

## ARTIFICIAL DIAMONDS CREATED DURING DETONATION OF EXPLOSIVES

S. A. NOVIKOV

*The obtaining artificial technical diamonds with the application of explosive technology is described. Main attention is paid to the synthesis of diamond powder (ultradispersed diamonds) during detonation of solid explosives. Explosive amalgamation (compacting) technology of diamond powder, which enables to obtain technical diamonds with sizes up to a millimeter, is given.*

**Описано получение искусственных технических алмазов с применением взрывных технологий. Основное внимание уделено синтезированию алмазного порошка (ультрадисперсных алмазов) при детонации твердых взрывчатых веществ. Описана взрывная технология укрупнения (компактирования) алмазного порошка, позволяющая получать технические алмазы с размерами до долей миллиметра.**

## ИСКУССТВЕННЫЕ АЛМАЗЫ, ОБРАЗУЮЩИЕСЯ ПРИ ДЕТОНАЦИИ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

С. А. НОВИКОВ

Саровский физико-технический институт  
Московского инженерно-физического института,  
Саров (Арзамас-16) Нижегородской обл.

### ИСКУССТВЕННЫЕ АЛМАЗЫ

Уникальные свойства алмаза с незапамятных времен сделали его одним из самых известных материалов на Земле. Не будем останавливаться на его ювелирной ценности. Эта область использования алмазов переполнена трагическими ситуациями.

Не менее известным является использование алмазов в промышленности. Применение алмазного инструмента, например, существенно повышает чистоту обработки деталей, а производительность труда возрастает при этом примерно на 50%. Основные области применения технических алмазов — обрабатывающая и горная промышленность. Абразивные алмазные порошки наносятся на дисковые пилы, напильники, фрезерный инструмент, сверла, буровые коронки. Шлифовальные алмазные порошки применяются для тонкой доводки поверхностей различных изделий, в том числе и ювелирных камней на гранильных фабриках. Алмазные фильеры используются при протягивании тонкой проволоки. В сравнительно недавнее время алмазы нашли широкое применение в электронной технике. Алмазы незаменимы в качестве деталей электронных приборов, работающих в экстремальных условиях: при низких и высоких температурах, в сильных электромагнитных полях, в потоках ионизирующих излучений, в агрессивных средах и т.п. В частности, алмазы широко используются как детекторы ядерных излучений, как термометры, работающие при облучении нейтронными потоками, как теплоотводы, полупроводники и т.п.

Широкое техническое применение алмаза обусловлено уникальными физико-химическими свойствами, связанными с особенностями строения его кристаллической решетки.

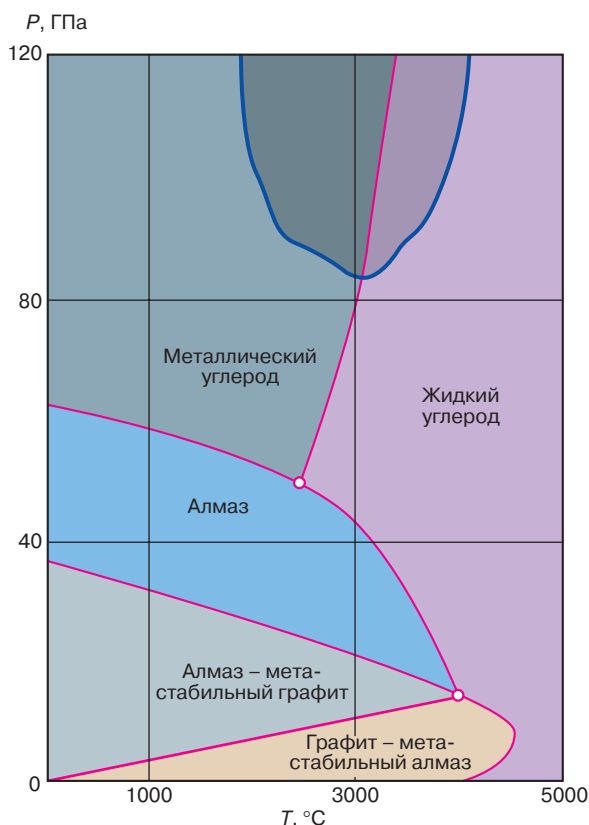
Все это явилось стимулом для многочисленных попыток синтезировать алмаз в лабораторных условиях. Теоретические обоснования получения искусственных алмазов были сделаны в конце 30-х годов XX века. Первые оценки условий превращения графита в алмаз, сделанные О.И. Лейпунским, показали, что такой переход возможен при давлении  $P \approx 6$  ГПа и температуре  $T = 2300$  К. Синтез алмаза

