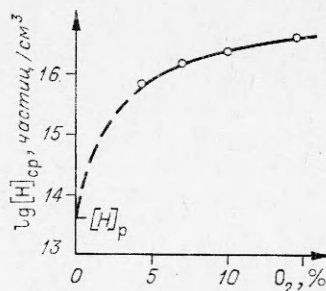


На рисунке приведена зависимость $[H]_{\text{ср}}$ от содержания кислорода в реакционной смеси. Как видно, с увеличением концентрации кислорода $[H]_{\text{ср}}$ резко возрастает и на несколько порядков превышает термодинамически равновесную концентрацию атомов водорода ($[H]_p \approx 6,9 \cdot 10^{-11}$ моль/см³). 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 ГОСНИИХЛОРПРОЕКТ
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/см³. 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

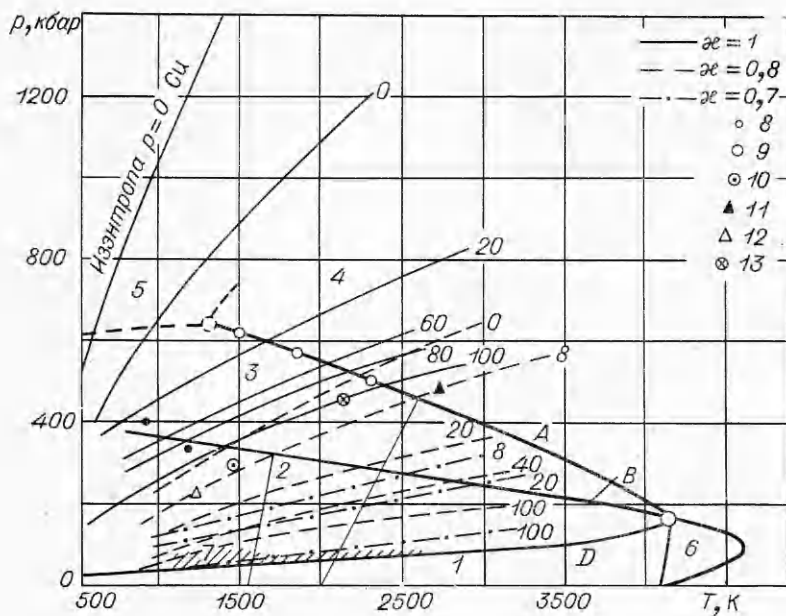


Рис. 1. p — T -диаграмма $\text{Si} + \text{C}$ и фазовая диаграмма графита.

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.

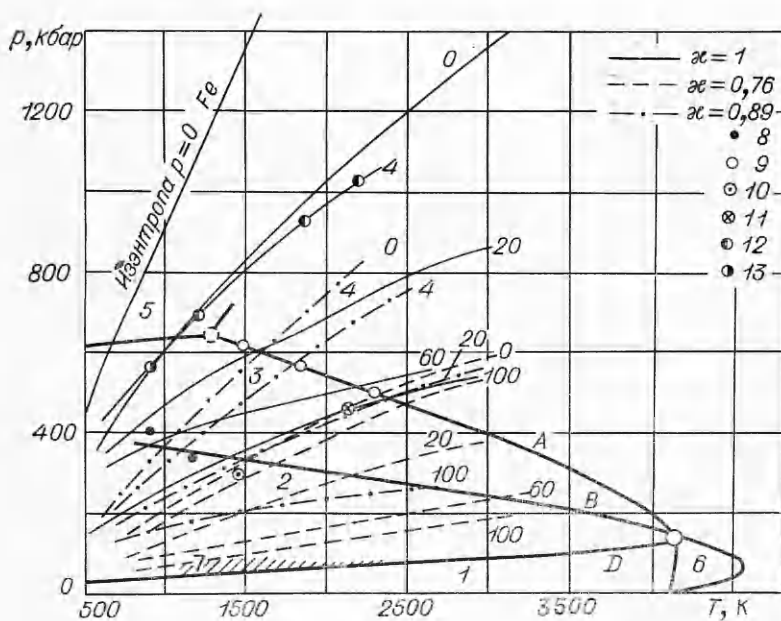


Рис. 2. p — T -диаграмма $\text{Fe} + \text{C}$ и фазовая диаграмма графита.

