

Synthèse par explosif et par choc de nanodiamant

Jean-Baptiste Donnet^{1*}, Christophe Lemoigne¹, Tong Kuan Wang¹,
Chien-Ming Peng¹, Michel Samirant², André Eckhardt³

¹ Laboratoire de chimie physique, ENSC Mu, 3, rue A-Werner, 68093 Mulhouse ;

² Institut de recherche franco-allemand de Saint-Louis, 5, rue de Général-Cassagnou, 68300 Saint-Louis ;

³ ICSI/CNRS, 5, rue Jean-Starcky, BP 2478, 68057 Mulhouse cedex, France

(Reçu le 17 octobre 1997; accepté le 21 novembre 1997)

Summary — Detonation and shock synthesis of nanodiamonds. A comprehensive bibliography describes the current knowledge about the synthesis of diamond. The synthesis by explosives has been realized by a simple device allowing us to follow the thermal and light effects. Carbon yields (detonation soot) are from 32 to 36% by using TNT and hexolite. The presence of diamond, about 60%, in the soot, has been confirmed by X-ray diffraction. The synthesis by shock compression has been carried out by an original device. The X-ray results of the carbon products obtained from different carbon precursors (graphite, coal, carbon black) show the presence of nanodiamonds because of the high pressure applied by our device. The diamond yield is influenced by the particle size and the dispersion of black carbon. The obtained nanodiamonds have a structure of a diamond core with a graphitic shell. It seems that the graphitic shell observed systematically around the diamond particles are formed during the regraphitisation of diamonds when the pressure drops sharply and the temperature of the sample stays high. The copper powder, acting as a thermal buffer, makes it possible to stop the process before the total graphitisation. Finally our experience shows that we can obtain diamond with all the carbon materials on condition that adequate pressures and temperatures are applied. *The synthesis process of diamond by shock seems reconstructive, which could correspond to the very first steps of the synthesis by high pressure and high temperature.*

diamond / nanodiamond / explosion / high pressure / fullerene

Résumé — Une bibliographie détaillée présente l'état actuel des connaissances concernant la synthèse du diamant. La synthèse par explosif a été réalisée avec un montage simple permettant le suivi des effets thermiques et lumineux. Nous avons obtenu avec du TNT et de l'hexolite des rendements en carbone (suies de détonation) de l'ordre de 32 à 36 %. La présence de diamant dans ces suies, environ 60 %, est confirmée sans ambiguïté par examen aux rayons X. La synthèse par sollicitation par choc a été effectuée au moyen d'un montage original. L'étude aux rayons X des produits obtenus avec différents carbones cibles (graphite, charbon, noir de carbone) confirme la présence de nanodiamonds, obtenus grâce aux pressions élevées appliquées par notre dispositif. La taille des particules et la dispersion des noirs de carbone influencent la quantité de diamant formé. Les nanodiamonds obtenus ont une structure cœur (diamant) couronne (structures graphitiques à la surface de la particule centrale de diamant). Il nous semble que les coquilles graphitiques que l'on observe systématiquement autour des particules de diamant se forment lors de la regraphitisation des diamants, c'est-à-dire lors de la chute brutale de pression alors que la température dans l'échantillon reste élevée. L'action du cuivre comme puits thermique permet d'arrêter le processus avant la graphitisation totale. Enfin, nos expériences montrent que l'on peut obtenir du diamant à partir de tout matériau carboné à condition d'appliquer des pressions et températures adéquates. *Le processus de synthèse du diamant par choc nous semble un processus reconstructif qui pourrait correspondre à la toute première étape de la synthèse, haute pression, haute température.*

diamond / nanodiamond / explosion / haute pression / fullérène

Synthèse du diamant : revue bibliographique

Bien qu'encore sujet de controverses [1, 2], le diagramme de phase pression-température du carbone généralement admis aujourd'hui est présenté sur la figure 1. Cinq régions, notées A, B, C, D et E sont mises en évidence sur ce diagramme. Les lignes d'équilibre entre les phases sont les suivantes.

a) La ligne d'équilibre graphite/diamant qui s'étend de 1,7 GPa/0 K au point triple graphite/diamant/liquide

à environ 12 GPa/5000 K a été établie par des calculs thermodynamiques basés sur des mesures de propriétés physiques du graphite et du diamant entre 300 à 1200 K et par des expériences de croissance ou de graphitisation du diamant [3].

b) La ligne de fusion du graphite du point triple graphite/liquide/vapeur 0,011 GPa/5000 K au point triple graphite/diamant/liquide. La température du point triple graphite/liquide/vapeur était estimée aux

* Correspondance et tirés à part

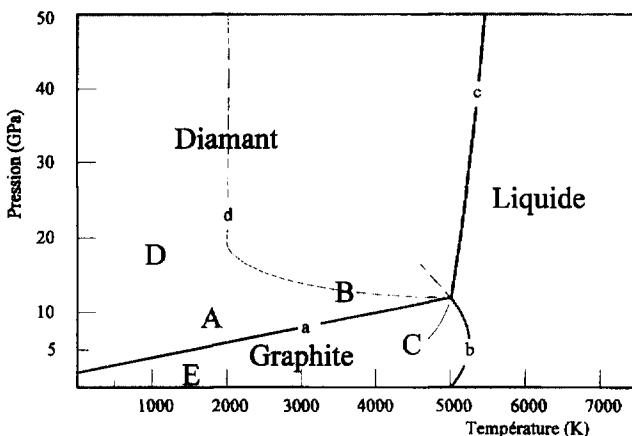


Fig 1. Diagramme de phase du carbone [2].

environ de 4000 K dans les années 1940. Actuellement, les spécialistes la situent aux environs de 5000 K.

c) La ligne de fusion du diamant qui correspond à des pressions et des températures supérieures au point triple graphite/diamant/liquide. La pente de la ligne diamant–liquide était supposée négative sur les anciens diagrammes et elle est en fait légèrement positive [4].

Beaucoup de discussions ont eu lieu à propos de la phase liquide du carbone pour savoir si elle était métallique. Pour Bundy, le problème reste posé. La pression maximale de stabilité de la structure du diamant cubique est inconnue mais élevée. Des presses à diamant (*diamond anvils*) ont exercé des pressions de 378 GPa sans transformation à température ambiante [5]. Le diagramme indique que la pression doit être élevée pour que la transformation graphite–diamant soit possible, la cinétique exige simultanément de hautes températures.

