

## ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

В. В. Даниленко

ЗАО «АЛИТ», 03067 Киев, Украина, vvdan@list.ru

Показано, что для взрывчатых веществ, используемых в синтезе наноалмазов, параметры Чепмена — Жуге находятся в области жидкого нанокристаллического углерода, поэтому в зоне химической реакции детонационной волны образуются нанокластеры углерода, которые затем кристаллизуются в наноалмазы на участке изоэнтропии расширения продуктов детонации, проходящем через область стабильности наноалмазов в интервалах давления  $16.5 \div 10$  ГПа и температуры  $3\,400 \div 2\,900$  К. Сажа в получаемой шихте — продукт аморфизации нанокластеров, а не графитизации ультрадисперсного алмаза. Анализируется влияние на синтез наноалмазов условий детонации зарядов взрывчатых веществ во взрывной камере.

Ключевые слова: наноалмаз, синтез, аморфизация, детонация, масштабный фактор.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время имеются все условия для промышленного производства и применения ультрадисперсных детонационных алмазов (УДА): простая технология синтеза, готовые производственные мощности, хорошо изученные свойства и комплекс разнообразных одобренных применений.

Стоимость и качество детонационных наноалмазов определяются в первую очередь условиями их синтеза. Поэтому важна оптимизация технологии этого процесса, что требует знания особенностей образования и сохранения УДА в детонационной волне. Несмотря на многолетние исследования синтеза УДА [1–15], по нашему мнению, нельзя утверждать, что сложившиеся представления о процессах синтеза УДА не требуют корректировки и уточнения. Например, неясно, где в детонационной волне (в зоне химической реакции или на изоэнтропии) и из какого состояния углерода (жидкость, газ) кристаллизуется УДА, каково происхождение сажи, всегда присутствующей в получаемой взрывом алмазной шихте, как влияют на синтез масса, конфигурация и условия инициирования взрывающегося заряда.

Процесс конденсации углерода при детонации взрывчатых веществ (ВВ) с отрицательным кислородным балансом малоизучен, что связано с высокими значениями температуры и давления, кратковременностью и большой степенью неравновесности процессов, невозможностью использовать обычные равновесные модели. Для изучения быстротекающих процессов в зоне химической реакции используют

численные методы молекулярной динамики и метод Монте — Карло. Однако получаемые результаты зависят от исходных параметров моделей и не всегда согласуются с экспериментом. В зоне реакции углерод образуется одновременно с формированием среды ( $N_2$ ,  $NO_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ), причем плотность среды высокая ( $\approx 2.3$  г/см<sup>3</sup>) и ее трудно считать газообразной. Тем не менее, по нашему мнению, образование УДА может проходить согласно известным общим закономерностям гомогенной конденсации ультрадисперсной фазы в сильно пересыщенном паре по схеме «пар — жидкость — кристалл» с образованием сферических частиц [16]. В связи с быстрым истощением парогазовой среды средний размер частиц не увеличивается с увеличением времени существования условий роста. В технологиях синтеза ультрадисперсных порошков для конденсации требуется охлаждение пара интенсивным турбулентным перемешиванием его с холодным нейтральным газом. Все эти условия присутствуют в детонационной волне. Объемную конденсацию пара неметаллов хорошо описывает двухстадийная модель кластер — кластер, по которой сначала образуются кластеры, а затем идет рост частиц за счет слияния кластеров [17].

Интересная информация получена при моделировании методом молекулярной динамики процесса коагуляции углеродных частиц в условиях высоких температур и плотностей [10]. При взаимодействии частиц размером  $< 3$  нм происходит их слияние подобно жидким каплям, а частицы больших размеров не

объединяются полностью, а только слипаются гранями при интенсивной миграции поверхностных атомов. Показано, что при постоянной температуре степень расплавления частицы растет с уменьшением ее размера. Коагуляция наночастиц происходит очень быстро (за наносекунды), одновременно с химической реакцией, частью которой она является, и приводит к значительному повышению их температуры ( $\Delta T = 4000N^{-1/3}$ , где  $N$  — число атомов в кластере), что способствует плавлению. Таким образом, температура углеродных кластеров в продуктах детонации (ПД) всегда выше температуры ПД.

В [15] методом Монте — Карло анализируются процессы образования УДА в детонационной волне. Приведена зависимость температуры плавления частиц от их размера. По мере укрупнения частиц температура их плавления растет и становится выше температуры ПД. Поэтому согласно [15] крупные частицы кристаллизуются в зоне реакции, а мелкие — после охлаждения ПД на изоэнтропе разгрузки. К сожалению, в [15] не приведены исходные параметры модели и условия измерения температур плавления частиц наноалмаза в интервале их размеров  $2 \div 30$  нм.

Об особенностях конденсации углерода во многом судят только по конечному результату, в частности, по количеству получаемого углерода и содержанию в нем наноалмазов. Большое значение придается проблеме графитизации УДА, причем с учетом взаимодействия расширяющихся ПД со стенками взрывной камеры относительно малого объема [14, 18]. Обычно используются камеры объемом  $2 \div 4$  м<sup>3</sup> с отношением объема камеры к массе заряда  $3 \div 4$  м<sup>3</sup>/кг, в которых высокая остаточная температура после взрыва способствует процессам газификации полученного УДА. Эти проблемы решаются применением камер большого объема (относительно массы заряда). Например, фирма «АЛИТ» использует спроектированную автором камеру объемом 100 м<sup>3</sup> (относительный объем 10 м<sup>3</sup>/кг) [12, 19].

Влияние дисперсности углерода в детонационных процессах на равновесные давления системы графит — алмаз рассматривалось в [7, 20, 21]. В работах [7, 20] найдено расчетное увеличение равновесного давления для системы отдельных частиц алмаза и графита, имеющих разное количество атомов и два вида формы кристаллов (октаэдр и призма). Обна-

руженный в экспериментах [22] излом на зависимости скорости детонации от плотности при  $\rho = 1.55$  г/см<sup>3</sup> для тротила объясняется в работах [7, 20] началом образования в зоне реакции наноалмазов вместо графита. Равновесное давление для частиц размером  $4 \div 20$  нм при температуре  $T = 3500$  К (примерная температура в зоне реакции для тротила) составляет  $18 \div 20$  ГПа, что согласуется с экспериментом (хотя термодинамические линии равновесия не совпадают с кинетическими). Заметим, что кристаллы в виде призм у алмаза не наблюдаются. Частицы УДА не имеют огранки (это сфероиды), что характерно для любых наночастиц, получаемых из пара. Кроме того, поскольку частицы УДА покрыты слоем аморфного углерода, то в термодинамических расчетах необходимо учитывать взаимодействие алмаза и аморфного углерода. Но в [7, 20] расчеты сделаны для изолированных друг от друга частиц.

Увеличение выхода УДА при переходе от тротила к сплавам ТГ объясняется достижением зоны стабильности наноалмаза и (или) охлаждением УДА гексогеном.

В литературе по УДА много внимания уделяется проблеме сохранения УДА и гораздо меньше — кристаллизации УДА в детонационной волне. В [12] нами в общем виде рассмотрен механизм образования наноалмазов за счет кристаллизации на изоэнтропе расширения ПД наночапель, образующихся в зоне реакции. В данной работе предпринята попытка ответить на следующие вопросы.