был впервые осуществлен в Швеции (1953 год), США (1954 год) и СССР (1959 год). В настоящее время алмазы синтезируются с применением различных технологий, определяемых фазовой диаграммой углерода в координатах давление–температура ( $P-T$ ) (рис. 1): в области термодинамической устойчивости алмаза при  $P > 4$  ГПа,  $T > 1270$  К; в метастабильных для алмаза условиях при  $P$  от 1 до 100 ГПа и  $T$  от 870 до 1070 К. В первом случае синтез происходит в конденсированной фазе (давления либо статические, либо динамические). Во втором случае образование алмазов происходит в результате конденсации углерода из газовой фазы.

Рынок синтетических алмазов постоянно растет и составляет в настоящее время, по оценкам различных специалистов, 300–600 млн. карат (60–120 т) в год. Отсюда очевидна актуальность совершенствования технологий массового производства синтетических алмазов.

### СИНТЕЗ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ АЛМАЗОВ ПРИ ДЕТОНАЦИИ ТВЕРДЫХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ

Одной из первых работ, в которой описана техника взрывного синтезирования алмазов, является



**Рис. 1.** Фазовая диаграмма углерода. Область внутри синей кривой соответствует параметрам синтеза алмазов по технологии фирмы Дюпон

работа Де Карли, в которой ромбоэдрический графит подвергался ударно-волновому нагружению при 30 ГПа. В этой и других аналогичных работах взрывчатое вещество использовалось для создания высоких давлений и температур, соответствующих алмазной фазе на диаграмме рис. 1. Под действием высокого давления в ударной волне в нагружаемом образце происходит фазовый переход из графита в алмаз. Определяющее значение при этом имеют величина давления, длительность его действия и температура. При нагружении с помощью ударных волн давление и температура являются взаимосвязанными параметрами, поэтому создание необходимых термодинамических условий перехода графита в алмаз и сохранение синтезируемой при этом алмазной фазы являются сложной технической задачей. Для ее решения применяются различные схемы взрывного нагружения, взрывчатые вещества (ВВ) с широким набором свойств, прочные взрывные камеры.

В 70-х годах интенсивно начало развиваться новое направление получения искусственных “взрывных” алмазов – их синтез непосредственно при детонации твердых ВВ.

Взрывчатое превращение называется детонацией. Оно распространяется по ВВ в виде ударной волны (называемой детонационной), на фронте которой происходит практически мгновенное выделение громадной энергии за счет разрыва химических связей ВВ. Скорость детонационной волны в мощных твердых ВВ составляет 7–8 км/с. Параметры детонационной волны:  $P \approx 20-30$  ГПа, температура  $T \approx 3000-4000$  К соответствуют области стабильности алмаза на рис. 1. В составе образующихся при детонации ряда ВВ газов (они называются продуктами взрыва (ПВ)) содержится значительное количество свободного углерода. Так, для ВВ, представляющих смесь тротила и гексогена (это достаточно мощные ВВ, используемые для снаряжения боеприпасов), содержание углерода лежит в пределах от 7 до 15% в зависимости от содержания компонент. Поэтому при взрыве и происходит образование алмазоподобной фазы углерода. Для сохранения образовавшейся фазы необходимо предотвратить ее окисление, а также графитизацию (обратный переход из алмаза в графит) при разлете ПВ в окружающую среду. Это обычно достигается охлаждением продуктов взрыва при их локализации в прочных замкнутых сосудах, сохраняющихся при взрыве внутри них заряда ВВ.