Dès 1910, il a été reconnu que l'énergie libre du carbone vapeur était de beaucoup supérieure à celle des formes solides du graphite et du diamant. La détermination quantitative par Rossini et Jessup [6] des énergies libres du graphite et du diamant montra que leur différence à 1 atm et 0 K est seulement d'environ 2,5 kJ/mol. Cette différence est très faible comparée aux ~712 kJ/mol de la vapeur. En conséquence, la condensation de la vapeur de carbone en graphite ou en diamant est environ d'égale probabilité. Par un contrôle approprié du chemin réactionnel et des conditions de nucléation, il devrait être possible de condenser la vapeur de carbone en diamant sous basse pression, dans des conditions métastables. De nombreuses équipes ont essayé de synthétiser du diamant par cette voie. Jusque dans les années quatre-vingts, la méthode était généralement inefficace à cause du faible contrôle de la nucléation du graphite. Puis il a été montré que le dépôt de carbone en phase vapeur à partir d'un plasma qui contenait de l'hydrogène atomique, de la vapeur de carbone et des molécules d'hydrocarbures éliminait pratiquement la compétition des nucléï de graphite. Cela permet au seul diamant d'exister et de croître. Sous de bonnes conditions, il a été possible de faire des dépôts de films et de feuilles de diamant polycristallins qui ont une utilité commerciale.

Spitsyn et al [7] et Matsumoto et al [8] ont été les premiers à obtenir des quantités appréciables de diamant en utilisant des mélanges gazeux de CH_4 (< 1 %), H_2 .

Des études récentes ont révélé que les molécules organiques dans la vapeur jouent un rôle important en configurant le carbone pour qu'il précipite en diamant. Cependant la plupart des dépôts sont de type adamantin (*DLC : Diamond-Like-Carbon*) et ne sont pas de véritables diamants. Angus et al [9] et Spear [10] ont publié des articles très complets sur les différentes techniques de dépôt en phase vapeur de films carbonés. Différents mécanismes ont été proposés pour la croissance des films de diamant [11, 12]. Cette voie de synthèse se situe dans la région E du diagramme de phase, elle ne sera pas traitée dans cet article.

Depuis la fin des années trente et bien avant la synthèse par choc ou par explosif, la synthèse de diamant à partir de carbone soumis à de très hautes pressions a été tentée en suivant la voie tracée par Moissan [13] dont les travaux ont été analysés par Bridgmann [14] et Hazen [15]. C'est au laboratoire de recherche de la *General Electric*, durant la période 1953–1955, qu'un grand nombre d'expériences ont été menées à partir de graphite chauffé jusqu'à des températures d'environ 2800 °C et soumis à des pressions de l'ordre de 8–10 GPa (80–100 kbar). La première synthèse de diamant [16] étant rendue possible lorsque des métaux de transition appelés solvants-catalyseurs furent ajoutés pour diminuer l'énergie d'activation de la réaction de transformation du graphite en diamant. La transformation étant catalysée par les métaux du groupe VIII, le manganèse, le chrome et le tantale [17].

À l'heure actuelle, plus de 30 tonnes par an de diamants utilisés comme abrasifs dans l'industrie sont synthétisés dans des presses « haute pression-haute température (HPHT) » dérivées du modèle américain, que l'on qualifie de synthèse statique par opposition aux synthèses dynamiques par ondes de choc. Wentorf [18] et Strong [19], à partir de 1970, ont obtenu des diamants d'une qualité gemme en étudiant de façon rigoureuse la nucléation des diamants et l'influence des additifs métalliques sur la synthèse. La thermodynamique et la cinétique de la transformation du graphite en diamant sous pression statique, avec ou sans l'action d'un catalyseur métallique (tel que le fer, le nickel, le cobalt ou un alliage), est relativement claire depuis que Van Vechten [20] et Grover [21] ont analysé ces travaux. La région A du diagramme de phase (fig 1) correspond à la production commerciale qui utilise des appareils de haute pression statique. La contamination par des catalyseurs métalliques permet de différencier les diamants commerciaux des diamants naturels. Les conditions de synthèse varient généralement entre 5–7 GPa et 1200–2000 °C. Les temps de synthèse sont en général inférieurs à 1 h, sauf si des cristaux volumineux sont recherchés (jusqu'à 5 mm). Il est à remarquer que la synthèse du diamant peut être réalisée en remplaçant le mélange graphite/additif par un mélange SiC/additif [23–25] ou fullérène/additif [26].

Cependant la synthèse HPHT du diamant est réalisable sans utiliser d'additif métallique. En 1963, Bundy [27] a réussi la transformation directe de graphite en le comprimant à environ 13 GPa, puis en le soumettant à un chauffage flash (quelques millisecondes) à environ 3300 K. Les diamants récupérés, de type cubique, avaient des dimensions de l'ordre de 20–50 nm. En 1965, Wentorf [28] a synthétisé du diamant à partir

de différents types de matériaux carbonés purs (graphites et noirs de carbone) et de composés organiques (sucrase, polyéthylène). Il a mis en évidence l'influence du matériau initial sur le rendement en diamant et sur les conditions de synthèse ($10 < P < 15$ GPa et $1300 < T < 3000$ °C). En 1992, du diamant a été obtenu en comprimant à 20 GPa du fullérène à température ambiante [29]. Il est donc possible de synthétiser du diamant par la technique HPHT à partir de n'importe quel matériau, à condition qu'il contienne du carbone.

