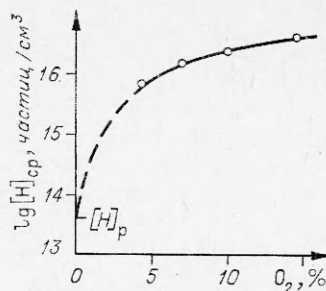


На рисунке приведена зависимость  $[H]_{\text{ср}}$  от содержания кислорода в реакционной смеси. Как видно, с увеличением концентрации кислорода  $[H]_{\text{ср}}$  резко возрастает и на несколько порядков превышает термодинамически равновесную концентрацию атомов водорода ( $[H]_p \approx 6,9 \cdot 10^{-11}$  моль/см<sup>3</sup>). Для измерения профиля концентраций атомов водорода необходимо проводить зондирование реакционной зоны по длине. Полученный результат подтверждает фундаментальные выводы цепной теории Н. Н. Семенова и находится в согласии с литературными данными [11, 13].



Описанный метод достаточно прост, не требует сложных приборов и может быть использован в условиях реальных промышленных процессов.

Бориславский филиал ГОСНИИХЛОПРОЕКТ  
Борислав

Поступила в редакцию  
8/IX 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Farkas, P. Harteck. J. Phys. Chem., 1934, **B25**, 257.
2. E. W. Steacie. Atomic and Free Radical Reactions, 1954, **4**.
3. E. M. Bulewiz, C. G. James, T. M. Sugden. Proc. Roy. Soc., 1956, **A235**, 89.
4. E. M. Bulewiz, T. M. Sugden. Proc. Collogwim. Spectroscop. Internat. G. London. Perg. Press, 1957.
5. В. Н. Кондратьев. Кинетика химических газовых реакций. М., Изд-во АН СССР, 1958.
6. P. J. Padley, T. M. Sugden. Proc. Roy. Soc., 1958, **A248**, 248.
7. В. И. Панфилов, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский. Кинетика и катализ. 1960, **1**, 333.
8. M. G. McEwan, L. F. Phillips. Combust and Flame, 1965, **9**, 420.
9. В. П. Струнин, А. Ф. Додонов и др. Кинетика и катализ, 1966, **7**, 693.
10. C. G. Halsted, D. R. Jenkins. Combust and Flame, 1967, **11**, 362.
11. I. E. Bennett, B. Mile, R. Summers. Nature, 1970, **225**, 932.
12. В. Ф. Кочубей, Ф. Б. Моин. Кинетика и катализ. 1970, **11**, 864.
13. И. Б. Самойлов, О. Б. Рябиков и др. Докл. АН СССР, 1972, **205**, **5**, 1138.

#### СИНТЕЗ АЛМАЗОВ ПРИ УДАРНОМ НАГРУЖЕНИИ СМЕСЕЙ ГРАФИТ — МЕТАЛЛ

А. А. Дерibas, А. М. Ставер

Попытки получить алмаз при взрывной обработке графита впервые были предприняты в работе [1]. В сохранных образцах алмазы обнаружены в [2] при ударном нагружении ромбоэдрического графита. В [2] сделано предположение о прямом переходе графита в алмаз. В [3—5] описаны различные схемы нагружения для взрывного синтеза алмазов. Свойства алмазов, полученных взрывом, подробно исследованы в работах [6—8]. Как известно, определяющее значение для обеспечения перехода графита в алмаз имеют величина давления, его длительность и температура ударного сжатия. Техника взрывного эксперимента позволяет сравнительно легко изменять давление в пределах от десятков килобар до 1 Мбара, время нагружения от долей до нескольких десятков микросекунд и температуры от сотен до нескольких тысяч градусов.

В настоящей работе давление изменялось путем применения различных схем ударного нагружения и взрывчатых веществ с широким на-

бором свойств. Снижение температуры ударного сжатия достигалось добавкой в графит малосжимаемых компонент. Такой прием использовался при обработке ударными волнами смеси С+W [9].