1. Где в детонационной волне образуется УДА (в зоне реакции или на изоэнтропе)?
2. По какому механизму идет образование частиц УДА (пар — кристалл или пар — жидкость — кристалл)?
3. Каково происхождение сажи, всегда образующейся вместе с УДА (графитизация УДА или аморфизация наноуглерода)?
4. Каково влияние на выход и свойства УДА основных условий синтеза УДА (масса, размеры и состав заряда, способ инициирования, наличие массивной оболочки вокруг заряда)?
5. Каковы условия оптимального синтеза УДА?

## ОБРАЗОВАНИЕ НАНОАЛМАЗОВ В ДЕТОНАЦИОННОЙ ВОЛНЕ

Как известно, детонационная волна пред-

ставляет собой единый комплекс ударной волны, на фронте которой начинается разложение ВВ (химпик), зоны химической реакции, которая следует за ударной волной и заканчивается в плоскости Чепмена — Жуге, и, наконец, тейлоровской волны разгрузки (изоэнтропы). Где в этом комплексе процессов начинается и где заканчивается образование УДА?

Существует мнение, что в детонационной волне наноалмазы образуются в зоне реакции до плоскости Чепмена — Жуге [5, 7, 8, 20, 22, 23]. Такой вывод обоснован следующими экспериментальными фактами.

1. На известной фазовой диаграмме углерода  $p, T$ -условия в плоскости Чепмена — Жуге находятся в области алмаза. Поэтому считается, что коагуляция свободного углерода в зоне реакции проходит по схеме пар — кристалл с образованием пористых агрегатов.

2. Судя по изменению электропроводности ПД, время образования наноалмазов составляет  $\approx 0.5$  мкс [4], что согласно [5] хорошо согласуется с временем реакции.

3. Размер частиц не зависит от массы заряда, так же как и время реакции [5]. Этот вывод сделан по результатам опытов с зарядами массой  $m = 0.1 \div 1$  кг.

4. Для малопористых зарядов ВВ с отрицательным кислородным балансом экспериментальные зависимости скорости детонации от плотности  $D(\rho)$  имеют изломы, которые объясняются образованием алмаза при  $\rho > 1.3 \div 1.55$  г/см<sup>3</sup> и графита (сажи) — при более низких плотностях [22–24].

Каждый из этих пунктов может быть поставлен под сомнение или опровергнут следующими контраргументами.

1. Причиной изменения электропроводности ПД может быть не только появление наноалмазов. Возможно, такие же изменения возникают при замене сажи жидким углеродом в зоне реакции. Заметна корреляция между изменениями с плотностью ВВ электропроводности и температуры ПД, а также концентрации углерода в ПД [24]. Кроме того, рост проводимости ПД при увеличении пористости заряда может быть связан с увеличением степени диссоциации  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

2. Измеренное время изменения электропроводности ПД в  $2 \div 5$  раз больше времени реакции в малопористых зарядах ВВ, что видно из табл. 1 [25]. Нами получены наноалмазы взрывом зарядов ТГ 30/70 и ТНТ/октоген

Таблица 1  
Результаты измерения времени химической реакции и ширины ее зоны для ВВ, детонация которых дает наноалмазы [25]

ВВ	$t_r$ , мкс	$a$ , мм
ТНТ литой	$0.22 \div 0.29$	$1.23 \div 1.47$
ТНТ прессованный	$0.09 \div 0.20$	$0.30 \div 0.97$
ТГ 50/50	$0.09 \div 0.13$	$0.12 \div 0.68$
ТГ 36/64	0.10	$0.13 \div 0.60$
ТГ 30/70	0.08	0.44
ТНТ/октоген 10/90	0.07	0.37

10/90 с временем реакции  $t_r = 0.07$  мкс и шириной зоны реакции  $a = 0.37$  мм [12]. Маловероятно, что выделяющийся при реакции углерод успевает кристаллизоваться за время  $< 0.1$  мкс в слое ВВ толщиной  $< 0.5$  мм, причем без интенсивного охлаждения.

3. Считается, что в плоскости Чепмена — Жуге реакция и энерговыделение заканчиваются. Однако исследования конца XX в. показали [25], что эти упрощенные представления неточны. Зона реакции увеличивается с ростом размера заряда, а энерговыделение продолжается и за плоскостью Чепмена — Жуге, которая определяется не окончанием реакции, а условием  $D = u + c$  ( $D$ ,  $u$ ,  $c$  — скорость детонации, массовая скорость и скорость звука). Процессы коагуляции и кристаллизации углерода могут продолжаться и на изоэнтропе расширения ПД. Об этом свидетельствует обнаруженное нами влияние массы заряда и массивной оболочки вокруг заряда на размер частиц наноалмаза [12, 13]. Например, при увеличении массы заряда от 0.6 до 10 кг и использовании водяной оболочки вокруг заряда удельная поверхность частиц уменьшается вдвое, с 400 до 200 м<sup>2</sup>/г [12]. В результате взрыва заряда массой  $m = 140$  кг в водяной оболочке получены частицы наноалмаза со средним размером  $\approx 8$  нм и отдельные поликристаллы размером до 85 мкм [13].

4. Изломы на зависимостях  $D(\rho)$  могут быть объяснены плавлением углерода. Аналогичные изломы на зависимостях наблюдаются при ударном сжатии инертных веществ [26]. Первый излом на ударной адиабате в координатах  $D$ ,  $\rho$  — начало плавления, второй — окончание плавления. В жидкой фазе наклон зависимости  $D(\rho)$  всегда меньше, что и наблюдается для всех ВВ с отрицательным кислородным

балансом [22, 24]. Предположение о кристаллизации УДА из жидкой фазы подтверждается формой распределения частиц УДА по размерам, характерной для жидкокапельной коалесценции [5].

Интересны результаты прямого измерения температуры графита при быстром введении энергии (в течение 1.5 мкс, примерно как в условиях детонации) [27]. На зависимости  $T(E)$  ( $E$  — вводимая энергия) четко фиксируются начало (при  $T = 4800$  К) и окончание плавления в интервале давлений  $p = 0.5 \div 1.0$  (начало) и  $0.75 \div 1.35$  ГПа (конец), причем наклон  $dT/dE$  для жидкого углерода меньше, чем для графита, что объясняется большей теплоемкостью жидкости.

Известно, что влияние поверхностной энергии наночастиц изменяет вид фазовых диаграмм дисперсных систем в сравнении с таковыми для массивных монокристаллов [16, 28]. К давлению и температуре добавляется еще одна переменная — размер частиц, в зависимости от которого изменяются границы жидкой фазы и равновесные давления полиморфных превращений. Температура плавления ультрадисперсных частиц заметно снижается с уменьшением их размеров, например, для частиц размером  $\approx 4$  нм — примерно на 25 % [16, 28]. Поэтому использование фазовой диаграммы массивного углерода для анализа условий образования наноалмазов некорректно и может приводить к неверным выводам.