Dans la région D, Bundy [30] a noté une importante chute de résistivité lors de la compression à température ambiante de graphite hexagonal au dessus de 12 GPa. Si la pression est libérée, le matériau récupéré est du graphite. Cependant, si à une pression supérieure à 12 GPa, la température est maintenue au dessus de 1000 K, du diamant hexagonal (lonsdaléite) peut être obtenu. Si la température et la pression sont abaissées jusqu'à l'ambiante, la phase de diamant hexagonal persiste. On peut supposer que la transition vers le diamant hexagonal est martensitique, c'est-à-dire *in situ*. Cette transition a été mise en évidence par Yagi et al [31] en comprimant du graphite à l'aide de presses. Ils supposent que la phase hexagonale du diamant est une phase métastable dans tout le diagramme P,T , mais qu'elle se forme uniquement dans la région D, car la cinétique de sa croissance y est favorable. En comparaison, la cinétique de la formation du diamant cubique directement à partir du graphite est beaucoup trop lente dans cette région pour qu'il puisse se former. Lorsque le diamant hexagonal est chauffé sous pression au-delà de 2000 K, il se transforme en diamant cubique. Lorsque du diamant cubique est placé dans la région D, il persiste comme diamant cubique. La ligne en pointillé (fig 1) correspond à cette transition. Cela est en bon accord avec les travaux de Trueb [32] qui a montré que la compression par choc jusqu'à 100 GPa d'inclusions de graphite dans une matrice de fer produisait du diamant cubique et entre 20 et 40 % de diamant hexagonal. L'obtention de diamant hexagonal est expliquée par le refroidissement relativement rapide dû à la matrice de fer. Mais seul du diamant cubique est récupéré lors d'expériences identiques avec du graphite dans une matrice de cuivre [33]. Sekine et al [34] ont obtenu du diamant hexagonal par compression par choc de mélanges graphite/cuivre à des pressions relativement modérées (< 45 GPa). Des résultats similaires avaient été obtenus par Cowan et al [35].

En ce qui concerne la synthèse dynamique, on notera que dans la région B, le graphite pur se transforme en diamant, et que cette région s'étend dans le prolongement de la ligne de fusion du graphite à des pressions et des températures qui ne sont pas facilement accessibles jusqu'à maintenant dans les grands volumes des appareils de pression statique. Cependant, du diamant peut être produit commercialement par choc dans cette région. Cowan et al [35] ont obtenu ainsi des diamants synthétiques avec une taille moyenne de 8 µm, qui sont utilisés comme abrasifs et pour le polissage.

En 1961, De Carli et Jamieson [36] ont soumis du graphite artificiel de pureté spectroscopique à de très hautes pressions, environ 30 GPa pendant une micro-seconde par voie dynamique au moyen d'explosif. Ils ont montré qu'une partie du matériau récupéré après choc était du diamant. Lorsqu'ils ont tenté d'obtenir

des particules de diamant à partir de graphite hexagonal pur, ils ont échoué. Ils en ont conclu que le mécanisme de transformation graphite-diamant était une simple compression suivant l'axe c de très petits domaines rhomboédriques contenus dans le graphite artificiel de pureté spectroscopique utilisé dans les premières expériences mais qui n'existent pas dans le graphite hexagonal pur. Les travaux de Alder et Christian [37], Pavlovskii et Drakin [38], Doran [39], Coleburn [40] et Gust [41] ont illustré la difficulté de la transformation graphite/diamant sous choc dynamique *du fait de la regraphitisation, c'est-à-dire, de la transition retour de diamant formé sous choc vers une phase de type graphite lors de la détente*.

En effet, dans la conversion par choc du carbone en diamant, les hautes pressions dans le carbone sont de très courte durée. La durée varie suivant les conditions de choc et se situe généralement entre 0,1 et 10 µs. La pression chute ensuite très rapidement à une pression voisine de la pression atmosphérique. Le diamant formé est alors à une température qui reste pendant un certain temps après la chute de pression au-dessus de sa température de stabilité à pression atmosphérique. Il faut donc utiliser un additif qui aura une fonction de dissipateur thermique. Cet additif « puits thermique » est un matériau dont la température induite par le choc doit être sensiblement moindre que la température maximale du diamant formé lors du passage de l'onde de choc à travers le mélange de carbone et de l'additif. La température d'équilibre du mélange ne doit pas être supérieure à 2000 °C, et idéalement 1800 °C. Le milieu refroidisseur doit donc être choisi pour son impédance de choc et sa capacité calorifique, sa conductivité thermique doit assurer un refroidissement suffisamment rapide des particules de diamant formées pour éviter une graphitisation excessive.

Selon Cowan et al lorsque le milieu refroidisseur a une haute impédance et que le carbone a une haute densité (au moins égale à 1,70 g/cm³), par exemple du graphite dispersé dans une matrice en fer, la pression moyenne nécessaire dans le mélange est d'au moins 75 GPa et préférentiellement de 100 à 200 GPa. En pratique avec des milieux refroidisseurs de plus faible impédance et/ou du carbone de plus faible densité la conversion est possible à une pression de choc aussi basse que 20 GPa. Morris a étudié la transformation graphite-diamant par ondes de choc à l'aide d'un canon à gaz et d'un système cible-récupérateur. Le rendement maximal obtenu par Morris [42] dans des expériences poudre de graphite-cobalt est de 10 %, ce qui indique que la majorité du diamant formé durant la période haute pression se transforme en graphite lorsque la pression retombe. Tielens [43] fait remarquer qu'à cause de l'énergie d'activation élevée (~ 7,5 eV par atome de carbone), la graphitisation du diamant nouvellement formé n'a pas lieu si le refroidissement derrière le front de choc est très rapide. En effet, De Carli [44] a obtenu un taux de conversion de l'ordre de 25 % pour des pressions de choc aux environs de 250 GPa, soit avant le début de la transformation complète graphite-diamant. En comparant l'influence de la durée de l'onde de haute pression avec le rendement en diamant et avec la taille des diamants, Morris [42] a montré que la conversion en diamant et la croissance du diamant est complète après

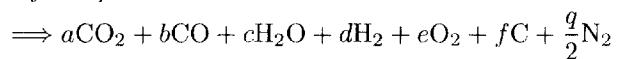
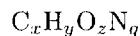
des temps de l'ordre de 0,1 µs et il suggère que *la transition graphite-diamant est un procédé reconstructif de diffusion dans un réseau hautement défectueux demeurant sur le passage de l'onde de choc, la transformation dépendant fortement de la température, bien plus que de la pression et la question posée est donc de savoir si la transition est due à un mécanisme martensitique, c'est-à-dire sans diffusion ou reconstructif, c'est-à-dire avec diffusion.* Le premier mécanisme a été proposé pour expliquer la conversion rapide alors que le mécanisme reconstructif a été avancé pour les expériences avec des températures élevées et pour les expériences utilisant du carbone désordonné comme précurseur.

