

ДИНАМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЛМАЗА ИЗ ГЕНТАДЕКАНА

С. В. Першин, С. В. Пятернев, А. И. Рогачева

(Черноголовка)

Исследования процесса карбонизации органических веществ в условиях динамического воздействия высоких давлений и температур не получили до настоящего времени должного развития. Между тем знание условий, механизмов и кинетики образования многообразных кристаллических и аморфных форм углерода из органических веществ представляет значительный интерес для таких далеких друг от друга отраслей науки, как органическая химия, гео- и астрохимия, геология, планетология, материаловедение и др. Возможность синтеза алмаза из органических веществ в условиях как статического [1], так и динамического [2] сжатия доказана экспериментально.

В настоящей работе предпринята попытка динамического синтеза алмаза из углеводородов алифатического и ароматического рядов. Попытка вызвана необходимостью подтвердить правильность вывода работы [2] о динамическом синтезе алмаза из полимерного органического вещества каменного метеорита — углистого хондрита Мигеи, а не из свободного углерода, который в малых количествах мог содержаться в этом веществе.

Эксперименты по ударному сжатию бензола, нафталина, парафина и нормального гентадекана с последующим сохранением продуктов их ударного сжатия проводились по схеме осесимметричного нагружения скользящей детонационной волной цилиндрической ампулы [3], модифицированной для обработки в ней легкоожимаемых жидким и легко-плавких веществ. По проведенным оценкам время действия высокого давления на вещество в ампуле составило ~ 10 мкс. Давления в органических веществах за фронтом маxовского диска трехударной конфигурации, распространяющейся по веществу со скоростью детонации (7,65 км/с) взрывчатого вещества [4], рассчитанные с использованием известных ударных адиабат, составили: в бензоле 24,0, в нафталине 28,8, в парафине 24,3 ГПа. Ударные адиабаты бензола и парафина заимствованы из работ [5, 6], а ударная адиабата нафталина с начальной плотностью 1,17 г/см³ зарегистрирована авторами и выражается зависимостью $D = 2,75 + 1,52 U$, где D — скорость ударной волны; U — массовая скорость вещества за ее фронтом. Сведения по ударной сжимаемости гентадекана в литературе отсутствуют, однако давление за фронтом маxовской волны в гентадекане, который входит в состав нормальных парафинов, может быть оценено приблизительно равным давлению в парафине.

Углеродную фракцию из сохраненного образца выделяли отмывкой в органических растворителях, а обогащали фракцию алмазом кипячением в кислоте.

Дифрактограммы углеродной фракции снимали на приборе ДРОН-2 в фильтрованном медном излучении. Во всех случаях на дифрактограммах углеродных фракций регистрировались отражения гексагонального графита, соответствующие hkl (002), (004). Только на дифрактограмме углеродной фракции гентадекана, прошедшей обработку в кислоте, зарегистрированы отражения (рис. 1), соответствующие hkl (111) и (220) кубического алмаза. По отношению интенсивностей отражений (111) алмаза и (002) графита содержание алмаза в этой фракции 25—30%. Выход алмаза из исходного органического вещества 0,15%. Частицы порошка оставляют царапины на поверхности кварца. Следует отметить, что отражения, соответствующие графиту, становятся более узкими и четкими (см. рис. 1, a) после обработки углеродной фракции кислотой, в которой прежде всего растворяется аморфная часть углерода.

Размеры частиц алмаза, определенные в электронном микроскопе, находятся в пределах от сотых долей микрона до нескольких микрон.

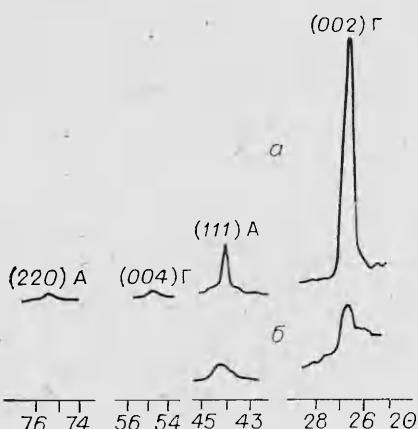


Рис. 1. Дифрактограммы углеродной фракции продуктов ударного сжатия чистого гептадекана.
а) после химического обогащения на алмаз; б) до обогащения.

Рис. 3. Снимок в оптическом микроскопе кристалла алмаза, полученного ударным сжатием смеси гептадекана с железом.

Внесение в исходный гептадекан мелких, полученных детонационным способом [7] частиц алмаза к повышению выхода алмаза из ударно-сжатого органического вещества и к увеличению размера алмазных частиц не привело. Значительное (более чем на порядок) увеличение размеров прозрачных частиц алмаза при практически прежнем выходе достигнуто в результате добавления к исходному гептадекану равного по массе количества стальной (Ст. 3) стружки толщиной 0,1 мм.

Массовое распределение (m_i) выделенных из продуктов ударного сжатия этой смеси частиц алмаза по размерам приведено на гистограмме (рис. 2), полученной по результатам обсчета тысячи частиц на оптическом микроскопе. Основная масса алмаза состоит из частиц с $r \approx 25-45$ мкм. Форма частиц изменяется от чешуйчатой до частично или полностью огранненой изометричной. На рис. 3 приведена фотография одного из наиболее четко огранненных монокристаллов алмаза с $r \approx 50$ мкм. Однако чаще встречаются частицы, у которых огранка сочетается с овальной или неправильной формой поверхности.

