

УДК 546.26-162

В. Ю. Долматов (г. Санкт-Петербург)

О механизме детонационного синтеза наноалмазов

Проведена оценка всех существующих теорий синтеза детонационных наноалмазов.

Ключевые слова: детонационные наноалмазы, синтез, взрывчатые вещества.

Теория процесса, приводящего к образованию детонационных наноалмазов (ДНА) при детонации взрывчатых веществ (ВВ), в настоящее время все еще носит дискуссионный характер — единой общепринятой теории не существует. Представления о механизме образования ДНА у различных авторов отличаются порой очень сильно. Ниже приведены некоторые их теоретические построения.

Так, в [1, 2] предложен следующий механизм образования ДНА из смеси тротил—гексоген. В детонационной волне происходит полное разложение молекул ВВ на атомы. Образовавшиеся при этом атомы углерода конденсируются в аморфную углеродную фазу (диффузионным путем в сочетании с жидкокапельной коалесценцией). Далее частицы аморфного углерода претерпевают фазовый переход, превращаясь в алмаз. В диапазоне давлений 17—23 МПа полнота превращения, по мнению авторов, увеличивается от нуля до 100 %. Образование алмазной фазы в этой области (области химпика детонационной волны) было подтверждено в [3—5]. Из этих данных следует, что время образования ДНА не превышает 0,2—0,5 мкс.

Образовавшаяся фаза алмаза далее испытывает неоднократное воздействие отраженных ударных волн и температура образования ДНА повышается. Вследствие этого термодинамическое состояние продуктов детонации (ПД) оказывается в области устойчивости графита и происходит частичная графитизация ДНА.

При изучении изотопного состава конденсированных ПД смеси октогена с тротилом (тринитротолуолом, ТНТ) меченным изотопом C^{13} в метильной группе ТНТ было установлено, что основная часть ДНА в процессе детонационного синтеза образуется из углерода, входящего в состав ТНТ [6]. Аналогичный вывод был сделан и в [7, 8] при исследовании процесса синтеза ДНА из смеси ТНТ и гексогена меченным изотопом C^{14} в первое положение бензольного кольца ТНТ. В [9] установлено, что выход конденсированного углерода линейно уменьшается с уменьшением содержания ТНТ в смеси, а доля ДНА в алмазосодержащей шихте при этом монотонно возрастает с выходом на плато (для смесей ТНТ с гексогеном и октогеном — ТГ и ТО соответственно).

Молекулы гетероциклических и алифатических нитраминоов вносят незначительный вклад в образование ДНА. Их роль заключается в создании необходимого давления и температуры для осуществления фазового перехода [10].

© В. Ю. ДОЛМАТОВ, 2008

Дисперсность образовавшихся ДНА зависит от природы вещества, служащего источником углерода [11]. Так, при детонации октогена в смеси с жидкими органическими добавками средний размер частиц алмазной фазы изменяется в пределах от 1,8 (глицерин) до 4,1 нм (этанол).

Максимальный выход ДНА наблюдали авторы [9] для составов октогена или гексогена с ТНТ при содержании ТНТ от 60 до 70 % (по массе) и плотности 1,63 г/см³.

Совсем другое мнение по механизму образования ДНА имеет Э. Э. Лин [5], который считает, что существенным моментом начала образования алмаза является образование молекул углеродного скелета циклогексана — зародышей структуры алмаза. Столкновение зародышей приводит к появлению малых кластеров, в результате роста которых формируются мезоструктуры с ближним кристаллическим порядком. Последующее взаимодействие мезоструктур между собой и с зародышами приводит к образованию ДНА.

Оригинальное мнение о механизме образования ДНА изложено в [12], где сделано предположение, что на начальной стадии разложения ВВ водород выделяется в виде метана, а оставшийся углерод — в виде алмазной фазы. Затем происходит окисление этих продуктов. Степень превращения углерода в алмазную фазу определяется параметрами детонации.