On peut remarquer que le mécanisme de transition ainsi que son chemin dépendent fortement de la cinétique, c'est-à-dire des conditions expérimentales et de l'état du matériau de départ. Les études conventionnelles de compression par choc [45] consistent en général à utiliser comme matériau de départ un mélange de poudre de graphite et de métal (Cu, Fe...). Il en découle une distribution en température complexe due à l'hétérogénéité de la poudre. Pour pallier ces problèmes techniques, Hirai [46] a développé une méthode de refroidissement rapide lors de la compression par choc appelée SCARQ (*Shock Compression and Rapid Quenching*) [47, 48]. Un échantillon de faible épaisseur est placé entre deux plaquettes métalliques jouant le rôle de dissipateur de température [49, 50]. Par ailleurs, dans de nombreuses études sur la compression par choc des matériaux carbonés, la caractérisation du matériau de départ est soit insuffisante, soit absente. Pourtant Hirai [46] a montré que la transition vers le diamant était liée à la microtexture du matériau de départ. Par exemple, le graphite dit isotrope, qui est couramment utilisé dans les études sous hautes pressions, contient différentes microtextures visibles en microscopie électronique à transmission. En conséquence, lors de son utilisation comme matériau de départ, le comportement de la transition est certainement affecté par cette variation de microtexture pour des pressions jusqu'à 50–60 GPa.

Enfin, récemment, des diamants de taille nanométrique ont été obtenus expérimentalement par détonation d'explosifs surcarbonés. Une condition nécessaire à l'obtention est l'utilisation d'un milieu qui préserve de la postcombustion les diamants formés lors de la détonation. La diminution de la vitesse de détonation lorsque le diamètre de la cartouche décroît est due aux pertes d'énergie causées par la détente latérale des produits gazeux émis lors de la décomposition. Ces pertes sont d'autant plus importantes que le diamètre de la charge est plus petit. Pour une certaine valeur du diamètre, les pertes latérales d'énergie sont tellement importantes que la réaction de décomposition ne peut plus s'entretenir et qu'il ne peut donc plus y avoir propagation d'une détonation. Ce diamètre qui est caractéristique de l'explosif pour une densité et une granulométrie données est appelé diamètre critique. Avec toutes les charges dont le diamètre est inférieur au diamètre critique, la décomposition sera incomplète et l'on récupérera de l'explosif non détoné. Par exemple, avec des charges de TNT de granulométrie 1,4 mm, le diamètre critique, est de 40 mm [51]. D'une manière générale, on peut admettre que l'on aura pratiquement la vitesse de détonation

idéale lorsque le diamètre de la charge est égal à dix fois la longueur de la zone de réaction.

Les produits obtenus en fin de réaction atteignent des pressions de quelques dizaines de gigapascals, des températures de quelques milliers de degrés et des masses volumiques de plusieurs grammes par centimètre cube. Les explosifs utilisés ne contiennent généralement que du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, nous pouvons les noter $C_xH_yO_zN_q$. La décomposition de l'explosif conduit à la formation de CO, CO_2 , N_2 , O_2 , CH_4 , NH_3 et des oxydes d'azote [52]. On peut considérer l'équation simplifiée suivante :



avec les trois équilibres :

- équilibre du gaz à l'eau : $CO_2 + H_2 \rightleftharpoons CO + H_2O$
- dissociation du gaz carbonique : $C + CO_2 \rightleftharpoons 2CO$
- dissociation de la vapeur d'eau : $2H_2O \rightleftharpoons 2H_2 + O_2$

Si le carbone se trouve en quantité surabondante dans l'explosif, il en subsistera à l'état solide et *l'explosif sera dit surcarboné*. L'explosif se comporte toujours comme un surcarboné si l'on a $z \leq x$. Cela est d'ailleurs évident puisqu'alors la molécule initiale ne contient même pas assez d'oxygène pour oxyder tout le carbone en monoxyde. C'est le cas de la tolite de formule $C_7H_5O_6N_3$.

Suivant la composition de l'explosif surcarboné et les conditions d'expériences, il est possible de récupérer la phase carbonée sous forme de suies de détonation. Cette phase carbonée solide peut contenir un mélange de diamant et de carbone graphitique. Les charges explosives courantes contiennent du TNT car il est très sous-oxygéné (~73,9 %) et libère le plus de carbone solide [53]. Les pressions et températures atteintes pour le TNT sont $P = 18\text{--}19$ GPa et $T = 3500$ K. Ces valeurs correspondent à la région de la phase diamant dans le diagramme de phase du carbone [54]. Ce qui explique la présence de diamant dans les suies de détonation. Cependant l'utilisation de TNT pur fournit une quantité faible de diamant par rapport à la phase carbonée récupérée, seulement 15,7 % selon Titov [56]. L'utilisation de compositions plus énergétiques, telles que les mélanges TNT/RDX augmente la fraction en diamant. Comparé au TNT, le RDX est un composé relativement peu sous-oxygéné (~21,6 %) et sa combustion laisse donc peu de résidu solide carboné. En effet, la détonation de RDX seul produit moins de 1 % de diamant (en masse) par rapport à la masse d'explosif. En conséquence, nous avons utilisé un mélange de RDX/TNT (65:35 % en masse) également appelé hexolite. Le mélange homogène est obtenu par traitement thermique à une température supérieure à la température de fusion du TNT d'un mélange de RDX/TNT [55]. Le TNT fondu va remplir les porosités qui existent entre les grains d'hexogène qui restent à l'état solide à cause de leur température de fusion élevée (204 °C). Ce mélange permet d'obtenir une quantité appréciable de carbone condensé contenant un grand pourcentage de diamant. Selon Titov et al une charge RDX/TNT (65:35 %) fournit des rapports masse de diamant/masse de carbone condensé de 79 % et masse de diamant/masse d'explosif de 6,1 %.

Nous avons utilisé un troisième explosif : la pentrite (PETN, $C_5H_8O_{12}N_4$). Cet explosif très sensible est utilisé dans les dispositifs d'amorçage [56] destinés à initier la détonation et à la transmettre du détonateur à la charge principale. Contrairement au TNT, c'est un composé pratiquement équilibré en oxygène, puisque relativement peu sous-oxygéné ($-10,1\%$). Sa combustion ne laisse donc que peu de résidu carboné solide. Selon Urbanski [57], la décomposition de pentrite ne produirait pas de suies carbonées. Nous n'en tiendrons pas compte dans le bilan en carbone résiduel présenté.