Фазовая диаграмма наноуглерода еще не изучена. Расчеты с целью определения положения линий плавления и равновесия проведены в [7, 15, 20, 29, 30]. В работе [30] в зависимости от размера частиц УДА нами найдено положение семейства тройных точек (пересечения линий плавления и равновесия), значительно расширяющее область жидкого наноуглерода. Тройные точки находятся в интервалах  $p = 13.5 \div 16.5$  ГПа и  $T = 2210 \div 4470$  К. Каждая частица УДА имеет алмазное ядро диаметром  $d$ , покрытое оболочкой из аморфного углерода толщиной  $\delta < 0.5$  нм [31, 32]. В наших расчетах принято, что  $\delta = 0.4$  нм. Для частиц УДА наименьшего размера  $d_{\min} = 1 + 0.8 = 1.8$  нм [5] температура плавления вдвое ниже, а равновесное давление примерно вдвое выше, чем у массивного алмаза [30].

Для анализа условий образования наноалмазов на рис. 1 представлены результаты сопоставления полученной нами в [30] фазовой

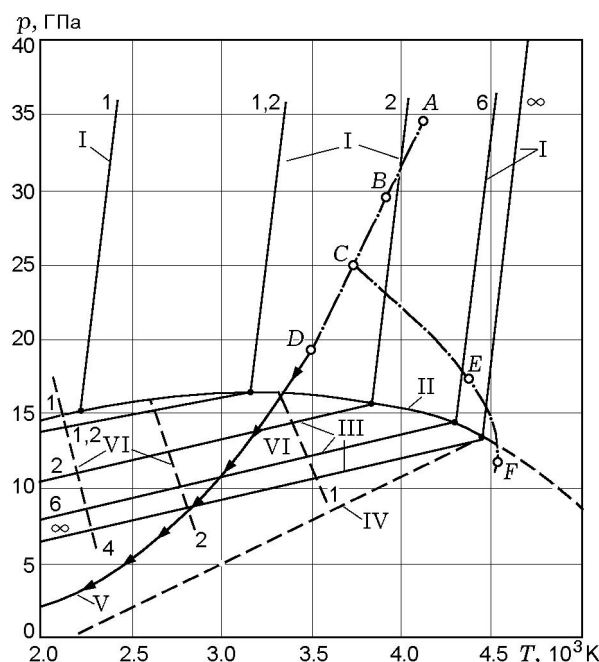


Рис. 1. Фазовая диаграмма наноуглерода и параметры детонации ВВ:

$A, B, C, D$  — параметры идеальной детонации Чепмена — Жуге непористых зарядов из гексогена, ТГ 36/64, ТГ 50/50 и тротила соответственно,  $E, F$  — то же самое для пористых зарядов из ТГ 50/50 плотностью 1.43 и 1.25 г/см<sup>3</sup> соответственно; I — линии плавления, II — линия тройных точек, III — линии термодинамического равновесия, IV — линия мгновенной графитизации алмаза, V — изоэнтропа расширения ПД для ТНТ, VI — линии максимальных температур начала аморфизации наночапель углерода размером 1, 2 и 4 нм при их охлаждении; цифры у линий I и III — размеры алмазного ядра в частицах наноалмаза, нм

диаграммы наноуглерода с параметрами идеальной детонации Чепмена — Жуге для ТНТ, ТГ 50/50, ТГ 36/64 и гексогена.

Как известно, давление в плоскости Чепмена — Жуге измеряется и рассчитывается точнее, чем температура. Систематическое различие значений давления ( $\Delta p \leq 2$  ГПа), измеряемого разными методами, связано с влиянием на них различий в кинетике реакции [33]. Для инженерных оценок давления в плоскости Чепмена — Жуге для непористых ВВ в ряду тротил — октоген на основании литературных данных нами получено выражение  $p = 19 + 70(p - 1.6)$  [ГПа].

Значения расчетных температур зависят от используемых уравнений состояния. Например, расчеты по уравнениям состояния ВКВ занижают температуру [23]. Лучше согласуются

Таблица 2

Параметры идеальной детонации в плоскости Чепмена — Жуге

ВВ	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$p$ , ГПа		$T$ , К	
		эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
ТНТ	1.60 ÷ 1.64	18 ÷ 19	18.3 ÷ 20.1	3 700 ( $\rho = 1.51$ г/см <sup>3</sup> )	3 500 ÷ 3 618
Гексоген	1.78 ÷ 1.80	34.5 ÷ 35.4	34.7 ÷ 35	4 500 ( $\rho = 1.66$ г/см <sup>3</sup> )	4 200
ТГ 36/64 (Comp. В)	1.713 ÷ 1.73	27 ÷ 29.2	27.4 ÷ 29.3	—	3 931 ÷ 4 063
ТГ 50/50	1.67 ÷ 1.68	24.6	24.4 ÷ 25.5	—	3 225 ÷ 3 900
Тетрил	1.7	—	23.9 ÷ 25.4	3 700, 4 300 ( $\rho = 1.61$ )	3 991 ÷ 4 063

ся с экспериментом температуры, рассчитанные по уравнениям состояния WCF4 [34]. Обратные нами по литературным данным наиболее надежные значения давления и температуры в плоскости Чепмена — Жуге приведены в табл. 2.

В расчетах большие значения  $p$  и  $T$  получаются в предположении, что углерод в ПД — графит, а меньшие значения  $p$  и  $T$  соответствуют углероду в ПД в виде алмаза. По нашему мнению, результаты практически не изменятся, если в расчетах алмаз заменить жидким наноуглеродом. О близости свойств алмаза и жидкого углерода свидетельствуют результаты исследования ударной сжимаемости алмазных микропорошков и УДА: все точки ударных адиабат лежат на прямых без каких-либо особенностей в области температур более 5 000 К, где должно быть плавление [12].

Кроме ошибок расчетов и измерений, наблюдается разброс параметров Чепмена — Жуге вокруг средних значений по физическим причинам (разнородность структур ВВ, различие в кинетике реакций в зоне их протекания, микротурбулентность). Поэтому в плоскости ( $p$ ,  $T$ ) это не точка, а площадка, размеры которой растут с увеличением степени неидеальности детонации и пористости ВВ.

Для ВВ в ряду тротил — гексоген средние параметры Чепмена — Жуге на фазовой диаграмме наноуглерода лежат на одной прямой и находятся в области жидких наночастиц углерода (см. рис. 1). Причем чем выше температура в этом ряду ВВ, тем более крупные частицы находятся в жидком состоянии в плоскости Чепмена — Жуге.

Параметры Чепмена — Жуге для ТНТ плотностью 1.55 г/см<sup>3</sup> располагаются вблизи линии тройных точек. Поэтому излом зависи-

мости  $D(\rho)$ , наблюдаемый при этой плотности ( $p = 16.6$  ГПа) [22, 24], обусловлен началом замены наночастиц сажи в зоне реакции наночаплями жидкого углерода, при этом полного плавления не достигается. Для сплавов ТГ параметры Чепмена — Жуге находятся глубоко в области, соответствующей жидкому наноуглероду, поэтому наблюдается второй излом ( $p = 20.5$  ГПа) [24], означающий окончание такой замены или окончание плавления в зоне реакции. При более высоких плотностях ВВ конденсирующийся углерод в зоне реакции полностью состоит из наночапель. Таким образом, процессы в этой зоне с ростом плотности ВВ аналогичны фазовым превращениям (плавлению) в ударных волнах с ростом давления (начало плавления — смесевой участок — окончание плавления) [26].

