

мирование необратимо, величины α_1 , α_2 и c_v зависят от процесса деформирования и нагрева, и для их определения необходимо привлекать уравнения (23), описывающие кинетику процесса.

Авторы признательны фонду Сороса, при поддержке которого выполнялась данная работа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Реснянский А. Д., Роменский Е. И. Модель динамического деформирования волокнистого термовязкоупругого композита // ФГВ.— 1992.— 28, № 4.— С. 120—126.
2. Роменский Е. И., Реснянский А. Д. Вязкоупругая модель композита с учетом микронапряжений.— Новосибирск, 1990.— (Препр./СО АН СССР. ИМ; № 14).
3. Мерзиевский Л. А., Реснянский А. Д., Роменский Е. И. Модель вязкоупругого композита с микронапряжениями // Вычислительные проблемы в задачах математической физики: Тр. ИМ СО РАН.— Новосибирск: Наука, 1992.— Т. 22.— С. 151—167.
4. Romensky E. I., Resnyansky A. D., Merzhievsky L. A. The model of viscoelastic composite // Journ. de Physique IV.— 1991.— 1, Coll. C3.— P. 923—930.
5. Годунов С. К. Элементы механики сплошной среды.— М.: Наука, 1978.— 304 с.

г. Новосибирск

Поступила в редакцию 27/1 1993

УДК 534.222.2 : 553.81

*И. Ю. Мальков, Л. И. Филатов, В. М. Титов,
Б. В. Литвинов, А. Л. Чувилин, Т. С. Тесленко*

ОБРАЗОВАНИЕ АЛМАЗА ИЗ ЖИДКОЙ ФАЗЫ УГЛЕРОДА

Изложены результаты по синтезу алмазной фазы углерода при детонации высокотемпературного ВВ бензотрифуроксана (БТФ)— $C_5N_6O_6$. Ввиду высокой температуры продуктов детонации этого безводородного ВВ они находятся в начальный момент в области термодинамической устойчивости жидкой фазы углерода. Высказывается предположение о двухстадийном протекании процесса синтеза: вначале образуются капли жидкого углерода размером 0,1—1 мкм, а затем проходит кристаллизация капель в форме алмазной структуры. Приводимые экспериментальные результаты подтверждают эту гипотезу.

Динамические методы исследований позволяют значительно расширить представления о фазовой диаграмме углерода и кинетике превращения одних кристаллических форм углерода в другие. Обнаружение в продуктах детонации ВВ с отрицательным кислородным балансом типа СННО ультрадисперсной алмазной фазы (УДА) делает возможным исследование образования алмаза при термодинамических условиях, недостижимых для других методов синтеза [1, 3].

В настоящее время для исследований и промышленного производства УДА наибольшее распространение получили взрывчатые составы на основе литых или прессованных смесей типа тротил — гексоген (октоген) в различном соотношении. Давление p и температура T продуктов их детонации в плоскости Чепмена — Жуке составляют соответственно $20 \div 30$ ГПа и $3 \div 4 \cdot 10^3$ К.

В работах [4, 5] показано, что на дисперсность образующегося при детонации ВВ алмаза прежде всего влияют термодинамические параметры синтеза: с ростом температуры средний размер частиц также

© И. Ю. Мальков, Л. И. Филатов, В. М. Титов, Б. В. Литвинов, А. Л. Чувилин, Т. С. Тесленко, 1993.

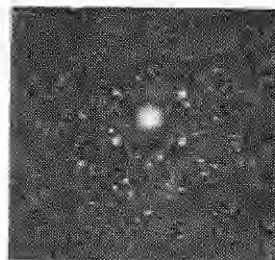
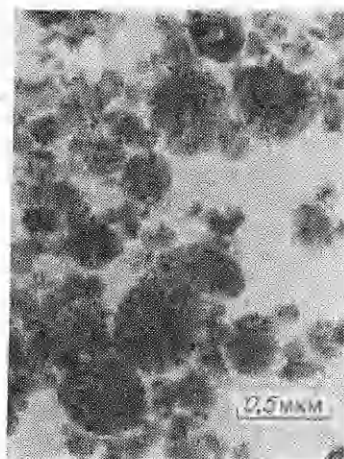


Рис. 2. Электронограмма частицы алмаза.