Greiner et al [58] ont été les premiers à présenter une méthode permettant d'obtenir des diamants, mais il faut noter que l'avancée des travaux soviétiques dans le domaine était comparable [59], la détonation est effectuée en atmosphère inerte (argon). Les diamants obtenus représentent 25 % des suies de détonation et sont générés dans la zone de détonation à $P \sim 20$ – 30 GPa et $T \sim 3000$ – 4000 K pendant $\sim 10^{-6}$ s. Le gaz inerte présent dans la chambre abaisse la température effective des produits de détonation en jouant le rôle d'un puits thermique et évite ainsi la conversion des diamants obtenus en d'autres formes de carbone. Les suies obtenues par détonation sont composées de rubans graphitiques de faible épaisseur (3 nm) et de diamants (diamètre 3–7 nm). Les distances interplans mesurées par microscopie électronique à transmission à partir d'un échantillon de nanodiamonds sont en bon accord avec les distances interplans du diamant cubique. Les diamants obtenus par détonation semblent être des monocristaux [60] plutôt que des agrégats de plus petits cristaux.

Kuznetsov et al [61] ont étudié l'influence des conditions de détonation (pression du gaz inerte dans la chambre de détonation qui diminue la température effective des produits de détonation, et composition des explosifs qui détermine la pression et la température de détonation, sur la nature et le rendement des suies de détonation). Les suies contiennent des nanodiamonds (2–5 nm) ainsi que du diamant amorphe (4–25 nm), des rubans (avec des longueurs inférieures à 20 nm), et des particules de type oignon (2–4 nm) (retrouvées uniquement dans les expériences avec une pression initiale faible en gaz inerte).

Volk [62] et Ornella [63] ont étudié l'influence du confinement qui s'oppose à l'expansion des produits gazeux de détonation et maintient de hautes pressions et températures. Enfin, Mal'kov et Titov [64] ont montré récemment que lors de l'explosion, ainsi que lors d'un traitement thermique sous vide, les nanodiamonds ont tendance à se transformer non pas en particules de graphite, comme supposé auparavant, mais en structures de type oignon de la famille des fullérenes, composées de coquilles concentriques. Nous y reviendrons.

Les brevets sont nombreux. Il en existe notamment un qui traite de la synthèse de nanodiamonds dans un confinement d'eau [65], mais qui ne donne aucun détail sur la nature des suies de détonation.

Synthèse par explosif – Résultats expérimentaux

Nous avons effectué des tirs [66] dans l'air et l'azote ainsi que des tirs sous confinement avec des charges

constituées par du TNT pur avec relais (entre détonateur et charge) pentrite, de l'hexolite (RDX 65 %/TNT 35 %) et relais pentrite. Le dispositif expérimental est illustré par la figure 2, les photomultiplicateurs PM1 et PM2 étant reliés par fibre optique à un oscilloscope digital Gould, la photopile placée dans un support en polyéthylène étant également reliée à l'oscilloscope.

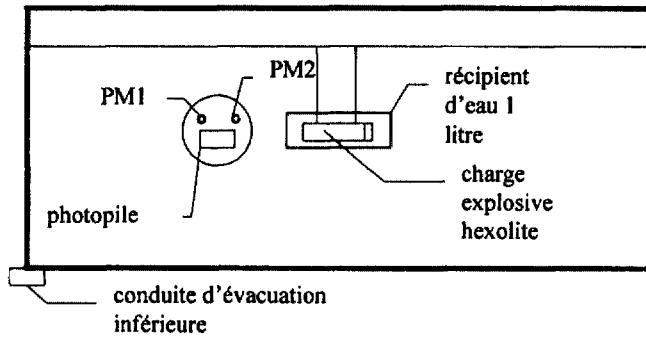


Fig 2. La chambre de détonation avant le tir de l'hexolite dans 1 L d'eau.

On observe sur la figure 3 les résultats suivants. Dans le cas du confinement dans l'eau, il y a un pic qui correspond à la postcombustion anaérobiose des sous-produits de détonation mais aucun phénomène de recombustion aérobie du carbone formé lors de la détonation, les courbes restent sur leur ligne de base pendant le reste de l'analyse sur 10 ms. Le pic observé avec PM1 dure moins de 40 µs avec une intensité lumineuse de 65 mV, alors que dans le cas du tir de l'hexolite dans l'azote, le même photomultiplicateur donnait un pic qui durait environ 300 ms avec une intensité de 2000 mV. Ce qui signifie que la postcombustion anaérobiose des sous-produits de la détonation est fortement réduite lorsque le tir a lieu dans l'eau par rapport à un tir dans une atmosphère d'azote.

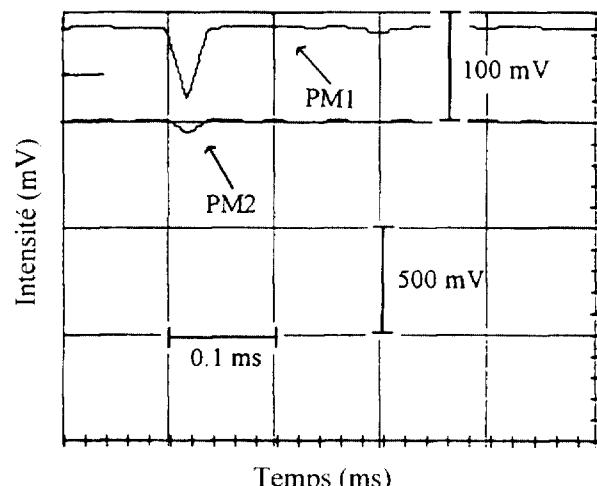


Fig 3. Courbes expérimentales obtenues avec l'oscilloscope digital Gould à partir des photomultiplicateurs PM1 (100 mV/carreau) et PM2 (500 mV/carreau).

Après ouverture de la chambre de détonation, 30 min après le tir, nous constatons, comme pour le tir de l'hexolite dans l'azote, que les parois de la chambre sont recouvertes d'une suie noire. Pour la récupération des suies de détonation, nous utilisons un jet d'eau pour entraîner les suies. On laisse décanter la suspension et la suie brute est tamisée pour éliminer les contaminants les plus volumineux (fragments de cuivre et d'isolant provenant du détonateur, fragments à la chambre de détonation). La mise à sec de la poudre est obtenue par évaporation. Cette suie brute observée au microscope optique présente des contaminants tels que des fragments métalliques ou des fragments de peinture.