В [13] показано, что зона химической реакции увеличивается с ростом размера заряда, а энерговыделение продолжается и за плоскостью Чепмена-Жуге. Процессы коагуляции и кристаллизации углерода могут продолжаться и на изоэнтропе расширения ПД. Об этом свидетельствует описанное в [14, 15] влияние массы заряда и массивной оболочки вокруг заряда на размер частиц ДНА. Например, с увеличением массы заряда от 0,6 до 10 кг и использовании водяной оболочки вокруг заряда размер частиц увеличивается с 4 до 6 нм (удельная поверхность падает с 330 до 200 м²/г) [14]. В результате детонации заряда массой 140 кг в водяной оболочке получены частицы ДНА со средним размером ~ 8 нм и отдельные поликристаллы размером до 85 мкм [15].

По мнению автора [16], образование ДНА может происходить согласно известным общим закономерностям гомогенной конденсации ультрадисперсных фаз в сильно пересыщенном паре по схеме пар—жидкость—кристалл с образованием сферических частиц. В связи с быстрым истощением парогазовой среды средний размер частиц не увеличивается с увеличением времени существования условий роста.

Автор [17] отмечает, что общим правилом кристаллизации наночастиц из пара является образование сферических форм без какой-либо огранки (для наночастиц размером ≤ 20 нм), что справедливо и для ДНА. Детонационная волна представляет собой единый комплекс ударной волны, на фронте которой начинается разложение ВВ (химпик), зоны химической реакции, следующей за ударной волной и заканчивающейся в плоскости Чепмена-Жуге, и, наконец, тейлоровской волны разгрузки (изоэнтропы).

Ряд авторов [18—23] полагают, что в детонационной волне ДНА образуются в зоне химической реакции до плоскости Чепмена-Жуге. Такой вывод основан на ряде экспериментальных фактов:

— на фазовой диаграмме углерода p , T -параметры в плоскости Чепмена-Жуге находятся в области алмаза и коагуляция свободного углерода, как считается, происходит по схеме пар—кристалл с образованием пористых агрегатов;

— судя по изменению электропроводности ПД, время образования ДНА составляет $\sim 0,5$ мкс [4], что по [18] хорошо согласуется со временем реакции;

— размер частиц не зависит от массы заряда, так же как и время реакции [18] (этот вывод сделан по результатам опытов с зарядами массой 0,1—1,0 кг);

— для малопористых зарядов ВВ с отрицательным кислородным балансом экспериментальные зависимости скорости детонации D от плотности ρ имеют изломы, которые объясняются образованием алмаза при $\rho > 1,3$ — $1,55$ г/см³ и неалмазного углерода при более низких плотностях [22—24].

Известно, что высокая поверхностная энергия наночастиц изменяет вид фазовых диаграмм дисперсных систем в сравнении с таковыми для массивных монокристаллов [25, 26]. 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 ~ 4 нм примерно на 25 % [25, 26]. Поэтому использование фазовой диаграммы массивного углерода для анализа условий образования наноалмазов некорректно и может привести к неверным выводам.

Фазовая диаграмма наноуглерода еще не изучена. Расчеты с целью определения положения линий плавления и равновесия проведены в [17, 19, 21, 27, 28]. В [17] в зависимости от размера частиц ДНА найдено положение семейства тройных точек (пересечения линий плавления и равновесия), значительно расширяющее область жидкого наноуглерода. Тройные точки находятся в интервалах $p = 13,5$ — $16,5$ ГПа и $T = 2210$ — 4470 К. В расчетах использовано допущение, что каждая частица ДНА имеет алмазное ядро диаметром d , покрытое оболочкой из аморфного углерода толщиной $\delta < 0,5$ нм [29, 30]. Для частиц ДНА наименьшего размера $d_{\min} = 1,8$ нм [18] температура плавления вдвое ниже, чем у массивного алмаза [17].

Кроме того, предположение о кристаллизации ДНА из жидкой фазы подтверждается [16] формой распределения частиц ДНА по размерам характерной для жидкокапельной коалесценции [18]. В табл. 1 приведены наиболее вероятные, по мнению автора [16], значения давления и температуры в плоскости Чепмена-Жуге. Для сплавов ТГ указанные параметры находятся глубоко в области, соответствующей жидкому наноуглероду. При более высоких плотностях ВВ конденсирующийся углерод в зоне реакции полностью состоит из наноккапель.