Используемые схемы нагружения условно можно разделить на две группы.

**Плоские схемы.** Давление в образцах генерировалось путем соударения с плоским образцом разогнанной продуктом детонации плоской пластины, а также организацией косоугольного столкновения плоских ударных волн в исследуемых образцах в режиме с образованием «маховского» отражения.

**Осесимметричные схемы,** где давление в образцах создавалось детонацией заряда ВВ, располагаемого на поверхности образцов цилиндрической формы, или путем соударения с образцом разогнанной продуктом детонации трубы.

Использование этих схем позволило в широких пределах изменять давление до 1 Мбара и длительность импульса до 10 мкс. В качестве взрывчатых веществ использовались смесевые и однородные ВВ со скоростью детонации от 4,5 до 7,6 км/с и плотностью от 1 до 1,6 г/см<sup>3</sup>. Вес взрывчатого вещества в различных опытах изменялся от 2 до 280 кг. В экспериментах применялись технически чистый графит с размером частиц от 1 до 10 и 20÷50 мкм и порошки меди и железа с размером частиц 8÷20 мкм. Перемешивание и дробление осуществлялось в шаровой мельнице. Подпрессовка смесей проводилась на статическом прессе, а в некоторых опытах осуществлялось взрывное прессование. Высокоплотные образцы Fe+C с 4%-ным содержанием графита готовились по технологии получения чугуна.

Вес обрабатываемых ударной волной образцов изменялся от 0,5 до 5 кг. Ударные адиабаты систем Cu+C и Fe+C для различных составов компонент и начальной пористости рассчитывались по способу, описанному в работе [10]. Для системы Cu+C с 8%-ным содержанием графита и пористостью  $\kappa=0,8$  (отношение веса спрессованного образца к теоретически возможному весу образца такого же объема) ударная адиабата построена методом «торможения». Адиабаты сплошных меди, железа и графита взяты из [11].

Выделение алмазов из сохраненных образцов осуществлялось несколькими химическими способами. В процессе обогащения взвешенные в жидкости частицы осаждались в центрифуге. После многократной химической обработки проводились рентгеноструктурные исследования.

Термодинамический анализ показывает, что при ударном сжатии многокомпонентных сред возможны два случая, имеющие принципиальное значение для фазовых переходов, химических реакций и других явлений.

**Первый случай.** Длительность нагружения больше или равна времени выравнивания температур между частицами компонент, входящих в смесь. При ударном сжатии многофазных сред увеличение внутренней энергии происходит неравномерно по объему [12, 13]. Рост внутренней энергии происходит вследствие сжатия решетки, пластической деформации частиц (изменение формы частиц в процессе упаковки), а также из-за трения, возникающего при перемещении частиц относительно друг друга. Последний фактор является основной причиной возникновения повышенных температур на поверхности частиц. При размере используемых в смесях частиц графита 1—10 мкм и длительности импульса до 10 мкс, как показывают оценки, температуры успевают релаксировать к равновесным за времена ударного сжатия. В этом предположении рассчитаны из адиабат смесей  $p-T$ -диаграммы для Cu+C (рис. 1) и для Fe+C (рис. 2). Следует отметить, что в этих расчетах предполагалось, что переход тепла осуществляется за счет теплопроводности. В действительности, как показывают эксперименты [14, 15], в некоторых случаях