В качестве охлаждающей среды используются либо вода либо инертный газ, например углекислый газ, азот, либо продукты взрыва предыдущего заряда. Из оставшегося после взрыва твердого остатка путем механической и химической очистки выделяется алмазоподобная фаза углерода.

Основные характеристики синтезированных частиц:

Выход ~4–10% от массы ВВ.

Размеры основной массы частиц  $d = 2\text{--}20$  нм.

Плотность  $\rho = 3000\text{--}3100$  кг/м<sup>3</sup>.

Параметр кристаллической решетки  $a = 0,356$  нм.

Элементный состав, %: С 81–87; N 1,9–2,5; H 0,1–1,2; O 9–15.

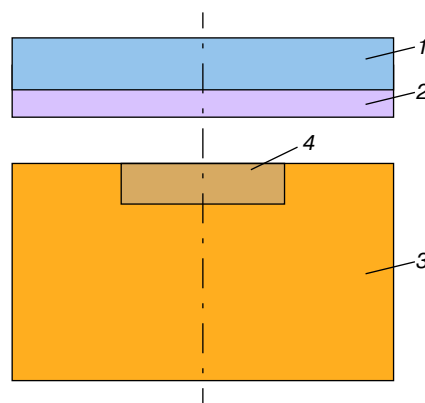
Из-за малых размеров такие частицы получили название ультрадисперсных алмазов (УДА). Плотность и параметр кристаллической решетки получаемых УДА хорошо коррелируют с данными для природных алмазов. Примесей же в решетке “детонационных” алмазов значительно больше, чем у природных. Исследования показали, что размеры основной массы УДА практически не зависят от массы заряда ВВ. В твердых продуктах детонации наиболее крупных зарядов были обнаружены отдельные алмазные частицы с размерами до 90 нм.

Механизм синтеза УДА в детонационной волне можно представить следующим образом [1]. В распространяющейся по твердому ВВ детонационной волне происходит разрушение бензольных колец на отдельные связки из атомов углерода. В результате последующих многократных взаимодействий из них образуются углеродные соединения, в частности циклогексан. Эти молекулы несут в себе элементы структуры кристаллической решетки алмаза, поэтому их можно рассматривать как зародыши алмазоподобной фазы углерода. Коалесценция зародышей приводит к образованию малых частиц — алмазных кластеров. В результате последующих взаимодействий происходит рост кластеров.

Задача построения теоретической модели синтеза УДА из-за многообразия сложных процессов, протекающих в детонационной волне, весьма трудная. Отчасти это связано и с тем, что столь малые частицы являются объектами, занимающими промежуточное положение между объектами микромира (атомы, молекулы) и макроскопическими объектами. Одна из известных моделей основана на предположении о решающей роли колебаний кристаллической решетки алмазных частиц (кластеров), возбужденных в волне. Основанные на этих качественных соображениях оценки показывают, что УДА с размерами около 4 нм (что соответствует максимуму распределения) образуются в детонационной волне за время порядка 2–5 нс, то есть значительная доля алмазных частиц синтезируется на фронте волны. В результате последующих столкновений и колебательных взаимодействий частиц, приводящих к сцеплению их кристаллических решеток, за фронтом вырастают более крупные частицы (до 40–90 нм). Эти оценки соответствуют результатам известных экспериментов. Как следует из фазовой диаграммы, минимальное значение давления, необходимое для получения алмаза, составляет 12,5 ГПа (тройная точка графит–алмаз–углерод). Установлено, что при этом выход алмазов составляет ~1%, а от массы графита размер частиц составляет 1 мкм.