Образование ДНА в детонационной волне, согласно [16], состоит из цепочки следующих процессов:

— конденсации углерода в зоне реакции с образованием первичных кластеров ($d < 1$ нм);

— взаимодействия кластеров (жидкокапельная коалесценция) с образованием наноккапель;

— кристаллизации наноккапель с образованием наноалмазов в условиях достаточного времени их охлаждения турбулентными ПД в алмазной области или аморфизации наноккапель и кластеров с образованием свободной и связанной сажи.

По [16] кристаллизация наноккапель углерода размером 1 нм вообще невозможна, наноккапли размером до 2 нм аморфизуются в алмазной области, а более 2 нм — в области графита. С ростом давления температура аморфиза-

ции уменьшается. Для кристаллизации частиц размером более 2 нм нужно определенное время существования “алмазных” условий на изоэнтропе расширения ПД, а слишком быстрое охлаждение наночастиц приводит к их аморфизации. Таким образом, автор [16] делает вывод, что вероятность графитизации ДНА мала, а основная масса свободной сажи в ПД является продуктом аморфизации нанокристаллов углерода, а не графитизации ДНА, как принято считать.

Таблица 1. Параметры идеальной детонации в плоскости Чепмена-Жуге

| ВВ | Плотность заряда ρ , г/см ³ | Давление p , ГПа | | Температура T , К | |
|----------|---|--------------------|-----------|---|-----------|
| | | эксперимент | расчет | эксперимент | расчет |
| ТНГ | 1,6—1,64 | 18—19 | 18,3—20,1 | 3700 ($\rho = 1,51$ г/см ³) | 3500—3618 |
| Гексоген | 1,78—1,8 | 34,5—35,4 | 34,7—35,0 | 4500 ($\rho = 1,66$ г/см ³) | 4200 |
| ТГ 36/64 | 1,713—1,73 | 27—29,2 | 27,4—29,3 | — | 3931—4063 |
| ТГ 50/50 | 1,67—1,68 | 24,6 | 24,4—25,5 | — | 3225—3900 |
| Тетрил | 1,7 | — | 23,9—25,4 | 3700, 4300 ($\rho = 1,61$ г/см ³) | 3991—4063 |

К причинам возникновения сажи в алмазосодержащей шихте (АШ, полу-продукт синтеза НА) можно отнести неидеальность детонации в части объема заряда (зона инициирования, граничные условия), для которой p , T -параметры низки и конденсация углерода идет по схеме пар—аморфный углерод, а также вследствие образования метана [12], который при расширении ПД разлагается по реакции $\text{CH}_4 \rightleftharpoons \text{C} + 2\text{H}_2$, но уже с образованием сажи.

Режимы неидеальной и нестационарной детонации, имеющие место в реальной практике, приводят к незавершенной реакции — углерод окисляется, как правило, не до CO_2 , а до CO . Для такого процесса характерны меньшие значения давлений и температур и, соответственно, меньшее количество свободного углерода в ПД и снижение выхода НА. Так, согласно расчетам [23], при завершении реакции на 50 % получаем $p_{50}/p_{100} = 0,337$ и $T_{50}/T_{100} = 0,546$. Таким образом, давление падает примерно в два раза быстрее, чем температура.

Для снижения степени неидеальности детонации целесообразно инициировать заряды плоской ударной волной с давлением равным давлению в плоскости Чепмена-Жуге и заключить заряд в массивную оболочку (желательно из воды или льда).

Как показано в [1, 14, 15], с увеличением толщины водной оболочки выход ДНА растет, достигая максимума при массе оболочки равной десяти массам заряда. Для оптимального синтеза ДНА необходимо использовать заряды ВВ с минимальной пористостью (наибольшей плотностью), взрывающиеся в условиях, обеспечивающих минимальную неидеальность детонации.

В табл. 2 автор [16] предлагает общие условия, необходимые для реализации оптимального синтеза, т. е. с получением максимального выхода ДНА.

Таким образом, согласно [16], в зоне химической реакции детонационной волны образуются наночастицы углерода, которые затем кристаллизуются в ДНА на участке изоэнтропы расширения ПД, проходящем через область на-

ноалмазов в интервале $p = 16,5\text{—}10,0$ ГПа и $T = 3400\text{—}2900$ К. Использование водяной оболочки вокруг заряда замедляет разгрузку на вышеприведенном участке давлений и вдвое снижает температуру ПД, что уменьшает окисление ДНА и влияние стенок камеры на выход ДНА. Автором сделан вывод, что графитизация ДНА при расширении ПД не происходит, а содержащаяся в получаемой АШ сажа является продуктом аморфизации. Причем на изоэнтропе ПД наноклапты с $d < 1$ нм вообще не могут кристаллизоваться, с $d < 2$ нм они аморфизуются в алмазной зоне фазовой диаграммы углерода, а с $d > 2$ нм — в области графита.