На рис. 1 показано положение изоэнтропы расширения продуктов детонации для ТНТ [30] (изоэнтропы для ТНТ и сплавов ТГ близки), на которой можно выделить следующие три участка.

1. Участок между параметрами Чепмена — Жуге и линией тройных точек. Здесь происходят коагуляция углерода и образование наночапель, размер которых определяется временем расширения ПД на этом участке и параметрами ПД (концентрация углерода, плотность, температура). При этом влияние времени ограничено, так как скорость роста наночапель быстро падает из-за уменьшения содержания в ПД первичных кластеров, слияние которых с наночаплями увеличивает их массу.

2. Участок между линией тройных точек и линиями равновесия для частиц различного размера. Только на этом участке изоэнтропы в интервалах  $p = 16 \div 10$  ГПа и  $T = 3\,400 \div 2\,900$  К происходят кристаллизация наночапель разме-

ром более 2 нм (см. рис. 1) и образование наноалмазов по известной для других материалов схеме пар — жидкость — кристалл. Поэтому только здесь важны минимальная скорость расширения ПД и оптимальная скорость охлаждения нанокapель продуктами детонации (рост скорости охлаждения увеличивает вероятность аморфизации нанокapель), например, за счет заключения заряда в массивную водяную оболочку. На границе ПД с водой реализуются давления от 7.5 (скользящая волна) до 18 ГПа (лобовая волна) [1], что практически совпадает с границами участка. Таким образом объясняется увеличение выхода наноалмазов и размера их частиц при использовании водяной оболочки.

Масштабный эффект (влияние масс заряда и оболочки на выход и свойства детонационных наноалмазов) проявляется только на участках 1 и 2. Кроме кристаллизации, на втором участке происходит аморфизация нанокapель размером менее 2 нм (см. рис. 1).

3. Участок полного расширения ПД от равновесных давлений до нуля. Здесь образуется только сажа. На участках 2 и 3 образуется сажа двух видов: в виде свободных частиц и связанная с частицами наноалмазов. Полная аморфизация переохлажденных нанокapель, не успевших кристаллизоваться на втором участке, дает свободную сажу, а частичная — связанную сажу.

Таким образом, образование наноалмазов в детонационной волне состоит из цепочки следующих процессов:

- a) конденсация углерода в зоне реакции с образованием первичных кластеров ( $d < 1$  нм);
- b) взаимодействие кластеров (жидкокапельная коалесценция) с образованием нанокapель;
- c) кристаллизация нанокapель с образованием наноалмаза в условиях достаточного времени их охлаждения турбулентными ПД в алмазной области или аморфизация нанокapель и кластеров с образованием свободной и связанной сажи.

#### ЛИНИИ АМОРФИЗАЦИИ НАНОКАПЕЛЬ УГЛЕРОДА

Многими авторами графитизация рассматривается как одна из основных проблем

синтеза УДА. Связано это с убеждением, что частицы УДА возникают в зоне реакции, а на изоэнтропе их надо сохранить быстрым охлаждением (так называемой «заморозкой»). Присутствие в получаемой шихте сажи считается результатом графитизации УДА. Однако из рис. 1 видно, что изоэнтропа непористых ВВ не пересекает линию мгновенной графитизации алмаза, на которой время 50 %-й графитизации равно нулю [12]. Ниже этой линии алмаз полностью и мгновенно теряет свою метастабильность и его сохранение невозможно. Максимальная температура полностью разгруженных ПД гексогена составляет 850 К [35], т. е. меньше температуры начала графитизации УДА (1200 ÷ 1300 К [12, 36]). Кроме того, при  $T = 1200$  К графитизация протекает очень медленно — на 10 % за 5 ч, а при  $T = 1300$  К — за 1 ч [1, 12], что несравнимо больше времени существования таких температур в ПД. Таким образом, при условии теплового равновесия УДА с ПД графитизация не должна происходить ни на изоэнтропе, ни после полной разгрузки ПД. Тем не менее, частичную графитизацию нельзя исключать, поскольку начальная температура нанокapель в ПД выше температуры ПД, а последняя может повышаться при взаимодействии ПД со стенками взрывной камеры. Кроме того, потери УДА возможны за счет газификации углерода ПД в условиях высоких остаточных температур в камерах с малым относительным объемом [14]. Газификация углерода — это его окисление кислородом, выделяющимся при диссоциации углекислоты и водяного пара согласно реакциям  $C + CO_2 \rightarrow 2CO$  и  $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ . Диссоциация подавляется давлением и снижением температуры. Например, если после полной разгрузки ПД в камере устанавливаются давление 1 МПа и температура 2500 К, то степень диссоциации менее 8 % [37]. Согласно расчетам [14] газификация углерода ПД начинается при остаточных температурах в камере выше 1550 К. Таким образом, более вероятны потери УДА за счет его окисления (окисление на воздухе начинается при  $T = 650$  К [34–36]). Наш анализ синтеза УДА предполагает использование камеры большого относительного объема, при котором остаточная температура в камере меньше 650 К, окисление УДА не происходит, а взаимодействие ПД со стенками камеры пренебрежимо мало повышает температуру ПД.

Если в зоне реакций образуются не части-

Таблица 3  
Разность удельных объемов аморфного углерода  
и алмаза

$p$ , ГПа	$\Delta v$ , см <sup>3</sup> /г, при $T$ , К				
	2 000	2 500	3 000	3 500	4 000
7	0.2863	0.2926	0.3071	0.3239	0.3437
10	0.2558	0.2580	0.2674	0.2782	0.2906
13.5	0.2313	0.2283	0.2371	0.2442	0.2510
15	0.2230	0.2218	0.2272	0.2333	0.2400
17	0.2134	0.21111	0.2159	0.2208	0.2265
20	0.2015	0.1985	0.2020	0.2058	0.2099

цы УДА, а наночастицы углерода, которые затем кристаллизуются на изоэнтропе, то аморфизацию наночастиц следует рассматривать как процесс, конкурирующий с кристаллизацией в условиях быстрого охлаждения. Например, аморфизация расплавов при их быстром охлаждении давно используется в технологии получения металлических стекол.

Температура замены кристаллизации аморфизацией ( $T_d$ ) зависит от размера частиц  $d$ , удельной поверхностной энергии  $\sigma_{c-a}$  межфазовой границы «кристалл — аморфная фаза», удельного объема аморфной фазы  $v_a$  и теплоты плавления  $\lambda$  [16]:

$$T_d/T_\infty = T' = 1 + 2\sigma_{c-a}v_a/\lambda d, \quad (1)$$

где  $T_\infty$  — постоянная для данного вещества температура, при которой аморфным может быть массивное тело ( $d = \infty$ ).

Как видно из (1), температура аморфизации растет с уменьшением размера частиц, что увеличивает вероятность аморфизации наночастиц углерода на изоэнтропе.