Les suies ainsi récupérées sont traitées par l'acide sulfurique (1 g de poudre tamisée pour 20 cm³ d'acide sulfurique à 98 % à ébullition pendant 2 h). Après ce traitement, l'acide et les produits dissous sont éliminés par des cycles de rinçage à l'eau distillée et de centrifugation (3000 tr/min pendant 15 min) jusqu'à ce que le pH de la suspension soit neutre. Cette poudre purifiée a été analysée par diffraction aux rayons X en mode Debye-Scherrer ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$), le spectre RX est donné sur la figure 4. On observe un pic très large pour une distance réticulaire $d \sim 3,4 \text{ \AA}$ et trois autres pics pour $d = 2,06 \text{ \AA}$, $d = 1,26 \text{ \AA}$ et pour $d = 1,075 \text{ \AA}$. Les trois derniers pics correspondent respectivement aux trois premières distances réticulaires du diamant cubique d_{111} , d_{220} et d_{311} (Fiche ASTM 6-675). La contribution centrée à $d \sim 3,4 \text{ \AA}$ correspond à une distance interplan d_{002} d'un carbone de type graphitique très perturbé. Le rendement en carbone condensé est égal à 31,1 %. Les 69 % restant interviennent sous forme de gaz CO et CO₂.

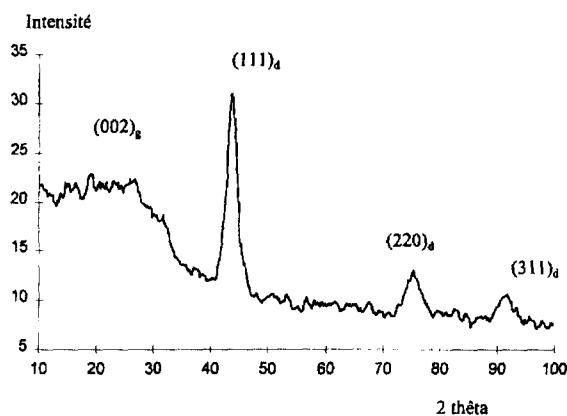


Fig 4. Spectre RX de la poudre purifiée obtenue par détonation d'hexolite dans 1 L d'eau.

On peut se demander si la présence de carbone de type graphitique n'est pas due à un refroidissement insuffisant, donc à un volume d'eau insuffisant, l'influence du volume d'eau a donc été étudiée. La charge utilisée étant de l'hexolite (65:35) avec 0,4 % de HNS par rapport au TNT. La charge placée sous forme de cylindre de 148,6 mm de longueur et de 35 mm de diamètre, de masse 248,60 g, de masse volumique égale à 1,74 g/cm³. L'explosif est placé dans un récipient en plastique contenant 16 L d'eau. Après ouverture de la chambre de détonation, 30 min après le tir, nous constatons, comme

pour le tir de l'hexolite dans 1 L d'eau, que les parois de la chambre sont recouvertes d'une suie noire. Cependant, à la différence du tir précédent, la suie s'est presque exclusivement déposée sur les parties basses de la chambre de détonation. Cela laisse penser que les particules carbonées ont été entraînées par le plus grand volume d'eau que l'on retrouve au fond de la chambre de détonation.

Le spectre RX de la suie purifiée est semblable à celui de la figure 4. On retrouve les mêmes pics avec les mêmes intensités relatives. Cela laisse penser qu'il se forme la même proportion de carbone de type graphitique par rapport au diamant et que le volume d'eau n'influence pas ce rapport. Le carbone de type graphitique est sans doute formé lors de la détonation et non pas lors du refroidissement des produits de la détonation, ni lors d'une regraphitation des diamants formés.

La masse de suies brutes récupérées après le tamisage est de 23 g. Après purification, la masse de poudre récupérée est de 18,82 g. Le rendement en carbone condensé est égal à $18,82/(4,9 \times 12) = 32,0 \%$.

Des essais ont été également conduits avec un bi-explosif : la masse du barreau central de TNT est 69,22 g. L'explosif couronne en hexolite pèse 148,00 g et mesure 150 mm. La partie intermédiaire en hexolite pèse 35,60 g. Le relais de pentrite pèse 7 g. Nous avons utilisé un détonateur comme dans les tirs précédents. L'augmentation de pression due au biexplosif découle de la différence entre les vitesses de détonation des deux explosifs. La vitesse de détonation de l'hexolite étant supérieure à celle du TNT « central ». Lorsque l'angle entre les deux fronts d'onde, celui créé par la détonation de la couronne d'hexolite et celui créé par la détonation du barreau central de TNT, correspond à l'angle de Mach $\sim 42^\circ$, une onde de Mach se propage au centre de la charge. La pression de détonation est alors environ égale au double de celle du TNT, c'est-à-dire $\sim 2 \times 19 = 38 \text{ GPa}$. Pour obtenir cette onde de Mach le plus rapidement possible, il faut que la propagation du front d'onde dans le TNT soit retardée. C'est la raison pour laquelle nous avons introduit dans la partie intermédiaire un cône en matière inerte (polyéthylène) dont la base a le même diamètre que le barreau de TNT. Ce cône a donc une fonction de retardateur. Nous avons utilisé une partie intermédiaire en hexolite avec un diamètre croissant du diamètre du relais jusqu'à celui de la charge (35 mm), ce qui permet d'obtenir un amorçage annulaire et de diminuer l'influence du relais de pentrite. Le dispositif expérimental est identique à celui des tirs précédents. La charge est placée dans un récipient contenant 1 L d'eau, 30 min après le tir, c'est-à-dire après dépôt des suies de détonation, nous avons ouvert la cuve et récupéré les suies de détonation.

Après purification à l'acide sulfurique, tamisage et séchage, nous avons calculé le rendement en carbone condensé. La masse de carbone condensé récupérée est de 25,5 g. Le rendement en carbone condensé est donc égal à $25,5/(5,7 \times 12) = 36,5 \%$. C'est-à-dire un peu supérieur à celui des tirs avec l'hexolite $\sim 31,5 \%$.