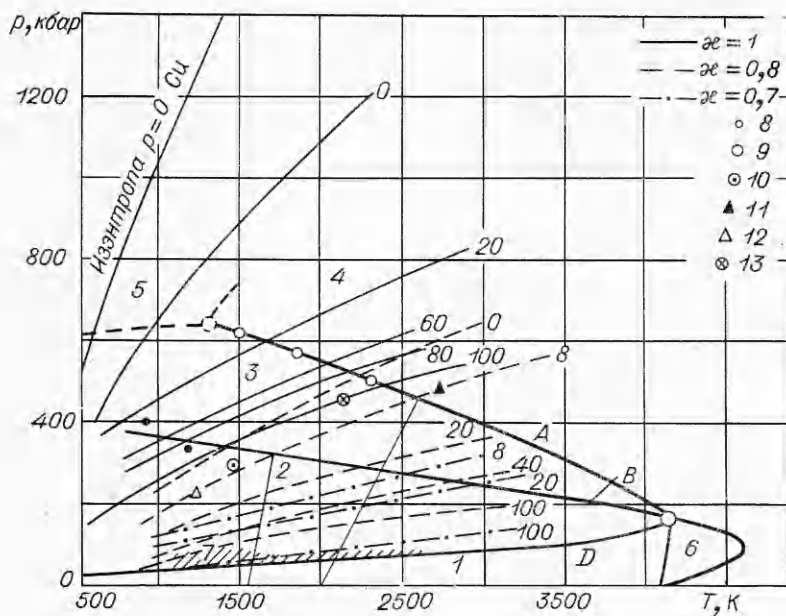


Рис. 1.  $p$ — $T$ -диаграмма  $\text{Si}+\text{C}$  и фазовая диаграмма графита.

$A$  — кривая плавления алмаза;  $B$  — экстраполяция к экспериментам Де Карли и Адлера по [16];  $D$  — фазовое равновесие графит — алмаз.

1 — область существования графита и метастабильного алмаза; 2 — область существования алмаза и метастабильного графита; 3 — область существования алмаза; 4 — область плавления алмаза; 5 — область гипотетического существования металлической фазы углерода по Адлеру и Кристиану; 6 — плавление графита; 7 — область перехода графита в алмаз в статических условиях в присутствии катализаторов; 8, 9 — эксперименты Адлера и Кристиана; 10 — эксперименты Де Карли и Джемисона; 11 — эксперименты авторов, в которых получены алмазы; 12 — эксперименты авторов, в которых не обнаружены алмазы; 13 — излом на ударной адиабате графита. Цифры у кривых обозначают процентное содержание графита в смеси.

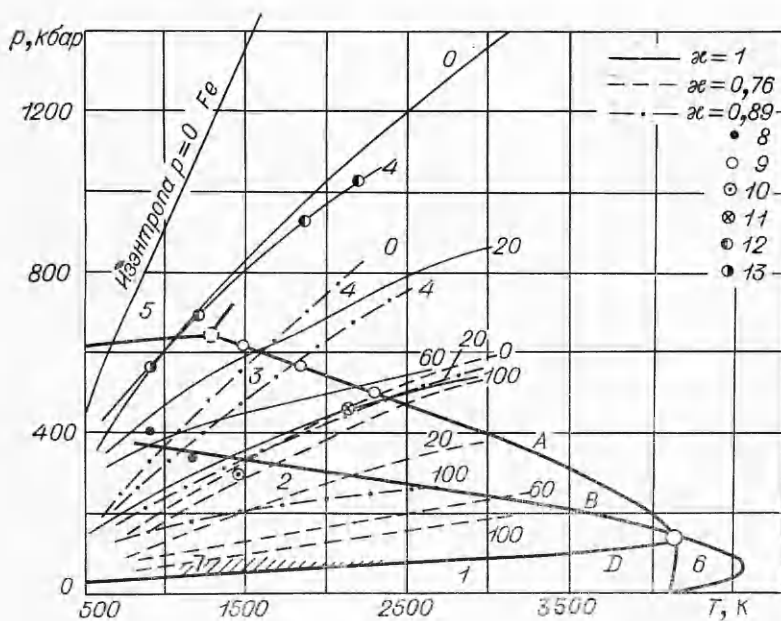


Рис. 2.  $p$ — $T$ -диаграмма  $\text{Fe}+\text{C}$  и фазовая диаграмма графита.