Принимаем, что аморфизация массивного кристалла алмаза (или его поверхностная графитизация) происходит при  $T_\infty = 1300$  К. Считаем аморфизацию алмаза его псевдоплавлением и поверхностную энергию межфазовой границы определяем согласно [38]:

$$\sigma_{c-a} = 2(v_a - v_c)\sigma_c/3v_a \quad (2)$$

( $v_a$  — удельный объем сажи,  $v_c$  — алмаза). Для алмазного октаэдра значение удельной поверхностной энергии при  $T = 3000$  К составляет  $\sigma_c = 5 \cdot 10^{-4}$  Дж/см<sup>2</sup> [39].

Удельные объемы сажи и алмаза и их разности  $\Delta v$  находятся по уравнениям состояния

[30, 40] (см. табл. 3), а теплота плавления  $\lambda = \Delta S T_d = 0.286 T_d$  [30], где  $\Delta S$  — скачок энтропии при плавлении. Подставляя значения  $\sigma_c$  и  $\lambda$  в (1) и (2), получаем следующее выражение для расчета температуры аморфизации:

$$T'(T' - 1) - 17.9\Delta v/d = 0, \quad (3)$$

$$T' = 0.5 + (0.25 + 17.9\Delta v/d)^{0.5}.$$

Результаты расчета максимальных температур аморфизации наночастиц углерода представлены на рис. 1. Как видно, кристаллизация наночастиц размером 1 нм вообще невозможна, наночастицы размером до 2 нм аморфизуются в алмазной области, а более 2 нм — в области графита. С ростом давления температура аморфизации уменьшается. Очевидно, что для кристаллизации частиц размером более 2 нм нужно определенное время существования «алмазных» условий на изоэнтропе расширения ПД, а слишком быстрое охлаждение наночастиц приведет к их аморфизации.

Таким образом, показано, что вероятность графитизации УДА мала, а основная масса свободной сажи в ПД является продуктом аморфизации наночастиц углерода, а не графитизации УДА, как это общепринято. Назовем еще две возможные причины возникновения сажи в получаемой смеси.

1. Неидеальность детонации в части объема заряда (зона инициирования, граничные условия), при которой  $p, T$ -условия детонации находятся ниже линии тройных точек и конденсация углерода идет по схеме пар — аморфный углерод.

2. Согласно [41] при детонационном разложении молекул ВВ образуется метан, который при расширении ПД разлагается по реакции  $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ , но уже с образованием сажи (при нормальном давлении заметная степень диссоциации метана наблюдается при  $T = 800$  °С).

## АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ДЕТОНАЦИИ ЗАРЯДОВ ВВ

Степень превращения углерода продуктов детонации в наноалмазы определяется условиями детонации, прежде всего давлением в детонационной волне. Поэтому для оптимизации синтеза наноалмазов необходимо понимание возможных причин снижения давления детонации у реальных зарядов ВВ.

Расчетные параметры Чепмена — Жуге максимально возможные и относятся к идеальной детонации, в которой реакция проходит полностью, до образования равновесного состава ПД. При этом углерод окисляется до  $\text{CO}_2$ , а количество свободного углерода максимально. Но на практике в значительной части объема взрывающегося заряда, как правило, реализуются режимы неидеальной и нестационарной детонации с незавершенной реакцией (углерод окисляется до  $\text{CO}$ ), для которых характерны меньшие значения давлений и температур (и содержания свободного углерода в ПД), что негативно сказывается на синтезе наноалмазов. Например, согласно расчетам [23] при завершенности реакции на 50 % имеем  $p_{50}/p_{100} = 0.337$  и  $T_{50}/T_{100} = 0.546$ . Как видно, давление падает примерно вдвое быстрее температуры.

В реальных условиях взрыва зарядов ВВ неидеальные и нестационарные режимы детонации возникают по следующим причинам [42, 43].

1. Боковая и задняя разгрузка зоны реакции. Пример: детонация цилиндрических зарядов диаметром меньше предельного для данного ВВ. Для любых безоболочечных зарядов во внешнем слое толщиной, примерно равной половине критического диаметра, реакция практически не идет из-за быстрой разгрузки.

2. Малое давление инициирования заряда. По заряду сначала идет инициирующая ударная волна, затем на некоторой глубине (до нескольких миллиметров) она переходит в детонационную.

3. Расходящаяся сферическая детонационная волна, возникающая при инициировании заряда инициатором малого диаметра («точечным»), например, капсюлем-детонатором.

Скорость  $D_R$  расходящейся волны растет с радиусом волны  $R$  по закону [42]

$$D_R = D_\infty(1 - 3.5a/R), \quad (4)$$

где  $D_\infty$  — скорость идеальной плоской волны,  $a$  — ширина зоны реакции. Тогда  $\Delta D_R = D_\infty \cdot 3.5a/R$ ;  $\Delta p_R = 2\Delta D_R = 7D_\infty a/R$ ;  $p_R = p_\infty - \Delta p_R$ , где  $p_\infty$  — давление в плоской волне. Для некоторых ВВ результаты расчета  $p_R$  по уравнению (4) при  $R = 10, 20, 30$  мм приведены в табл. 4 (в предположении  $a = \text{const}$ ).

Неидеальность детонации заметно уменьшает метательную способность ВВ, т. е. интегральное энерговыделение, или импульс ПД [43]. Например, при «точечном» инициирова-

Таблица 4  
Давление в плоскости Чепмена — Жуге  
в расходящейся детонационной волне

ВВ	$a$ , мм	$D_\infty$ , км/с	$p_\infty$ , ГПа	$p_R$ , ГПа, при $R$ , мм		
				10	20	30
ТНТ литой	1.36	6.94	19.0	12.4	15.7	16.9
ТНТ пресс.	0.87	6.94	19.0	15.8	16.9	17.6
ТГ 50/50	0.64	7.65	25.0	21.6	23.3	23.9
ТГ 40/60	0.50	7.85	28.0	25.3	26.6	27.1
Гексоген	0.36	8.67	34.5	32.3	33.4	33.8
ТАТБ	1.56	7.86	31.5	22.9	27.2	28.6

нии измеренная потеря метательной способности заряда тротила толщиной 10 мм составляет 25 % [43], что согласуется с расчетным уменьшением давления в расходящейся волне.

Таким образом, в объеме заряда вблизи точки инициирования выход наноалмазов должен снижаться вплоть до нуля, что определяет влияние формы заряда на выход УДА. Исходя из наших экспериментов наилучшей формой заряда для синтеза УДА является удлиненный цилиндр [1, 12], поскольку в этом случае относительный объем заряда с неидеальной детонацией вблизи инициатора наименьший.

Таким образом, детонацию реальных зарядов ВВ характеризуют некоторые эффективные значения параметров Чепмена — Жуге, интегрированные по объему заряда с данными геометрии и способом инициирования. Как правило, эти значения меньше справочных для данного ВВ.