Le spectre RX d'un échantillon de la poudre purifiée montre une proportion de carbone de type graphitique par rapport au diamant supérieure à celle observée lors des tirs avec une charge d'hexolite. Nous avons ajouté un barreau de graphite de 150 mm au centre

de la charge. L'objectif est d'étudier si l'on augmente ainsi la quantité de diamant par transformation du graphite lors du choc. Ce barreau est un charbon pour spectrographie (référence 17488 carbone Lorraine) dont la structure est très proche de celle d'un graphite, les impuretés représentant moins de 1,36 ppm. Le dispositif expérimental est identique à celui du tir précédent. La charge est placée dans un récipient contenant 1 L d'eau. Le tir a lieu dans une atmosphère normale d'air. Trente minutes après le tir, c'est-à-dire après dépôt des suies de détonation, nous avons ouvert la cuve et récupéré les suies de détonation.

Après purification, tamisage et séchage, nous avons calculé le rendement en carbone condensé. La masse de carbone condensé récupérée est estimée à 25,5 g. Connaissant la masse des parties de l'explosif, on peut en déduire le nombre de moles de l'explosif qui peut s'écrire $C_{5,5}H_{6,0}O_{6,6}N_{4,9}$. On doit ajouter les 7,57 g de l'additif carboné soit 0,63 mol de carbone. Le rendement en carbone condensé est donc égal à $25,5/(6,1 \times 12) = 34,8\%$. Nous constatons que nous avons récupéré un peu moins de carbone condensé que dans le tir précédent sans additif carboné ($\sim 36,5\%$). L'analyse aux rayons X montre de plus que la quantité relative de diamant récupéré est inférieure à celle que l'on obtient dans les tirs sans additif carboné.

Les suies récupérées contiennent de nombreux contaminants (Fe, Fe_2O_3 , TiO_2 ...). Afin d'éliminer aussi quantitativement que possible ces contaminants, les suies obtenues ont été soumises à des traitements acides successifs (HCl, H_2SO_4), ces traitements ont permis une bonne élimination et l'obtention de suies à 94,28 % en C(rapport atomique) et 5,09 en oxygène (rapport atomique). C'est à partir de ce matériau que nous avons procédé à l'élimination de la phase graphitique par oxydation sélective. L'objectif est d'oxyder les suies graphitiques (noir de carbone, matériaux graphitiques) sans oxyder le diamant. L'efficacité de traitement est suivie par analyse aux rayons X, les méthodes utilisées, ayant été l'oxydation au PbO [42, 45], au chlorate de potassium [67]. Enfin la purification au KOH/KNO_3 [68], les méthodes étant testées sur un diamant ukrainien obtenu par compression par choc [69] à 96,42 de carbone en rapport atomique.

La technique au mélange KOH/KNO_3 a fourni d'excellents résultats permettant une élimination totale de la phase graphitique, *montrant que les suies carbonées obtenues à partir d'explosifs surcarbonés, dans un confinement d'eau, contiennent au moins 60 % de diamant*.

Le diamant et la phase carbonée de type turbostratique ayant des densités très différentes, il est également possible de les séparer par leurs vitesses de décantation dans un liquide. La poudre a été introduite dans un pilulier contenant du 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane pour analyses. Le liquide a une densité de 1,56 g/cm³. Le pilulier a été soumis aux ultrasons pendant 5 min pour que les particules agglomérées se séparent. On laisse le pilulier au repos jusqu'à ce que la décantation soit bien avancée, c'est-à-dire que la moitié de la poudre soit en-dessous du niveau médian du pilulier. Puis la moitié supérieure de la suspension est éliminée par pipettage. On rajoute du 1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroéthane jusqu'au volume initial. On recom-

mence l'homogénéisation avec les ultrasons puis on élimine de nouveau le volume supérieur. Cette opération terminée, on élimine le liquide.

L'étude aux rayons X (tableau I) montre que la séparation physique est efficace, la phase de type graphitique ayant été pratiquement entièrement éliminée. La très légère contribution de type graphitique qui demeure sur les spectres RX des poudres purifiées provient vraisemblablement d'un enrobage des particules de diamant par une ou plusieurs couches carbonées avec une hybridation sp^2 . Cet enrobage a été proposé par Kuznetsov et al [70].

Tableau I. Distances réticulaires obtenues à partir des rayons X.

Indice	Valeurs expérimentales	Diamant cubique Fiche ASTM 6-675
(111) _d	2,060 Å	2,06034 Å
(220) _d	1,261 Å	1,26137 Å
(311) _d	1,076 Å	1,07550 Å
(400) _d	0,892 Å	0,89172 Å
(331) _d	0,816 Å	0,8189 Å

On peut en conclure que l'échantillon est principalement composé de diamant de type cubique. Aucune trace de lonsdaléite (diamant hexagonal) ou d'autres formes carbonées (chaoite, carbynes) n'a été observé. Les images obtenues en microscopie électronique à transmission sont illustrées par la figure 6. D'autres auteurs ont examinés les produits par détonation dans une atmosphère inerte [60] de telles particules peuvent être appelées « nanodiamond ».

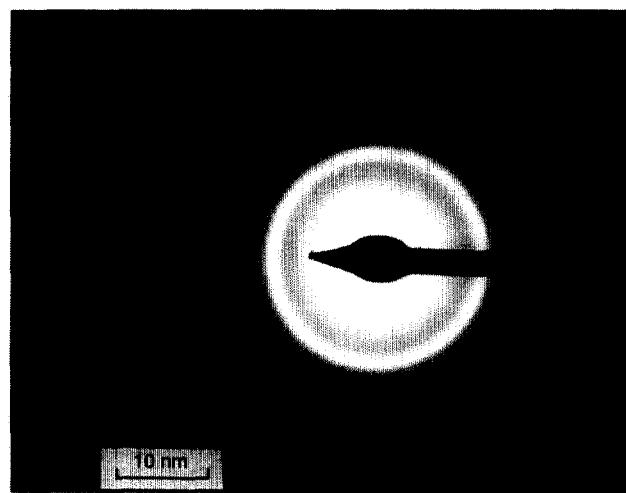


Fig 5. Cliché de diffraction électronique de la poudre purifiée obtenue par détonation d'hexolite dans 1 L d'eau.