Значения  $A$ ,  $B$ ,  $D$ , 1—10 приведены на рис. 1. 11 — излом на ударной адиабате графита; 12 — эксперименты авторов, в которых обнаружен алмаз кубической модификации; 13 — эксперименты авторов, в которых обнаружены кубический и гексагональный алмазы.

происходит интенсивное гидродинамическое перемешивание из-за больших градиентов скоростей на фронте и за фронтом ударных волн, что способствует более быстрому выравниванию температур. В осесимметричных схемах этот фактор, по-видимому, играет первостепенную роль.

На рис. 1 и 2 нанесена также фазовая диаграмма равновесия, приведенная в работе [16]. На  $p-T$ -диаграммах нанесены точки, которые соответствуют нашим экспериментам, экспериментам Де Карли и Алдера. На системе Fe+C в сохранных образцах были обнаружены алмазы кубической формы при изменении давления в диапазоне от 700 кбар до 1 Мбара. При давлении 560 кбар наряду с кубической модификацией алмаза обнаружен гексагональный алмаз (лонсдейлит) (см. рис. 2). С уменьшением величины давления в опытах уменьшался процент выхода алмаза; одновременно уменьшался размер алмазных образований (сросшиеся частицы). По данным<sup>1</sup> [17], при длительности импульса  $\sim 2$  мкс, давлении 930 кбар размер алмазных образований для системы Fe+C составлял 6 мкм.

При ударном сжатии системы Cu+C (8% графита,  $\kappa=0,82$ ) при давлении 210 кбар переход графита в алмаз не установлен. При давлении 450 кбар алмазы получены при взрывной обработке цилиндрических образцов в местах, через которые прошла «маховская» волна. Длительность ударной волны в этих экспериментах составляла 10—12 мкс.

**Второй случай.** Длительность нагружения меньше времени установления термодинамического равновесия. В этом случае при приходе волны разгрузки температура на границе алмазной частицы может оказаться значительно выше термической стойкости алмаза и, следовательно, может произойти графитизация. Подобная картина наблюдалась при синтезе алмазов в условиях коротких импульсов (1 мкс). В этих случаях алмазные образования оказывались покрытыми графитом.

При ударном сжатии смеси Fe+C с различной начальной пористостью термодинамически выгодным оказывается образование карбидов железа FeC, Fe<sub>2</sub>C и Fe<sub>3</sub>C (энергия образования карбидов ниже, чем энергия образования алмаза). Вследствие этого, по-видимому, не были обнаружены в сохранных образцах алмазы. При высокой начальной плотности, которую имеет чугун, на процесс образования карбидов накладываются диффузионные ограничения и осуществляется прямой переход графита в алмаз. Следовательно, при применении в качестве «охлаждителя» железа необходимо исходные образцы Fe+C спрессовать до плотностей, близких к теоретической.

При ударном сжатии системы Cu+C при 8%-ном содержании графита в смеси,  $\kappa=0,8$  и давлении  $\sim 500$  кбар, как показывают расчеты, остаточные температуры достигают значений 2000°C, при которых, как известно, начинает происходить интенсивная графитизация алмаза. Поэтому содержание графита в смеси более 8% при  $\kappa=0,8$  может оказаться неэффективным.

Работами [6, 7, 17] показано, что свойства взрывных алмазов существенно отличаются от природных и от алмазов, синтезированных в статических условиях. Взрывные алмазы имеют высокую дисперсность. Так, при синтезе алмазов из смеси Fe+C при давлении 930 кбар и длительности импульса 2 мкс большинство частиц имеют размер 1—2 мкм. Максимальный размер фракций 14/10 мкм.

Абразивные свойства взрывных алмазов существенно выше алмазов марки АСМ, и они пригодны для обработки различных труднообрабатываемых материалов.

Авторы считают приятным долгом выразить благодарность за участие в проведении экспериментов и расчетов смесевых адиабат на ЭВМ

<sup>1</sup> Часть материалов передавалась для изучения свойств в ИСМ АН УССР.