Полная картина карбонизации органического вещества и образования алмазных частиц из свободных атомов углерода с учетом газодинамических течений вещества в ампуле сохранения достаточно сложна для простого описания. Разложение органического вещества и появление свободных атомов углерода, сохраняющихся в момент выделения SP^3 -орбитали, может происходить непосредственно во фронте ударной волны [8]. Можно предположить, что образование зародышей алмаза из готовых к этому атомов углерода (атомам углерода в алмазе свойственны SP^3 -орбитали) происходит также во фронте ударной волны. Кристаллы алмаза из этих зародышей растут уже за фронтом ударной волны со скоростью значительно большей, чем на затравках алмаза, внесение которых в исходное вещество, как отмечалось, не приводит к повышению выхода алмаза из вещества, претерпевшего ударное сжатие. Возможно, что причина такого различия заключается в состоянии поверхности затравоч-

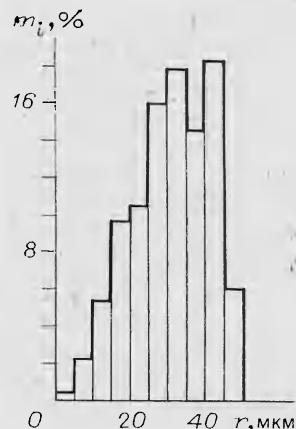


Рис. 2. Гистограмма распределения по размеру частиц алмаза, синтезированного из смеси гептадекана с железом.



ных алмазов, например присутствие на ней адсорбированных веществ.

Положительное влияние на увеличение размеров алмаза добавки к исходному органическому веществу дисперсного железа может состоять как в повышении давления, а следовательно, температуры вещества в отраженных от частиц железа ударных волнах, так и в повышении конвективного переноса вещества относительно зародышей алмаза в результате возникновения множественных тангенциальных разрывов, приводящих к интенсивному перемешиванию вещества. Не исключено также химическое участие железа в процессе алмазообразования в процессе динамического нагружения гептадекана. Незначительный выход алмазов не позволяет использовать примененный способ в практике.

Поступила в редакцию 4/VIII 1983,
после доработки — 26/II 1985

ЛИТЕРАТУРА

1. R. H. Wentorf. J. Phys. Chem., 1965, 69, 3063.
2. Г. П. Вдовыкин, А. И. Дремин, С. В. Першин и др. ФГВ, 1973, 9, 4, 535.
3. Ю. Н. Рябинин. ЖТФ, 1956, 26, 12, 2661.
4. Г. А. Агадуров, А. И. Дремин, Г. И. Канель и др. ФГВ, 1967, 3, 2, 281.
5. R. D. Dick. J. Chem. Phys., 1979, 71, 8, 3203.
6. А. И. Дремин, И. А. Карпухин. ПМТФ, 1960, 3, 184.
7. Международная заявка РСТ/SU 80/00 136. WO 82/00458, 18.02.82.
8. О. В. Yakusheva, V. V. Yakushev, A. N. Dremin. High Temperature — High Pressure, 1971, 3.

УДАРНО-ВОЛНОВОЕ НАГРУЖЕНИЕ ОБРАЗЦОВ С МИНИМАЛЬНОЙ ОСТАТОЧНОЙ ДЕФОРМАЦИЕЙ

M. A. Mogilevskiy

(Новосибирск)

При изучении влияния плоской ударной волны на структурные изменения и упрочнение материалов обычно в качестве параметров ударного нагружения рассматривают давление на фронте и длительность нагружения, т. е. время пребывания при предельном сжатии [1, 2]. Процесс деформирования при истинном ударно-волновом нагружении состоит из стадий ударного сжатия на фронте, выдержки при предельном сжатии и разгрузки до исходной плотности (если пренебречь повышением температуры и образованием дефектов) с практически нулевой остаточной деформацией. Недостаточная жесткость обоймы приводит к наложению на истинную картину деформации при ударном нагружении добавочного растекания. Вследствие высокого уровня напряжений работа деформации при растекании, как показано расчетом [3], может достигать 1000% от работы при ударном сжатии, что оказывает определяющее воздействие на структурные изменения и упрочнение [4].

Эксперименты по нагружению плоской ударной волной проводятся посредством метания пластины заданной толщины на гладкоствольной пушке либо детонацией заряда ВВ. Обойма вокруг образца рассчитывается обычно так, чтобы разгрузка с задней стороны метаемой пластины в исследуемый образец пришла раньше боковой разгрузки. Однако при этом пренебрегается остаточным давлением газов при метании с помощью ВВ или давлением ударника из оргстекла, на который наклеивается метаемая пластина при эксперименте на пушке. Импульс давления от оргстекла (газов), небольшой по амплитуде, но во много раз превышающий по длительности импульс от метаемой пластины, приводит к трудноустранимому остаточному деформированию. Так, в опытах [5] с нагружением никелевых фольг пластины, метаемой взрывным генератором плоской ударной волны, несмотря на наличие массивной обоймы, остаточная деформация в направлении нагружения достигала 15% при