Для снижения степени неидеальности детонации целесообразно инициировать заряды плоской ударной волной с давлением, равным давлению Чепмена — Жуге, и заключать заряд в массивную оболочку (например, из воды или льда). Кроме того, при взрыве заряда в оболочке время охлаждения наноалмазов увеличивается, что снижает вероятность аморфизации нанокпель. В этом случае УДА получается, даже если взрыв проходил в воздухе [1, 12] и, следовательно, остаточная температура в камере меньше температуры начала окисления УДА (650 К). При взрыве в оболочке материал и плотность оболочки, а также теплоемкость газа во взрывной камере практически не влияют на выход УДА (влияет только



масса оболочки). Согласно [14] при взрыве в водяной оболочке максимальная температура ПД во взрывной камере снижается вдвое и не превышает  $600 \div 800$  К при массе водяной оболочки, равной десяти массам заряда. Такая низкая остаточная температура полностью исключает графитизацию и газификацию УДА. Как показано в [1, 13], с увеличением толщины водяной оболочки выход УДА растет, достигая максимума при массе оболочки, примерно равной десяти массам заряда. Отметим, что ледяная оболочка хуже водяной, поскольку между льдом и зарядом обычно остаются зазоры, из-за которых давление в ПД у поверхности падает ниже давления тройных точек, и УДА в объеме у поверхности не образуются.

Представляют интерес результаты трех опытов, проведенных нами в следующих условиях [12]: взрывная камера  $\varnothing 0.8 \times 9$  м, объем  $4.5 \text{ м}^3$ , заполнена воздухом; водяная оболочка  $\varnothing 350 \times 1200$  мм; инициирование электродетонатором поверхности  $\varnothing 5.8$  мм; заряды из ТГ 40/60 массой  $4.8 \div 5$  кг и плотностью  $1.68 \text{ г/см}^3$ .

Первый заряд был выполнен в виде шара, инициируемого в центре, второй заряд — в виде цилиндра  $\varnothing 60 \times 1000$  мм, инициируемого в центре торца. Для длинного цилиндра влияние неидеальной детонации в зоне «точечного» инициирования мало, но велика поверхность заряда. Для шара, наоборот, поверхность минимальна, но велико влияние неидеальной детонации в центре. В обоих опытах выход УДА одинаков ( $\approx 12\%$ ).

В третьем опыте инициируемый в центре заряд в виде шара был заключен в стальную оболочку массой 3.6 кг и помещен в такую же оболочку из воды, как в предыдущих двух опытах. В результате отражения от стали расходящейся детонационной волны в ПД создается сходящаяся ударная волна, которая повышает давление в центральном объеме с неидеальной детонацией и переводит образовавшиеся в этой области кластеры в область жидкого нанокристаллического углерода. Кластеры сливаются в наноклапты и тем самым создают дополнительный исходный материал для последующей кристаллизации УДА. В результате в этом опыте выход УДА вырос до рекордного значения 14 %.

Условия третьего опыта интересны также как возможный способ увеличения выхода УДА, например, при взрыве зарядов из ТГ 70/30 (углерода много, но параметры Чепмена — Жуге низкие).

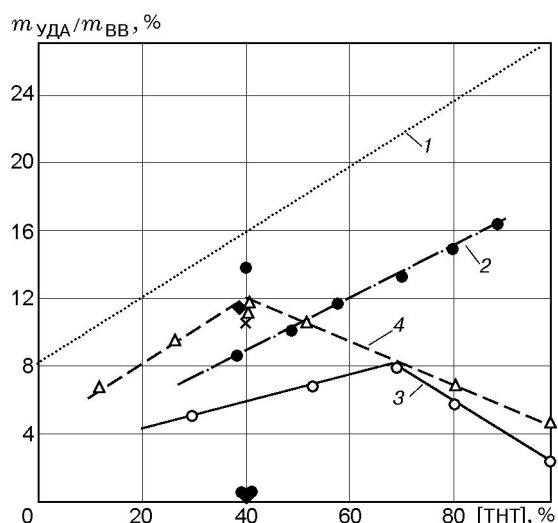


Рис. 2. Выход наноалмазов относительно массы взрываемого заряда в зависимости от содержания тротила в сплаве тротил — гексоген:

1 — расчетное, максимально возможное количество свободного углерода в ПД при окислении углерода тротила до  $\text{CO}_2$ ; 2 — экспериментальный выход конденсированного углерода при взрыве зарядов  $m = 0.3$  кг в среде  $\text{CO}_2$  в камере объемом  $V = 2.14 \text{ м}^3$ ; экспериментальный выход наноалмазов: 3 — условия те же, что и для зависимости 2; 4 — взрывы в водяной оболочке  $\varnothing 350 \times 1200$  мм:  $\Delta$  — шары,  $m = 5$  кг, инициирование из центра,  $V = 4.5 \text{ м}^3$ ,  $\bullet$  — шар ТГ 40/60,  $m = 5$  кг, заключен в дополнительную сферическую оболочку из стали массой 3.6 кг, инициирование из центра,  $V = 4.5 \text{ м}^3$ ,  $\times$  — цилиндр, ТГ 40/60,  $m = 10$  кг,  $V = 100 \text{ м}^3$ , оболочка из льда,  $\blacklozenge$  — цилиндр  $\varnothing 60 \times 1000$  мм, ТГ 40/60,  $m = 4.8$  кг,  $V = 4.5 \text{ м}^3$ ,  $\heartsuit$  — шар, ТГ 40/60,  $m = 20$  кг, взрыв в воздухе,  $V = 27 \text{ м}^3$ .

Отметим, что расстояние от воды до стенок камеры (225 мм) и отношение объема камеры к массе заряда ( $1 \text{ м}^3/\text{кг}$ ) были очень малы. Тем не менее, благодаря водяной оболочке в этих условиях получен максимальный выход УДА.

Большая эффективность взрыва в водяной оболочке по сравнению с взрывом в  $\text{CO}_2$  видна из рис. 2 [12].

На параметры Чепмена — Жуге также влияет пористость взрываемых зарядов (см. рис. 1). С ростом пористости давление непрерывно падает, а температура сначала растет (за счет «горячих» пор), а затем падает (из-за снижения теплоты взрыва) [35]. Кроме того, с ростом пористости уменьшается участок энтропии расширения ПД, проходящий в алмаз-

ной области, увеличивается температура входа изоэнтропы в область графита. При этом изоэнтропа может пересекать линию мгновенной объемной графитизации (см. рис. 1). Например, такая ситуация реализуется при разгрузке ПД из плоскости Чепмена — Жуге с параметрами  $p \leq 20$  ГПа и  $T \geq 4000$  К.

Наконец, и неидеальность детонации, и пористость заряда уменьшают количество свободного углерода в ПД [35, 42] и, как следствие этого, снижают выход наноалмазов.

Таким образом, для синтеза наноалмазов необходимо использовать заряды с минимальной пористостью, взрывающиеся в условиях, обеспечивающих минимальную неидеальность детонации.

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В синтезе УДА можно выделить два критических параметра: линию тройных точек и минимальный размер наночапель ( $d_{\min}$ ), способный кристаллизоваться в алмазной области.

Линия тройных точек разделяет области с различной кинетикой образования частиц наоуглерода: выше линии идет процесс пар — жидкость, ниже — пар — аморфная фаза. В первом случае размер образующихся наночапель должен быть больше, так как первичные кластеры соединяются в результате жидкокапельной коалесценции. Очевидно, кристаллизация уже готового конденсированного жидкого состояния углерода должна проходить быстрее, чем строительство кристалла из пара одиночными атомами или их небольшими группами в виде фрагментов бензольного кольца.