При фазовом переходе графита в алмаз при ударном сжатии большое влияние оказывает начальная плотность используемого графитового порошка. Чем меньше плотность нагружаемых ударной волной брикетов графита, тем больше его температура. Это вызывает обратный переход алмаза в графит при последующем за сжатием снятии давления (разгрузке). Для быстрого выравнивания температуры, то есть для снижения эффекта обратного перехода алмаза в графит, к порошку графита подмешивают материал, имеющий небольшую температуру ударного сжатия (медь, никель и т.п.). При этом выход алмазов достигает 20%.

Для увеличения времени действия ударного импульса на графит или его смесь с металлами применяют различные схемы взрывного нагружения. Простейшая схема представлена на рис. 2. Металлическая пластинка-ударник 2 разгоняется продуктами детонации плоского заряда ВВ 1 и ударяет по матрице 3 с размещенным в ней брикетом 4. Возможности этого метода ограничены эффективностью системы ВВ–пластина, связанной с низким коэффициентом превращения химической энергии ВВ в кинетическую энергию ударника. Создание необходимого давления требует увеличения скорости пластины, что требует уменьшения ее толщины  $\Delta$  до нескольких миллиметров, а это, в свою очередь, значительно ограничивает длительность нагружения  $\tau$ , которая при данной схеме эксперимента составляет величину порядка  $10^{-6}$  с (время нагружения определяется величиной  $\tau = 2\Delta/c$ , где  $c$  — скорость звука в пластине). Существенное (примерно на порядок) увеличение длительности достигается при использовании цилиндрических зарядов, внутри которых по их оси располагается труба с графитовым порошком. На практике применяются заряды ВВ диаметром более метра и высотой несколько



**Рис. 2.** Схема плоского нагружения для синтеза алмазов. Давление  $P \approx 30\text{--}90$  ГПа. 1 — плоский заряд ВВ, 2 — пластина-ударник, 3 — массивная металлическая матрица, 4 — нагружаемый брикет (графит)

метров. При такой постановке эксперимента выход алмазов достигает 80%, а размеры частиц лежат в интервале 1–100 мкм. Очевидно, что возможности проведения таких экспериментов ограничены. С помощью метода рентгеноструктурного анализа установлено, что распределение частиц алмазов по размерам носит немонотонный характер с максимумом при  $l = 3\text{--}4$  нм. Показано, что при изменении на порядок массы зарядов размеры УДА кубической модификации практически не меняются и находятся в указанном выше диапазоне. Следует отметить, что при взрыве больших зарядов ВВ (более 100 кг) обнаружен лондсдейлит (гексагональный алмаз), содержание которого составляет несколько процентов от общей массы УДА.

### ВЗРЫВНОЕ КОМПАКТИРОВАНИЕ “ДЕТОНАЦИОННЫХ” АЛМАЗОВ

Очень малые размеры алмазных частиц значительно ограничивают возможности непосредственного использования УДА для изготовления инструмента. Практический интерес для изготовления, например, режущего инструмента могут представлять технические алмазы с размерами частиц на два-три порядка больше УДА. Поэтому промышленное использование “детонационных” алмазов требует разработки технологии их укрупнения (компактирования).

Многие известные работы по ударному компактированию УДА также связаны с использованием взрывных технологий (см., например, [2]). Ударное прессование и спекание порошков происходят в три стадии. На начальной стадии отдельные частицы сохраняют структурную индивидуальность. В системах с большой пористостью превалирует массоперенос, перемещение частиц порошка как целого. На второй стадии существенную роль начинает играть пластическая деформация на границах соприкосновения частиц. На третьей стадии в компактируемом теле образуются замкнутые поры и уплотнение происходит за счет уменьшения их числа и общего объема. Поэтому к числу основных условий динамического компактирования принято относить достаточно большую интенсивность ударной волны в пористой среде, обеспечивающую пластические деформации материала на границах соприкосновения частиц, а также значительное время воздействия на образец повышенных давлений и температуры для увеличения сцепления частиц и замыкания пор.