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 данным¹ [17], при длительности импульса ~ 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, Fe₂C и Fe₃C (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 ~ 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

¹ Часть материалов передавалась для изучения свойств в ИСМ АН УССР.

А. А. Пашкевичу, а также А. И. Матыцину, Н. А. Костюкову и В. Ф. Нестеренко за помощь в проведении крупномасштабных экспериментов.

*Институт гидродинамики
СО АН СССР,
Новосибирск*

*Поступила в редакцию
13/1 1977*

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Рябинин. ЖТФ, 1956, 26, 266.
2. P. S. De Karli, I. G. Jamison. Science, 1961, 133, 3467, 1821.
3. Патент США, № 3.238.019, Кл. 23—209.1.
4. Патент США, № 3.401.019, Кл. 23—209.1.
5. Патент Франции, № 2.014.426, Кл. C01—3100.
6. L. F. Trueb. JAP, 1968, 39, 10, 47.
7. L. F. Trueb. JAP, 1971, 42, 2, 503.
8. Г. А. Ададунов, О. Н. Бреусов и др. Тез. докл. II Всесоюзного симпозиума по импульсным давлениям. М., ВНИИФТРИ, 1976, с. 28.
9. A. Deribas, A. Staver a. o. Behaviour of dense media under high dynamic pressures. Paris. 1968.
10. А. Н. Дремин, И. А. Карпунин. ПМТФ, 1960, 3.
11. E. K. Kinslow. High — Velocity Impact Phenomena. New York — London, 1970.
12. A. M. Staver. 5-th International Conference on High Energy Rate Fabrication. USA, Denver. Colorado, 24—26 June 1975.
13. Г. В. Беляков. Докл. АН СССР, 1974, 218, 6, 1280.
14. А. А. Дерибас, А. М. Ставер. ФГВ, 1974, 10, 4, 568.
15. Е. Я. Куцовский, А. М. Ставер. ФГВ, 1974, 10, 3, 509.
16. F. P. Vandy. JCP, 1963, 38, 3, 631.
17. В. Н. Бакуль, В. Д. Андреев и др. Вестник АН УССР, 1976, 8.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАВНОВЕСНОЙ ЗОНЫ ЗА ФРОНТОМ ИОНИЗУЮЩЕЙ УДАРНОЙ ВОЛНЫ

Р. И. Солоухин, Ю. А. Якоби, В. И. Яковлев

Интерпретация экспериментальных данных, полученных на ударных трубах, существенно облегчается тем, что равновесное состояние газа за фронтом ударной волны можно рассчитать по законам сохранения потоков массы, импульса и энергии, исходя лишь из скорости ударной волны. Это обстоятельство может быть использовано для определения термодинамических свойств газов. Необходимо, однако, знать эволюцию равновесного состояния вследствие неидеальности течения, связанного с радиационным охлаждением нагретого газа и развитием пограничного слоя на стенках ударной трубы [1]. Наиболее чувствительным индикатором состояния ионизованного газа при высоких температурах является плотность электронов.

В настоящей работе кратко излагаются некоторые результаты исследования равновесной зоны за фронтом ударных волн в атомарных газах с помощью интерферометрии в инфракрасной области спектра. Известно [2], что использование длинноволновых источников существенно повышает чувствительность оптических методов к электронной концентрации.

Эксперименты проводились с инертными газами — ксеноном и аргоном, нагретыми в ударных волнах с числами Маха $M=9\div 12,5$ при начальных давлениях 3—5 мм рт. ст. Для получения ударных волн использовалась ударная труба с внутренним диаметром 76 мм при длине секции низкого давления 3,6 м. Ударная труба выполнена по двухдиафрагменной схеме с подогревом гелия в камере высокого давления и ар-