В области алмаза ниже линии тройных точек без участия жидкокапельной коалесценции и в условиях меньших плотностей и температур возникают более мелкие аморфные частицы, меньше  $d_{\min}$ , которые при охлаждении не кристаллизуются и остаются аморфными (по аналогии с неграфитизируемой сажей). Кроме того, наночастицы не могут кристаллизоваться в виде наноалмаза, поскольку находятся вблизи линий равновесия, где критический радиус зародыша алмаза больше размера частиц.

Существование минимального размера наночапель углерода разделяет наночапли на две части: из наночапель диаметром больше  $d_{\min}$  образуются УДА (при условии достаточного времени для кристаллизации под давлением) и аморфный углерод (при условии достаточно

быстрого охлаждения и уменьшения давления), а из наночапель меньше  $d_{\min}$  — только аморфный углерод.

Уменьшение плотности и температуры ПД с уменьшением параметров Чепмена — Жуге сдвигает распределение частиц в сторону меньших размеров. Содержание наночапель размером меньше  $d_{\min}$  растёт, следовательно, растёт количество аморфного углерода в шихте. Ниже линии тройных точек размеры всех образующихся частиц меньше  $d_{\min}$  и в шихте УДА отсутствует. Такое представление о синтезе УДА иллюстрируют экспериментальные данные, приведенные на рис. 2 [12].

Согласно результатам экспериментов при нормальной детонации непористых зарядов из сплавов ТГ с содержанием ГНТ 40 % и меньше возникают наночапли, размеры которых разделены по границе  $d_{\min}$  в соотношении  $\approx 25/75$ , т. е. в получаемой шихте содержится 75 % наноалмазов. Неидеальность детонации уменьшает это количество.

С увеличением содержания тротила в сплаве ТГ количество углеродных частиц в ПД растёт, но одновременно их размеры уменьшаются (снижается скорость коалесценции кластеров), что снижает выход УДА (см. рис. 2). По-видимому, выход УДА для ТГ 70/30 можно увеличить примерно вдвое, если применить следующие способы:

- 1) создание пересжатой детонации (эффективность проверена в [5] для тротила);
- 2) существенное увеличение массы заряда и водяной оболочки (увеличение времени компенсирует снижение скорости коалесценции);
- 3) то же, но заряд заключен в дополнительную стальную оболочку (проверено нами для ТГ 40/60, см. рис. 2).

Из изложенного выше следует, что для синтеза УДА прежде всего необходимо создать условия для возникновения в ПД наночапель размерами более 1.8 нм, а затем создать условия для их кристаллизации на изоэнтропе. Очевидно, кроме высоких давления и температуры, важным условием является время, достаточное для протекания этих процессов. Масштабный фактор влияет как на ударно-волновой синтез алмаза, так и на детонационный. Поэтому распространенное представление о необходимости как можно более быстрого охлаждения ПД («замораживания») относится не к синтезу, а к сохранению алмаза за счет снижения остаточной температу-

Таблица 5

Условия оптимального синтеза детонационных наноалмазов

Условия синтеза	Способы реализации условий синтеза
Конденсация максимального для данного ВВ количества свободного углерода	Детонация зарядов ВВ с минимальными пористостью и степенью неидеальности
Конденсация углерода в области жидкого наноуглерода	Использование сплавов ТГ или ТНТ/октоген с давлением в плоскости Чепмена — Жуге более $\approx 22$ ГПа
Максимально возможные времена существования в ПД условий жидкого наноуглерода и его кристаллизации при давлениях в ПД более $\approx 10$ ГПа	Детонация зарядов массой более $\approx 5$ кг в водяной оболочке массой более $\approx 10$ масс заряда
Проведение взрывов в условиях, обеспечивающих отсутствие процессов аморфизации, окисления и графитизации	Взрыв зарядов в массивной водяной оболочке

ры во взрывной камере (после полной разгрузки ПД). При быстром охлаждении в области алмаза кристаллизация нанокapель заменяется их аморфизацией. Отсутствие «замораживания» при взрыве зарядов большой массы и (или) в оболочке не уменьшает, а увеличивает выход УДА. Поэтому более правильное требование — максимально возможное время разгрузки в интервале от параметров Чепмена — Жуге до значения  $\approx 10$  ГПа и затем быстрое охлаждение после разгрузки до температуры  $< 1200$  К. Также ошибочно представление о целесообразности использования для синтеза УДА ВВ с низкой температурой детонации [7].

В табл. 5 приведены общие условия, необходимые для реализации оптимального синтеза, т. е. с максимально возможным выходом УДА относительно массы взрываемого заряда.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проанализированы  $p, T$ -условия детонации для ВВ, используемых для синтеза наноалмазов. Сопоставление с фазовой диаграммой наноуглерода показало, что для этих ВВ параметры Чепмена — Жуге находятся в области жидкого наноуглерода. Поэтому в зоне реакции образуются нанокapли углерода, которые затем кристаллизуются в наноалмазы на участке изоэнтропы расширения продуктов детонации, проходящем через область наноалмазов в интервалах  $p = 16,5 \div 10$  ГПа и  $T = 3400 \div 2900$  К. Это объясняет экспериментально найденное влияние на синтез наноалмазов массы ВВ и оболочки вокруг заряда, замедляющих разгрузку на этом участке. Кроме того, применение водяной оболочки вдвое снижает температуру ПД, что исключает окисление и влияние стенок камеры на выход УДА.

Сделана оценка снижения давления в зависимости от радиуса расходящейся сферической детонационной волны, что уменьшает выход УДА в объеме заряда вблизи «точечного» инициатора.

Таким образом, образование наноалмазов идет по известной схеме пар — жидкость — кристалл с охлаждением инертными и турбулентными ПД. Причем в этой схеме важна роль масштабного фактора, т. е. времени существования в ПД давлений и температур выше линии тройных точек (для образования нанокapель размером более 1.8 нм) и затем на изоэнтропе — давлений более 10 ГПа (для кристаллизации нанокapель).

Проанализированы условия аморфизации нанокapель при их быстром охлаждении продуктами детонации. Сделан вывод о том, что графитизации УДА при расширении ПД не происходит, а содержащаяся в получаемой шихте сажа является продуктом аморфизации. Рассчитаны положения на фазовой диаграмме линий максимальных температур аморфизации нанокapель различных размеров, согласно которым на изоэнтропе ПД нанокapли с  $d < 1$  нм вообще не могут кристаллизоваться, нанокapли с  $d < 2$  нм аморфизируются в алмазной области, а с  $d > 2$  нм — в области графита.

Сформулированы условия и способы их реализации для синтеза с максимально возможным выходом УДА.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Волков К. В., Даниленко В. В., Елин В. И. Синтез алмаза из углерода продуктов детонации ВВ // Физика горения и взрыва. 1990. Т. 26, № 3. С. 123–125.