Рис. 1. Электронно-микроскопический снимок частиц алмаза.

увеличивается. Но большинство легкодоступных для изучения ВВ и смесевых составов имеют близкие к приведенным выше параметры, что существенно ограничивает область исследований.

В данной статье сообщаются результаты, полученные в экспериментах с бензотрифуроксаном (БТФ) — $C_6N_6O_6$, $\rho_{\text{мк}} = 1,901 \text{ г/см}^3$ ($\rho_{\text{мк}}$ — плотность монокристалла). В продуктах детонации БТФ отсутствует вода, и они имеют температуру много выше, чем широко распространенные ВВ. Работа поставлена сотрудниками Института гидродинамики им. М. А. Лаврентьева, ВНИИ технической физики, Института катализа им. Г. К. Борескова.

Эксперименты выполнены в герметичной взрывной камере объемом $V_{\text{к}} \approx 3 \text{ м}^3$ с зарядами массой $M_{\text{ВВ}} \approx 1000 \text{ г}$ при $\rho_{\text{ВВ}} = 1,867 \text{ г/см}^3$. Охлаждение продуктов детонации без доступа кислорода обеспечивалось инертной оболочкой. Твердый остаток подвергался химической очистке для удаления графита; полученные образцы алмазного порошка исследовались методами рентгеноструктурного анализа на установке ДРОН-3 и электронной микроскопии (ЭМ) на микроскопе JEM-100 CX.

Результаты анализа. Если полагать, что уширение дифракционных линий алмаза обусловлено в основном его дисперсностью, средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) составил по данным рентгеноструктурного анализа $\sim 31 \text{ нм}$, что значительно больше, чем при синтезе УДА из составов типа ТГ (например, в [3] 3—4 нм) и выше ОКР алмаза, образующегося при ударном сжатии графита в смеси с ВВ (6—20 нм в [6]).

Электронно-микроскопические изображения, полученные в светлом поле, показывают, что порошок состоит из весьма рыхлых частиц алмаза достаточно правильной формы размером от 0,1 до 1 мкм (рис. 1), имеющих внутреннюю структуру («дольки») с характерным размером 20—40 нм. Электронная микродифракция на частицах такой необычной структуры (рис. 2) и сопоставление светлого и темно-польных изображений позволяют сделать вывод о том, что область кристаллической упорядоченности в частицах значительно превышает видимый размер внутренней структуры. Таким образом, частицу можно охарактеризовать как «пористый микрокристалл».

Обсуждение механизма образования частиц. Как указывалось, БТФ, как и другие безводородные ВВ, имеет высокую температуру продуктов детонации, и естественно связать наблюдаемую картину с этим фактором. На рис. 3 схематично приведена диаграмма фазовых состояний углерода. Заштрихованная область соответствует параметрам Жуге большинства обычных ВВ, исследованных ранее при синтезе УДА; треугольник — БТФ [7].

Следует отметить, что если линия равновесия графит — алмаз установлена с достаточной достоверностью и не вызывает разногласий, то

этого нельзя сказать о линии плавления алмаза. Экспериментальные данные о плавлении алмаза отсутствуют как для динамических постановок, так и для статических [11], и положение границы алмаз — жидкость на $(p - T)$ -диаграммах по сути дела зависит от той или иной формы уравнения состояния, принимаемой в расчетно-теоретических работах. Имеются фазовые диаграммы, предложенные различными авторами, как с положительным, так и с отрицательным наклоном.

Однако, как видно из рис. 3, продукты детонации БТФ попадают, очевидно, в любом случае в область термодинамической стабильности жидкой фазы углерода. Можно предположить, что в этом случае формирование алмазных частиц протекает в два этапа. Вначале образуются капли жидкого углерода размером $\sim 0,1-1$ мкм, затем при расширении продуктов детонации происходит образование алмазной структуры подобно быстрой кристаллизации «переохлажденной» жидкости.

