейся оболочки при ее стачивании на токарном станке или по измерению расширения рабочего тела после ударного сжатия. В последнем случае стандартная ампула оборудовалась самотормозящейся пробкой, которая выдвигалась из ампулы после разгрузки вследствие расширения наполнителя. С помощью такого волюмометра определяли остаточное расширение рабочего тела и затем по уравнению Мэрнагана — остаточное давление. Оно оказалось равным 15 кбар [8].

#### Динамико-статическое сжатие нитрида бора и алмаза

Описанный метод и конструкция были применены для взрывного воздействия с помощью заряда ТГ 40/60 на поликристаллический гексагональный нитрид бора, который в результате ДСС претерпел полное фазовое превращение и сформовался в прочное монолитное изделие заданных габаритов [17]. Свойства такого материала: микротвердость образца достигала 5000—7000 единиц по Виккерсу в аксиальной области (в виде особо твердого пятна размером до 15 % от внутреннего диаметра ампулы) и падала к периферии цилиндрического образца до 1000—1500 единиц; плотность образца —  $3,35\text{ г/см}^3$ , давление раздавливания образца —  $110\text{ кг/мм}^2$ .

Рентгеновское исследование показало, что твердость образцов изменяется антимбатно с изменением областей когерентного рассеяния и у максимальных твердых участков размер доменов составляет  $\sim 100\text{ \AA}$ . Примерно такие же механические свойства оказались и у образцов, полученных компактированием порошка вюрцитоподобного BN в условиях ДСС. ДСС алмазного порошка также привело к образованию прочного брикета с микротвердостью до 5000 единиц по Виккерсу с плотностью  $3,32\text{ г/см}^3$  [16]. Аналогичные результаты получены и при прессовании методом ДСС порошкообразных SiC,  $\text{V}_4\text{C}$ , V и  $\text{TiB}_2$ .

Применение метода ДСС к прессованию и формообразованию других жестких материалов продолжается.

В разработке и применении метода ДСС активное участие приняли Л. Г. Болховитинов, В. А. Вазюлин, Г. Г. Долгушин, Л. И. Копанева, А. Н. Кузнецов, Е. В. Лазарева, И. И. Максимов, А. И. Мартынов, В. А. Туманов и С. Л. Фомин. Огромное значение для автора имело обсуждение проблем и перспектив развития нового метода с Г. А. Ададуновым, В. М. Титовым, С. А. Христиановичем и Е. И. Шемякиным. Всем перечисленным товарищам автор приносит свою искреннюю благодарность.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Бацанов С. С., Дерибас А. А., Кустова Г. Н. Взаимодействие окислов редкоземельных металлов с водой // ЖНХ.— 1967.— 12.— С. 2283.
2. Бацанов С. С., Лазарева Е. В., Копанева Л. И. Ударное взаимодействие металлов с водой // Химия высоких энергий.— 1982.— 26.— С. 184.
3. Бацанов С. С., Лазарева Е. В., Копанева Л. И. Взаимодействие металлов с водой в условиях динамического сжатия // Хим. физика.— 1984.— 3.— С. 905.
4. Бацанов С. С. Неорганическая химия высоких динамических давлений // Успехи химии.— 1986.— 55.— С. 579.
5. Бацанов С. С., Бокарев В. П., Максимов И. И. и др. Образование пемз при динамико-статическом сжатии порошкообразных двуокисей кремния, германия и олова // ФГВ.— 1993.— 29, № 4.
6. Бацанов С. С., Болховитинов Л. Г., Мартынов А. И. О сохранении метастабильных фаз высокого давления при ударном сжатии // Письма в ЖТФ.— 1990.— 16, № 2.— С. 53.
7. Batsanov S. S. Dynamic-static compression of substance // Proc. Int. Symp. on Intense Dynamic Loading and its Effects.— Chengdu, China, 1992.— P. 844.
8. Туманов В. А., Исаев В. Н., Бацанов С. С.  $p - v$ -зависимости в методе динамико-статического сжатия // ФГВ.— 1993.— 29, № 4.
9. Дремин А. Н., Бреусов О. Н. Химия ударного сжатия // Природа.— 1971.— № 12.— С. 10.
10. Панин В. Е., Слосман А. И., Овечкин Б. Б. и др. Взрывное прессование порошков TiC—TiNi // Порошк. металлургия.— 1985.— № 7.— С. 27.
11. Бацанов С. С., Мороз Э. М., Кузютин В. П. Действие взрыва на вещество. Кристаллографический аспект фазового перехода в нитриде бора // ЖСХ.— 1970.— 11.— С. 156.
12. Бацанов С. С., Мороз Э. М. Рентгенографическое изучение остаточных напряжений в кристаллах, подвергнутых ударному сжатию // Физ. хим. обработки материалов.— 1972.— № 6.— С. 127.
13. Бацанов С. С., Вазюлин В. А., Дидюков А. И. и др. Модифицирование материалов в условиях динамико-статического сжатия // Всесоюз. совещ. по детонации.— Красноярск, 1991.— Т. 1.— С. 48.
14. Бацанов С. С., Доронин Г. С., Ступников В. П. О специфике ударного сжатия в цилиндрических ампулах // ИФЖ.— 1967.— 13.— С. 572.
15. Ададуров Г. А., Дремин А. Н., Канель Г. И. Параметры махового отражения в плексигласовых цилиндрах // ПМТФ.— 1969.— № 2.— С. 126.
16. Бацанов С. С., Вазюлин В. А., Копанева Л. И. и др. Ударное прессование алмазного порошка // ФГВ.— 1991.— 27, № 4.— С. 139.
17. Бацанов С. С., Василевский С. В., Гурьев Д. Л. и др. Фазовое превращение VN при динамико-статическом сжатии // Хим. физика.— 1991.— 10.— С. 286.

141570, п/о Менделеево  
Солнечногорского р-на М. О.,  
НПО «ВНИИФТРИ»,  
ЦВДД

Поступила в редакцию 5/II 1993,  
после доработки — 6/V 1993

УДК 534.222.2:553.81

*И. Ю. Мальков, В. М. Титов, В. Л. Кузнецов,  
А. Л. Чувилин*

## ОБРАЗОВАНИЕ ЧАСТИЦ УГЛЕРОДА ЛУКОВИЧНОЙ СТРУКТУРЫ ИЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО АЛМАЗА

Изучен процесс отжига ультрадисперсной алмазной фазы в вакууме. Показано, что частицы алмаза могут переходить в частицы углерода полиоболочечного строения, которые являются аналогами фуллереновых структур и состоят из вложенных одна в другую взаимодействующих углеродных оболочек.

Эволюция углерода в процессе взрыва конденсированных взрывчатых веществ (ВВ) с отрицательным кислородным балансом чрезвычайно важна в физико-химии детонации. Термодинамические параметры, при которых находятся продукты детонации, непрерывно изменяются, что часто приводит к возможности появления взаимопревращений одних полиморфных модификаций углерода в другие. Особый интерес имеет изучение превращения ультрадисперсного алмаза (УДА).

Так, например, при взрыве заряда ВВ в замкнутом объеме и недостаточно эффективном охлаждении продуктов детонации происходит частичный отжиг

© И. Ю. Мальков, В. М. Титов, В. Л. Кузнецов, А. Л. Чувилин, 1994.