Для динамического компактирования УДА разработано несколько взрывных методик. Так, при взрывном нагружении в цилиндрических сохраняемых ампулах амплитуда давления составляла  $P \approx 90$  ГПа, время ударного сжатия  $\sim 1$  мкс. Указанное давление соответствует области жидкой фазы на равновесной диаграмме  $P\text{--}T$  для чистого углерода. Такие параметры нагружения обеспечиваются при

взрыве больших (до 5 т) зарядов ВВ в водяных оболочках (технология фирмы “Du Pont de Nemours”).

Основным недостатком способов взрывного компактирования УДА, основанных на необходимости создания больших давлений, приводящих к пластическому деформированию частиц, является то, что вследствие “быстрой” газодинамической разгрузки (снятия давления) нагретого при ударном сжатии образца, достаточно велика вероятность обратного фазового перехода алмаз–графит даже в присутствии материалов-охладителей. Существуют также значительные технические трудности создания специальных ампул, обеспечивающих сохранность образцов после снятия ударной нагрузки.

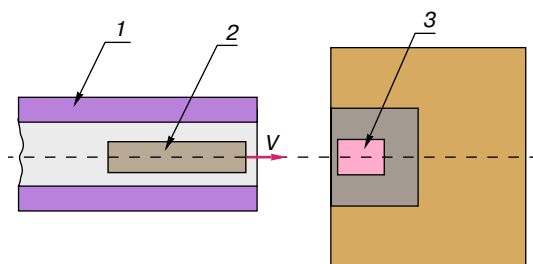
Одним из более простых способов ударного компактирования УДА является нагружение образцов с помощью массивных снарядов, разгоняемых взрывом до скоростей в несколько сот метров в секунду. Варьирование скорости снаряда  $V$ , его калибра и длины  $L$  позволяет осуществить масштабирование давлений и времени воздействия на образцы из УДА, помещенные в нагружаемый контейнер (ампулу). Скорости ударника в несколько сот метров в секунду заведомо не позволяют достигнуть пластических деформаций частиц УДА.

Так, для стальных ударника и нагружаемой ампулы при  $V = 400\text{--}1000$  м/с давления достигают 80–200 кбар, что почти на порядок меньше предела текучести алмаза. Отметим, что эти давления соответствуют области стабильности алмаза на фазовой диаграмме рис. 1. Существенным при таком способе компактирования является то обстоятельство, что время  $t$  действия давления на образец УДА значительно больше, чем при нагружении непосредственно взрывом:  $t \approx \frac{L}{C_0}$  ( $C_0$  – скорость звука в ударнике). Для стального ударника  $l = 50\text{--}500$  мм получается  $t \sim 20\text{--}20 \cdot 10^{-6}$  с.

Характерное время колебания возбужденных частиц УДА при их столкновениях  $\tau \sim \frac{l}{C}$  ( $l$  – размер частиц,  $C$  – скорость звука в алмазе). Эту величину можно рассматривать как характерный масштаб времени единичного акта взаимодействия алмазных кластеров. При  $l = 2\text{--}20$  нм  $\tau \sim 10^{-13}\text{--}10^{-12}$  с, то есть на много порядков меньше времени действия давления. Такого количества взаимодействий может оказаться вполне достаточно для сцепления между собой большого количества кластеров, то есть для компактирования УДА. Поскольку процесс компактирования происходит при давлениях и температурах, соответствующих стабильности алмазной фазы углерода, существует возможность перекристаллизации вещества на границах соприкосновения частиц и образования сравнительно крупных алмазных зерен. Очевидно, что данный механизм компактирования УДА может быть реализован при



условии высокой чистоты исходного порошка. Вышеуказанные положения положены в основу метода компактирования УДА с применением баллистических взрывных установок. Принципиальная схема испытания приведена на рис. 3. Взрывные установки такого типа, в состав которых входят взрывные генераторы давления, подробно описаны в [3]. Расчетное прогнозирование необходимых параметров ударного нагружения порошка УДА проводится на основе известных уравнений состояния веществ.