2. Greiner N. R., Phillips D. S., Johnson F. J. D. Diamonds in detonation soot // Nature. 1988. V. 333. P. 440–442.
3. Лямкин А. И., Петров Е. А., Ершов А. П. и др. Получение алмазов из ВВ // Докл. АН СССР. 1988. Т. 302, № 3. С. 611–613.
4. Ставер А. М., Ершов А. П., Лямкин А. И. Исследование детонационного превращения конденсированных ВВ методом электропроводности // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20, № 3. С. 79–82.
5. Титов В. М., Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю. Исследование процесса синтеза ультрадисперсного алмаза в детонационных волнах // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 3. С. 117–125.
6. Мальков И. Ю., Филатов Л. И., Титов В. М. и др. Образование алмаза из жидкой фазы углерода // Физика горения и взрыва. 1993. Т. 29, № 4. С. 131–134.
7. Акимова Л. Н., Губин С. А., Одинцов В. В., Пепекин В. И. Детонация взрывчатых веществ с образованием алмаза // Докл. V Всесоюз. совещ. по детонации. Красноярск, 1991. Т. 1. С. 14–19.
8. Ставер А. М., Лямкин А. И. Получение ультрадисперсных алмазов из взрывчатых веществ // Ультрадисперсные материалы. Получение и свойства: Межвуз. сб. Красноярск, 1990. С. 3–22.
9. Detonation Nanodiamonds and Related Materials: Bibliography Index. First issue. St. Petersburg, 2003.
10. Куперштох А. Л., Ершов А. П., Медведев Д. А. Модель коагуляции углеродных кластеров при высоких плотностях и температурах // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 4. С. 102–109.
11. Анисичкин В. Ф., Долгушин Д. С., Петров Е. А. Влияние температуры на процесс роста ультрадисперсных алмазов во фронте ДВ // Физика горения и взрыва. 1995. Т. 31, № 1. С. 109–112.
12. Даниленко В. В. Синтез и спекание алмаза взрывом. М.: Энергоатомиздат, 2003.
13. Выскубенко Б. А., Даниленко В. В., Лин Э. Э. и др. Влияние масштабных факторов на размеры и выход алмазов при детонационном синтезе // Физика горения и взрыва. 1992. Т. 28, № 2. С. 108–109.
14. Мазанов В. А. Макрокинетика сохранения конденсированного углерода и детонационного наноалмаза в герметичной взрывной камере // Физика твердого тела. 2004. Т. 46, вып. 4. С. 614–620.
15. Huang Fenglei, Tong Yi, Yun Shourong. Synthesis mechanism and technology of ultrafine diamond from detonation // Физика твердого тела. 2004. Т. 46, вып. 4. С. 601–604.
16. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П. Ультрадисперсные металлические среды. М.: Атомиздат, 1977.
17. Суругин А. Г. Образование аэрозолей при объемной конденсации быстрого типа: Автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М., 1976.
18. Бабушкин А. Ю., Лямкин А. И., Ставер А. М. Особенности получения ультрадисперсного материала на основе углерода из взрывчатых веществ // Докл. V Всесоюз. совещ. по детонации. Красноярск, 1991. Т. 1. С. 81–83.
19. Пат. СССР SU 181329. Автор. заявка с приор. от 12.05.91. Взрывная камера для синтеза сверхтвердых материалов / В. В. Даниленко, В. И. Трефилов, В. Н. Даниленко.
20. Губин С. А., Одинцов В. В., Пепекин В. И., Сергеев С. С. Влияние формы и размера кристаллов графита и алмаза на фазовое равновесие и параметры детонации ВВ // Хим. физика. 1990. Т. 9, № 3. С. 401–417.
21. Van Thiel M., Ree F. H. Properties of carbon clusters in TNT detonation products. Graphite — diamond transition // J. Appl. Phys. 1987. V. 62, N 5. P. 1761–1767.
22. Першин С. В. Об образовании алмаза при детонации тринитротолуола // Докл. IV Всесоюз. совещ. по детонации. 1988. Т. 1. С. 1–5.
23. Mader C. L. Numerical Modeling of Explosives and Propellants. 2nd ed. New York: CRC Press, 1998.
24. Першин С. В., Цаплин Д. Н., Антипенко А. Г. О возможности образования алмаза при детонации тетрила // Докл. V Всесоюз. совещ. по детонации. 1991. Т. 2. С. 233–236.
25. Лобойко Б. Г., Любятинский С. Н. Зоны реакции детонирующих твердых взрывчатых веществ // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 6. С. 45–64.
26. Кормер С. Б., Сеницын М. В., Кириллов Г. А., Урлин В. Д. Экспериментальное определение температур ударно сжатых NaCl и KCl и их кривых плавления до давлений 700 кбар // Журн. эксперим. и теор. физики. 1965. Т. 48, вып. 4. С. 1033.
27. Korobenko V. N., Savvatimskiy A. I. Blackbody design for high temperature (1800 to 5500 K) of metals and carbon in liquid states under fast heating // Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry. New York, 2003. V. 7. P. 783–788.
28. Петров Ю. И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982.
29. Верещагин А. Л. О фазовой диаграмме ультрадисперсного углерода // Физика горения и взрыва. 2002. Т. 38, № 3. С. 119–120.
30. Даниленко В. В. Фазовая диаграмма наноуглерода // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, № 4. С. 110–116.

31. **Алексенский А. Е., Байдакова М. В., Вуль А. Я., Сиклицкий В. И.** Структура алмазного кластера // Физика твердого тела. 1999. Т. 41, вып. 4. С. 740–743.
32. **Malkov Yu., Titov V. M.** Structure and properties of detonation soot particles // Shock Compression of Condensed Matter — 1995: Proc. of the Conf. of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter. Seattle, USA, August 13–18, 1995. AIR Press, 1995. Pt 2. P. 783–786.
33. **Альтшулер Л. В., Доронин Г. С., Жученко В. С.** Режимы детонации и параметры Жуге конденсированных взрывчатых веществ // Физика горения и взрыва. 1989. Т. 25, № 2. С. 84–103.
34. **Bante J., Chirat R.** Which equation of state for carbon in detonation products? // The 8th Symp. (Intern.) on Detonation. New Mexico, 1985. P. 287–295. (Preprint).
35. **Физика взрыва.** 2-е изд. / Под ред. К. П. Станюковича. М.: Наука, 1975.
36. **Алексенский А. Е., Байдакова М. В., Вуль А. Я. и др.** Фазовый переход алмаз — графит в кластерах ультрадисперсного алмаза // Физика твердого тела. 1997. Т. 39, № 6. С. 1125–1134.
37. **Андреев К. К., Беляев А. Ф.** Теория взрывчатых веществ. М.: ГНТИ Оборонгиз, 1960.
38. **Задумкин С. Н.** К вопросу о величине межфазной поверхностной энергии металлов на границе кристалл — расплав // Докл. АН СССР. 1960. Т. 130, № 4. С. 810–811.
39. **Алмаз: Справочник** / Под ред. Д. Ф. Федосеева, Н. В. Новикова, А. С. Вишневецкого и др. Киев: Наук. думка, 1981.
40. **Даниленко В. В.** Термодинамика превращения графит — алмаз // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 5. С. 137–142.
41. **Анисичкин В. Ф.** О механизме выделения углерода при детонационном разложении веществ // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 5. С. 100–106.
42. **Физика взрыва.** 3-е изд., перераб. / Под ред. Л. П. Орленко. М.: Физматлит, 2002. Т. 1.
43. **Даниленко В. В., Пачурин Ю. М.** Влияние неидеальности детонации зарядов ВВ на энергию метаемых пластин // Физика горения и взрыва. 1987. Т. 23, № 1. С. 46–49.

*Поступила в редакцию 16/XI 2004 г.*