Таблица 2. 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 ТО с давлением в плоскости Чепмена-Жуге более 22 ГПа |
| Максимально возможные времена существования в ПД условий жидкого наноуглерода и его кристаллизация при давлениях в ПД более 10 ГПа | Детонация зарядов ВВ массой более 5 кг в водяной оболочке массой более 10 масс заряда |
| Проведение взрывов в условиях, обеспечивающих отсутствие процессов аморфизации, окисления и графитизации | Взрыв зарядов ВВ в массивной водяной оболочке |

Автор [31] строит совершенно иную модель образования ДНА: сопоставление величины энергии, выделяющейся при детонации ВВ, с энергиями химических связей в исходных молекулах ВВ показывает неосуществимость образования свободного углерода. Действительно, энергия, выделяющаяся при детонации ТНТ, не превышает 193 ккал/моль, а гексогена — 295,8 ккал/моль [32]. При этом широко известно, что энергии химических связей [33] характеризуются величинами, приведенными в табл. 3.

Таблица 3. Энергия химических связей

| Связь | Энергия, ккал/моль |
|------------------------|--------------------|
| С—Н | |
| в алканах | 98,7 |
| в бензоле | 100,7 |
| С—С | |
| в алканах | 82,6 |
| в бензоле | 116,4 |
| С—N | 72,8 |
| C=N | 147 |
| N=O в нитросоединениях | 45 |
| N—N | 39 |

Видно, что только для разрыва всех связей С—Н и С—N в ТНТ требуется 716 ккал/моль, а в гексогене — 733 ккал/моль. Таким образом, энергии, вы-

деляющейся при детонации этих взрывчатых веществ в чистом виде или в смеси, в несколько раз меньше, чем необходимо для промежуточного образования атомарного углерода, и процесс на первых стадиях должен протекать с сохранением части летучих компонентов в химически связанном виде [31].

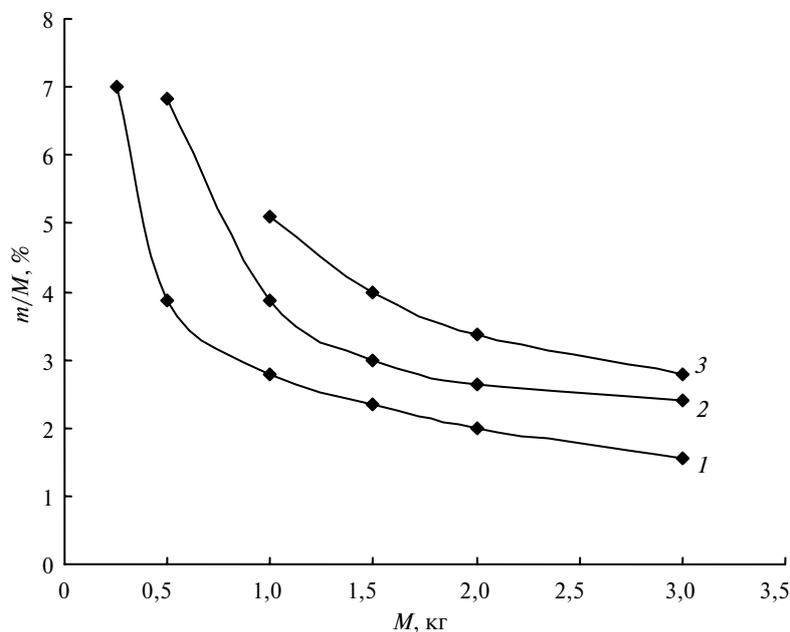
Во фронте ударной волны может разорваться часть любых связей исходных молекул. По мнению автора [31], образующиеся при этом радикалы способствуют образованию углеродного каркаса, с которым на первых стадиях процесса химически связано еще много летучих продуктов. В зависимости от p , T -условий детонации и связанной с ними гибридизации атомов углерода каркас может быть либо графитоподобным, либо алмазоподобным. По мере зарождения и роста частиц алмаза высвобождающиеся летучие низкомолекулярные продукты детонации (азот, водород, CO, CO₂, N_xO_y, H₂O и т. д.) накапливаются в межчастичном пространстве, затрудняя поступление к растущей частице углеродсодержащего “строительного” материала и, в конце концов, останавливают ее дальнейший рост. Наиболее эффективными, по мнению автора [31], и для роста частиц алмаза, и для залечивания их структурных дефектов должны быть метан и его радикалы.