**Рис. 3.** Схема компактирования алмазного порошка: 1 – баллистическая установка, 2 – цилиндрический ударник, 3 – ампула с порошком УДА

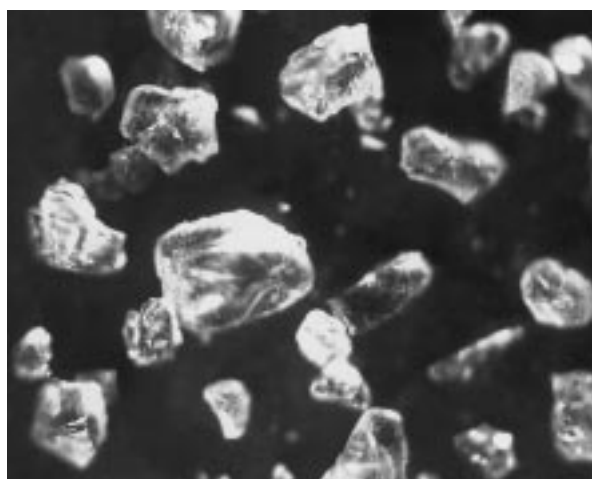
Результаты численных расчетов дают подробную картину волновых процессов, протекающих в системе ударник–ампула с УДА. Отметим, что профиль давления в УДА имеет многоступенчатую форму, что подтверждается результатами непосредственных измерений импульсных давлений в эксперименте. Первая ступенька соответствует приходу слабого акустического предвестника, вторая – приходу ударной волны (УВ) от границы ударника, третья – схлопыванию пор, четвертая – второму приходу УВ от границы поршня. Увеличение скорости ударника приводит к соответствующему уменьшению времени начала сжатия УДА после схлопывания пор, а также к слиянию третьей и четвертой ступенек импульса давления.

В описываемых экспериментах использовался порошок УДА, полученный при детонации заряда ВВ из состава тротил–гексоген (50/50). Химическая чистота УДА была не хуже 99,5%. Ударником был стальной цилиндр диаметром 30 мм и длиной 50 мм, разгоняемый до скорости 500 м/с. Конструкция и материал ампулы позволяют сохранять алмазный порошок после нагружения.

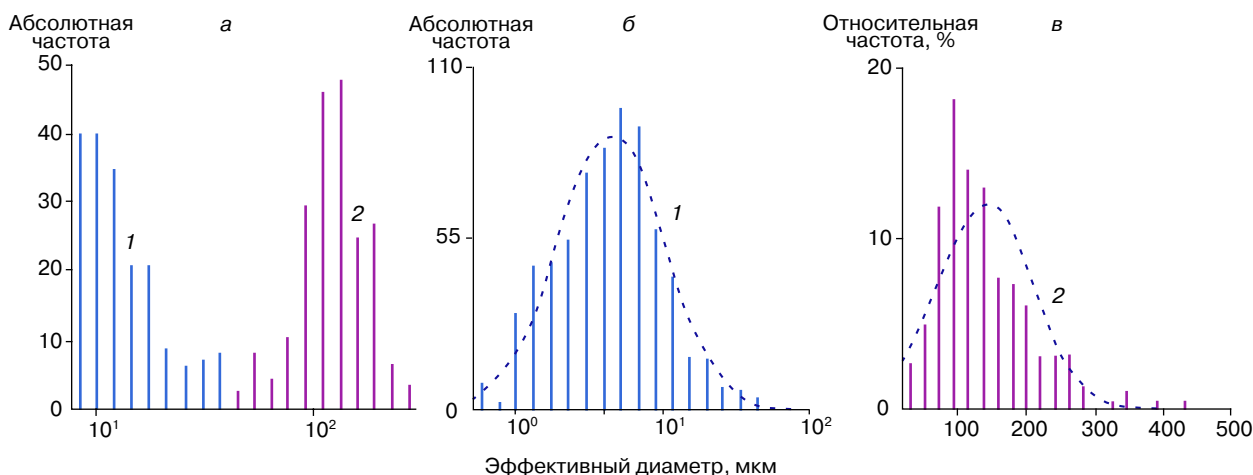
Подробный анализ исследуемых образцов, проведенный методами аналитической химии, электронной и оптической микроскопии, а также рентгеновской диагностики, позволил заключить, что после ударного нагружения порошок состоит в основном из поликристаллических алмазных частиц с кубической модификацией кристаллической ре-