Характерный вид частиц в форме «цветка» может объясняться началом кристаллизации из точки поверхности (например, из-за столкновения с малой частицей — затравкой), а также обдувом капель продуктами детонации. Пористость частиц здесь связана, очевидно, с отличием в плотностях жидкости и алмаза или выделением во время кристаллизации растворенных в жидком углероде газов. Возможно одновременное влияние этих факторов.

В предположении, что пористость частиц обусловлена только разностью в плотностях, предварительная обработка изображений частиц при большом увеличении дает отношение $\rho_{ж}/\rho_{а} \approx 0,8 \div 0,9$ ($\rho_{ж}$, $\rho_{а}$ — плотности жидкого углерода и алмаза). Для сравнения, $\rho_{г}/\rho_{а} = 0,635$ ($\rho_{г}$ — плотность графита).

В заключение следует отметить, что образование алмаза в условиях детонации ВВ типа СНО исследуется, очевидно, впервые. Нет и соответствующего статического эксперимента в этой области давлений и температур, поэтому в настоящее время нельзя исключать возможного влияния на образование капель и частиц других факторов, например, отсутствие в продуктах детонации таких ВВ водорода (воды), который может насыщать незанятые валентности атомов углерода, находящихся на поверхности частиц, препятствуя тем самым их дальнейшему росту.

Авторы признательны К. И. Замараеву за поддержку в проведении электронно-микроскопических исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лямкин А. И., Петров Е. А., Ершов А. П. и др. Получение алмазов из взрывчатых веществ // Докл. АН СССР.— 1988.— 302, № 3.— С. 611—613.
2. Greiner N. Roy, Phillips D. S., Johnson J. D. et al. Diamonds in detonation soot // Nature.— 1988.— 333.— P. 440—442.
3. Титов В. М., Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю. Исследование процесса синтеза ультрадисперсного алмаза в детонационных волнах // ФГВ.— 1989.— 25, № 3.— С. 117—126.
4. Мальков И. Ю. Образование ультрадисперсной алмазной фазы углерода в условиях детонации гетерогенных смесевых составов // Там же.— 1991.— 27, № 5.— С. 136—140.
5. Коломийчук В. Н., Мальков И. Ю. Исследование синтеза ультрадисперсной алмазной фазы в условиях детонации смесевых составов // Там же.— 1993.— 29, № 1.— С. 120—128.

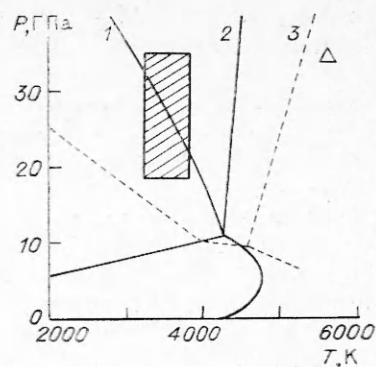


Рис. 3. Диаграмма фазовых состояний углерода.

1 — [8]; 2 — [9]; 3 — [10].

6. Ададунов Г. А. Экспериментальное исследование кинетических процессов в условиях динамического сжатия // Успехи химии.— 1986.— LV, вып. 4.— С. 555—578.
7. Кондриков Б. Н., Сумин А. И. Уравнение состояния газов при высоком давлении // ФГВ.— 1987.— 23, № 1.— С. 114—122.
8. Bundy F. P. Melting of graphite at very high pressure // J. Chem. Phys.— 1963.— 38.— P. 618.
9. Губин С. А., Одинцов В. В., Пепекин В. И. и др. Влияние формы и размеров кристаллов графита и алмаза на фазовое равновесие углерода и параметры детонации/АН СССР. ИХФ.— Препр.— Черноголовка, 1989.
10. Grover R. Does diamond melt? // J. Chem. Phys.— 1979.— 79, P. 3824—3829.
11. Гончаров А. Ф. Устойчивость алмаза при высоких давлениях // УФН.— 1987.— 152, вып. 2.— С. 317—321.

гг. Новосибирск, Челябинск

Поступила в редакцию 9/III 1993