Лямкин А. И. в своей диссертации [34] подробно рассмотрел изоэнтропическое расширение ПД и конечный состав продуктов взрыва. ПД находятся в области термодинамической стабильности алмаза только на начальной фазе расширения. Автор полагает, что возможное увеличение доли конденсированного углерода будет происходить уже за пределами этой области. Выделяющийся неалмазный углерод конденсируется на первичных частицах ДНА. Поэтому в реакциях окисления сначала будет участвовать неалмазная форма углерода, а при ее исчерпании — алмаз. В этом случае конечный выход ДНА, образовавшихся в детонационной волне, определяется минимумом свободного углерода в постдетонационных процессах.

Обычно предполагают, что потери алмаза при расширении ПД вызваны его графитизацией. Однако, как показал Ф. Банди [35], алмаз выдерживает импульсный нагрев до температуры ~ 3500 К. В этой связи несомненно влияние химических процессов на ПД, протекающих при расширении, на конечный выход ДНА. При подрыве ТГ 50/50 ПД состоит из девяти основных компонентов — CO₂, H₂O, N₂, HCOOH, CO, NH₃, H₂, CH₄, C_{алмаз} [34]. Установлено, что для получения максимального выхода ДНА следует осуществлять синтез по схемам, сводящим к минимуму вторичные ударные волны — повышение давления в камере и/или уменьшение массы заряда, а также помещение заряда внутрь массивной оболочки. Результаты расчетов приведены на рисунке.

По А. И. Лямкину [34] отжиг ДНА в процессе их получения маловероятен, так как локальные пиковые температуры в областях ПД, где химические реакции окисления не приводят к полной потере ДНА, не превышают 1500 К. Итак, по мнению автора, образование ДНА происходит в детонационной волне в зоне химической реакции. Свободный углерод конденсируется в этой зоне в аморфном виде по механизму жидкокапельной коалесценции. ДНА в детонационной волне образуются в результате полиморфного превращения аморфного углерода. Область синтеза определяется гистерезисом данного превращения и имеет переходный участок, в пределах которого превращение является неполным. Потери ДНА в постдетонационных процессах обусловлены вторичными химическими реакциями, протекающими в ПД при расширении. Их величина определяется внешними условиями синтеза: массой заряда, видом окружающего газа и его давлением. Максимальный выход ДНА

для данного ВВ достигается в условиях, обеспечивающих изоэнтропический характер расширения ПД.



Расчетная зависимость выхода ДНА от массы заряда ТГ 50/50; взрывная камера заполнена CO₂ под давлением 1 (1), 2 (2) и 4 (3) атм.

По мнению В. М. Титова и сотр. [36], собственно синтезу ДНА предшествует детонационная волна и реакционная смесь подвергается активации детонационной волной в течение короткого (300—500 нс) времени. В отличие, например, от метода CVD (рост алмазных пленок из углерода, поступающего из газовой фазы CH₄ + H₂) [37], где используют проточные реакторы и вблизи растущей алмазной пленки имеется стационарный состав реагентов, при детонационном синтезе состав реакционной смеси непрерывно меняется. Со временем прекращается поступление в реакционный объем новых продуктов разложения ВВ и завершается процесс “измельчения” молекул реагентов.

Для ВВ, имеющих химическую формулу вида C_aH_bN_cO_d, количественный состав плазмы определяется химическим составом ВВ. При отрицательном кислородном балансе кислород в плазме находится в связанном состоянии в виде CO₂, CO, NO₂, H₂O, NO и соответствующих ионов. Другими компонентами плазмы являются водород (H₂, H, H⁺ и H⁻), предельные и непредельные углеводороды, углеводородные радикалы и ионы. Поскольку углеводородные компоненты с длинными цепями в плазме разрушаются, то остаются CH₄, CH₃, C₂H₂ и т. п. Свободный углерод присутствует в реакционном объеме в виде C, C₂ и соответствующих ионов.