шетки. Массовая примесь аморфного углерода (сажи) составляет 10–30% (то есть в некоторой части алмазов все-таки происходит обратный фазовый переход). Размеры алмазных частиц находятся в диапазоне 0,5–600 мкм, заметная доля их (50% от общего количества) имеет размеры от 1 до 50 мкм. Фотографии некоторых из них приведены на рис. 4. Приведенные гистограммы получены в результате статистической обработки результатов. Сплошные вертикальные прямые – результаты обмеров частиц, точечные кривые – логарифмическое нормальное распределение. Характер распределения частиц по размерам, представленного на рис. 5, показывает наличие двух фракций. Плотность зерен составляет 3,2 г/см<sup>3</sup>, микротвердость ~60–70% от микротвердости натурального алмаза. Большинство поликристаллических частиц прозрачны и бесцветны. Встречаются отдельные кристаллики голубого, желтого и светло-коричневого цветов. Подчеркнем еще раз, что заметную долю составляют частицы со средними размерами 0,5–0,6 мм. Это уже макрочастицы с характерным алмазным блеском, что представляет реальную возможность использования их и для декоративных целей.

Таким образом, ультрадисперсный алмазный порошок, синтезируемый при детонации взрывчатых веществ, может быть достаточно просто (и также с помощью взрыва) переделан в макрочастицы, пригодные для изготовления разнообразного инструмента. Введение легирующих добавок при компактировании алмазного порошка позволяет придавать ему полупроводниковые свойства. И наконец, блестящие частицы размерами порядка 1 мм – это уже материал для украшений.



**Рис. 4.** Фотография алмазных частиц после компактирования, максимальный размер частиц 0,6 мм



**Рис. 5.** Распределение алмазных частиц по размерам. Сплошные прямые – экспериментальная гистограмма, полученная с помощью микроанализатора IBAS-2000. а – обзорная гистограмма (общее число частиц в выборке  $\eta_{\Sigma} = 595$ ): 1 – первая фракция, 2 – вторая фракция; б – распределение частиц в первой фракции ( $\eta_{\Sigma} = 687$ ); штриховая кривая – логарифмически нормальное распределение; в – распределение частиц во второй фракции ( $\eta_{\Sigma} = 192$ ); штриховая кривая – нормальное распределение

**ЛИТЕРАТУРА**

1. *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.
2. *Нестеренко В.Ф.* Импульсные нагружения гетерогенных материалов. Новосибирск: Наука, 1992.
3. *Новиков С.А., Петров В.А.* Установки взрывного типа для механических испытаний материалов и конструкций: (Обзор). М.: ЦНИИАтоминформ, 1989. 60 с.
4. *Лин Э.Э., Новиков С.А., Куропаткин В.Г. и др.* Динамическое компактирование ультрадисперсных алмазов // *Физика горения и взрыва*. 1995. Т. 31, № 5. С. 136.
5. *Ставер А.М., Лямкин А.И.* Получение ультрадисперсных алмазов из взрывчатых веществ // *Ультрадис-*

персные алмазы, получение и свойства. Красноярск, 1990. 188 с.

\* \* \*

Станислав Александрович Новиков, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой “Теоретическая и экспериментальная механика” СарФТИ-МИФИ, начальник отдела Российского федерального ядерного центра – ВНИИ экспериментальной физики, академик РАЕН, член-корреспондент Российской академии ракетных и артиллерийских наук, заслуженный деятель науки РФ. Область научных интересов – физика взрыва. Автор более 300 статей, четырех монографий и одного открытия.