Далее авторы [36] приводят аналогию между механизмом образования алмазных пленок методом CVD и детонационным синтезом. Для CVD-синтеза для стационарной плазмы (1000—2000 К, $p < 100$ кПа), т. е. плазмы с установившимся в проточном реакторе составом, определяющую роль играет атомарный водород. Дело в том, что поверхностные атомы углерода растущей пленки имеют свободные связи и могут переходить в sp^2 -гибридизацию, образуя неалмазные продукты (например, графит). Поэтому необходим механизм, исключающий возникновение вещества с sp^2 -гибридизацией. В реакци-

онной смеси в CVD-процессе, содержащей углеводородные соединения, эту роль выполняет атомарный водород, заполняя вакантную связь [38, 39]. В процессе роста алмазной пленки водород десорбирует, уступая место содержащему углерод радикалу. Первичное присоединение водорода прекращает возможную графитизацию поверхности и способствует росту алмазной пленки. Атомарный водород, также присоединяясь к углеводородным радикалам, не дает им возможности образовывать длинные цепи. Это, в свою очередь, позволяет предотвратить полимеризацию и образование в реакционной смеси циклических соединений, которые, осаждаясь на поверхность алмазной пленки, препятствовали бы их дальнейшему росту. Взаимодействие водорода с молекулами метана приводит к образованию свободных радикалов, обеспечивающих рост алмазной пленки. В настоящее время принято считать, что основную роль в формировании алмазных пленок из реакционной смеси $\text{CH}_4 + \text{H}_2$ играет метильный радикал. Присоединяясь к поверхности алмаза, он переходит в sp^3 -гибридизованное состояние. Три атома водорода, входящие в состав метильной группы, теперь представляют собой три потенциальных места присоединения следующих метильных радикалов. В ходе этой радикальной реакции растущая алмазная пленка имеет поверхностный слой, состоящий из углеводородных радикалов.

При детонационном синтезе ДНА, по мнению авторов [36], детонационной волной формируется реакционная смесь, подобная используемой в методе CVD. Синтез проводится при высоких давлениях и температурах в области существования стабильной алмазной фазы. Поэтому быстрое зарождение и рост новой фазы происходит за доли микросекунды. Эксперименты с использованием атомов изотопа C^{13} показали, что ДНА характеризуются повышенным содержанием углерода метильной группы молекулы ТНТ. На поверхности частиц ДНА кроме функциональных кислородсодержащих групп было обнаружено большое количество предельных углеводородных радикалов [40, 41]. Следовательно, авторы [36] делают вывод, что химический механизм формирования тонких пленок алмаза по CVD-методу и ДНА одинаков. Таким образом, ДНА образуются в ходе химических реакций, протекающих за плоскостью Чепмена-Жуге. При этом рост частиц ДНА происходит по диффузионному механизму за счет химических реакций на их поверхности при адсорбции свободных углеводородных радикалов. В процессе роста алмазной частицы ее поверхность постоянно покрыта углеводородными радикалами и другими соединениями, находящимися в реакционном объеме.

Выводы

Пока не установлен бесспорный механизм образования ДНА при детонационном синтезе.

Исследование условий превращения ВВ с образованием ДНА, зависимость выхода и качества наноалмазов от внешних условий остаются актуальными научными и практическими проблемами.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Госконтракта № 02.523.11.3003 от 16 мая 2007 г. Министерство науки и образования Российской Федерации.

1. Бабушкин Ю. А., Лямкин А. И., Чиганова Г. А., Ставер А. М. Численное исследование эволюции состава продуктов детонации в процессе детонационного синтеза алмаза // Межрегион. конф. с междунар. участием "Ультрадисперсные порошки, наноструктуры", Красноярск, 1996 г.: Сб. материалов. — Красноярск, 1996 г., КГТУ. — С. 9—13.
2. Бабушкин А. Ю., Лямкин А. И. О механизме образования ультрадисперсного алмаза при детонационном синтезе и зависимости его выхода от внешних условий // IV Всерос.

- конф. “Физикохимия ультрадисперсных систем”, Москва, 1999 г.: Сб. науч. тр. — Москва: МИФИ, 1999 г. — С. 125—128.
3. *Першин С. В., Цаплин Д. Н.* Динамические исследования детонационного синтеза плотных фаз вещества // V Всесоюз. совещание по детонации, Красноярск, 5—12 авг. 1991 г.: Сб. докл. — Черноголовка: МП Имтех, 1991. — Т. 2. — С. 237—244.
 4. *Ставер А. М., Еришов А. П., Лямкин А. И.* Исследование детонационного превращения конденсированных взрывчатых веществ методом электропроводности // Физика горения и взрыва. — 1984. — **20**, № 3. — С. 79—86.
 5. *Лин Э. Э.* Стохастическая модель ударно-индуцированного роста кристаллических мезосистем в конденсированных средах // IV Всерос. конф. “Физикохимия ультрадисперсных систем”, Москва, 1999 г.: Сб. науч. тр. — Москва: МИФИ, 1999 г. — С. 40—50.
 6. *Анисичкин В. Ф., Дерендяев Б. Г., Коптюг В. А. и др.* Исследование процесса разложения в детонационной волне изотопным методом // Физика горения и взрыва. — 1988. — **24**, № 3. — С. 121—122.
 7. *Козырев Н. В., Сакович Г. В., Сен Чел Су, Штейн М. С.* Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов методом меченых атомов // V Всесоюз. совещание по детонации, Красноярск, 5—12 авг. 1991 г.: Сб. докл. — Черноголовка: МП Имтех, 1991. — Т. 1. — С. 176—179.
 8. *Козырев Н. В., Брыляков П. М., Сен Чел Су, Штейн М. С.* Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов методом меченых атомов // Докл. АН СССР. — 1990. — **314**, № 4. — С. 889—891.
 9. *Козырев Н. В., Голубева Е. С.* Исследование процесса синтеза ультрадисперсных алмазов из смесей тротила с гексогеном, октогеном и тэном // Физика горения и взрыва. — 1992. — **28**, № 5. — С. 119.
 10. *Верещагин А. Л.* Детонационные наноалмазы. — Барнаул: Изд-во АГТУ, 2001. — 177 с.
 11. *Мальков И. Ю.* Образование ультрадисперсной алмазной фазы углерода в условиях детонации гетерогенных смесевых составов // Физика горения и взрыва. — 1991. — **27**, № 5. — С. 136—140.
 12. *Анисичкин В. Ф.* О механизме выделения углерода при детонационном разложении веществ // Там же. — 1994. — **30**, № 5. — С. 100—106.
 13. *Лобойко Б. Г., Любятинский С. Н.* Зоны реакции детонирующих твердых взрывчатых веществ // Там же. — 2000. — **36**, № 6. — С. 45.
 14. *Даниленко В. В.* Синтез и спекание алмаза взрывом. — М.: Энергоатомиздат, 2003. — 272 с.
 15. *Высукбенко 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. — **28**, № 2. — С. 108—110.
 16. *Даниленко В. В.* Особенности синтеза детонационных наноалмазов // Там же. — 2005. — **41**, № 5. — С. 104—116.
 17. *Даниленко В. В.* Фазовая диаграмма наноуглерода // Там же. — 2005. — **41**, № 4. — С. 110—116.
 18. *Титов В. М., Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю.* Исследование процесса синтеза ультрадисперсного алмаза в детонационных волнах // Там же. — 1989. — **25**, № 3. — С. 117—125.
 19. *Акимова Л. Н., Губин С. А., Одинцов В. В., Пепекин В. И.* Детонация взрывчатых веществ с образованием алмаза // V Всесоюз. совещание по детонации, Красноярск, 5—12 авг. 1991 г.: Сб. докл. — Черноголовка: МП Имтех, 1991. — Т. 1 — С. 14—19.
 20. *Ставер А. В., Лямкин А. И.* Получение ультрадисперсных алмазов из взрывчатых веществ // Ультрадисперсные материалы. Получение и свойства: Межвуз. сб. тр. — Красноярск, 1990. — С. 3—22.
 21. *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 // Химическая физика. — 1990. — **9**, № 3. — С. 401—417.
 22. *Дремин А. Н., Першин С. В., Пятернев С. В., Цаплин Д. Н.* Об изломе зависимости скорости детонации от начальной плотности ТНТ // Физика горения и взрыва. — 1989. — **25**, № 5. — С. 141—143.
 23. *Mader C. L.* Numerical Modeling of explosives and propellants. — N. Y.: CRC Press, 1998. — 439 p.

24. *Першин С. В., Цаплин Д. Н., Антипенко А. Г.* О возможности образования алмаза при детонации тетрила // V Всесоюз. совещание по детонации, Красноярск, 5—12 авг. 1991 г.: Сб. докл. — Черногоровка: МП Имтех, 1991. — Т. 2. — С. 233—236.
25. *Морохов И. Д., Трусов Л. И., Чижик С. П.* Ультрадисперсные металлические среды. — М.: Атомиздат, 1977. — 262 с.
26. *Петров Ю. И.* Физика малых частиц. — М.: Наука, 1982. — 358 с.
27. *Huang Fenglei, Tong Yi, Yun Shourong.* Synthesis mechanism and technology of ultrafine diamond from detonation // Физика твердого тела. — 2004. — **46**, вып. 4. — С. 601—604.
28. *Верещагин А. Л.* О фазовой диаграмме ультрадисперсного углерода // Там же. — 2002. — **38**, № 3. — С. 119—120.
29. *Алексенский А. Е., Байдакова М. В., Вуль А. Я., Сиклицкий В. И.* Структура алмазного кластера // Там же. — 1999. — **41**, вып. 4. — С. 740—743.
30. *Malkov Yu., Titov V. M.* Structure and properties of detonation soot particles // Conf. of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter, Seattle, 13—18 Aug., 1995: Proc. — AIR Press, 1995. — Pt. 2. — P. 783—786.
31. *Бреусов О. Н.* К вопросу о механизме динамического синтеза алмаза из органических веществ // Хим. физика. — 2002. — **21**, № 11. — С. 110—112.
32. *Дубнов Л. В., Бахаревиц Н. С., Романов А. Н.* Промышленные взрывчатые вещества. — М.: Недра, 1973. — 320 с.
33. *Несмеянов А. Н., Несмеянов Н. А.* Начала органической химии. — М.: Химия, 1969. — Т. 1. — 664 с.
34. *Лямкин А. И.* Образование наноалмазов при динамическом воздействии на углеродсодержащие соединения: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. — Красноярск, 2004. — 321 с.
35. *Bundy F. P., Wentorf R. N.* Direct transformation of hexagonal boron nitride to denser forms // J. Chem. Phys. — 1963. — **38**, N 2. — P. 1144—1149.
36. *Tolochko B. P., Titov V. M., Chernyshev A. P. et al.* Physical-chemical model of processes at detonation synthesis of nanodiamonds // Diamond Relat. Mater. — 2007. — **16**, N 12. — P. 1997—2150.
37. *Bachmann P. K., Leers D., Lydtin N.* Towards a general concept of diamond chemical vapour deposition // Diamond Relat. Mater. — 1991. — **1**, N 1. — P. 1—12.
38. *Petherbridge J. R., May P. W., Pearce S. R. J. et al.* Low temperature diamond growth using CO₂/CH₄ plasmas: molecular beam mass spectrometry and computer simulation investigation // J. Appl. Phys. — 2001. — **89**. — P. 1484—1492.
39. *Ashfold M. N. R., May P. W., Petherbridge J. R. et al.* Unravelling aspects of the gas phase chemistry involved in diamond chemical vapour deposition // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2001. — **3**, N 17. — P. 3471—3485.
40. *Mironov E. V., Petrov E. A., Korets A. Ya.* From Analysis of the Structure of Ultra-fine Diamond to the problem of its Formation Kinetics // Comb. Expl. Shock Waves. — 2004. — **40**, N 4. — P. 473—476.
41. *Korets A. Y., Mironov E. V., Petrov E. A.* IR spectroscopic study of the organic component of ultra-fine diamond produced by detonation // Ibid. — 2003. — **39**, N 4. — P. 464—469.

Федеральное государственное унитарное предприятие
 “Специальное конструкторско-технологическое
 бюро “Технолог”

Поступила 22.11.07