Nous conviendrons d'appeler échantillon A, le produit de détonation ayant subi une purification primaire à l'acide sulfurique à 98 % à l'ébullition pendant 2 h et échantillon B le produit purifié par traitement KOH/KNO_3 qui est essentiellement composé de diamant. L'échantillon B a fait l'objet d'une étude poussée de structure par diffraction électronique. Le cliché de

diffraction électronique est donné par la figure 5. Le tableau I donne les distances réticulaires calculées à partir de la relation de Bragg et les valeurs théoriques pour le diamant cubique. À partir de la figure 6, nous avons pu mesurer sur une particule la distance entre franges. On en dénombre 13 pour 4 mm, ce qui correspond pour un agrandissement de 1 500 000 fois à une distance réticulaire de 2,05 Å. Étant donné l'incertitude sur la mesure, cette distance correspond bien à la distance d_{111} du diamant. Nous avons représenté cette particule après digitalisation et traitement numérique sur la figure 7.

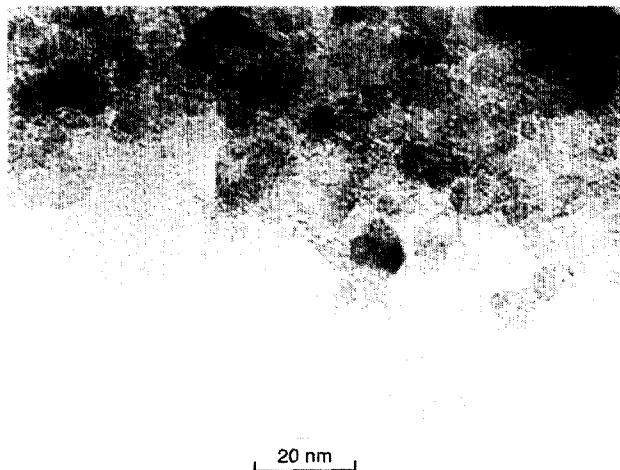


Fig 6. Nanodiamants (MET) obtenus par détonation.

Nous avons également procédé à l'examen en spectroscopie infrarouge.

L'échantillon B est séché à 150 °C pendant 5 h. On mélange l'échantillon avec du KBr (rapport massique de 1/1000). On obtient après compression une pastille que l'on analyse avec un spectromètre FTIR Impact 400D NICOLET (logiciel OMNIC 1.2a). Le spectre de KBr seul a été soustrait. Le spectre IR de l'échantillon est donné par la figure 8.



Fig 7. Agrandissement d'une particule de nanodiamant. La distance entre deux franges est de 2,06 Å.

Les pics à 3 430 et 1 630 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'elongation des fonctions OH de molécules d'eau adsorbées. Puisque les échantillons ont été chauffés pendant 5 h à 150 °C, il est surprenant que les molécules d'eau adsorbées physiquement ne soient pas éliminées. On peut supposer que des fonctions hydroxydes existent à la surface des particules et sont responsables des bandes à 3 430 et à 1 630 cm^{-1} , la présence de vibrations d'elongation C-H pour 3 000-2 850 cm^{-1} est à peine perceptible, enfin, l'identification des bandes de vibration dans la région de 1 300-1 000 cm^{-1} est difficile à cause de la superposition de bandes correspondant à des impuretés, telles que SiO_2 . Cela est en accord avec les travaux de Loktev et al [71].

Il ne semble pas qu'il y ait de groupements carbonyle ou carboxyle à la surface des particules. Cela signifie que le traitement à l'acide sulfurique ne modifie

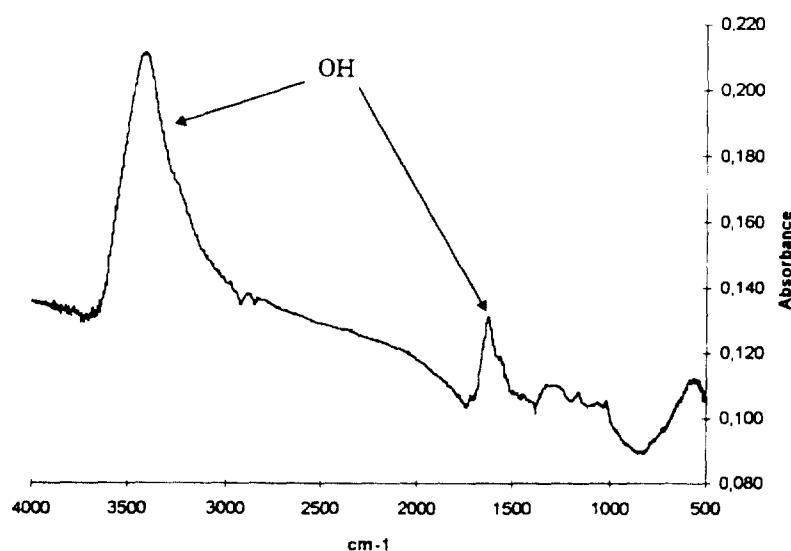


Fig 8. Spectre infrarouge des nanodiamants (échantillon B).

pas la surface. Ce point diffère de certaines études faites sur l'analyse des nanodiamants purifiés de façon plus drastique avec de l'acide perchlorique, ou des mélanges d'acide sulfurique et nitrique [70], où les auteurs ont noté par spectroscopie infrarouge la présence de nombreuses fonctions COOH, C=O, et OH. Ils ont ainsi mis en évidence la modification possible de la surface des nanodiamants. Jiang *et al* [72] ont obtenu des résultats similaires lors du traitement de nanodiamants par des mélanges d'acides perchlorique-nitrique-chlorhydrique et d'acide sulfurique-chlorhydrique en mettant en évidence que les groupements carbonyle étaient prédominants à la surface des particules. Ils ont montré que l'hydrogénéation des particules traitées entraînait la conversion des fonctions carbonyle en fonction hydroxyde puis en liaisons C-H, mais que ce traitement était réversible.

La présence de fonction OH superficielle a été confirmée par une étude calorimétrique de F Stöckli [73].

Synthèse de diamant par sollicitation par choc

Nous ne détaillerons pas les calculs permettant d'obtenir la pression sous choc d'un mélange de plusieurs constituants, éventuellement poreux, dont on connaît la masse volumique moyenne, les vitesses de choc et particulières étant connues [66].

Le dispositif expérimental utilisé est représenté par la figure 9, la figure 10 montrant l'ensemble cible, capsule, plaque. Différents échantillons de carbone ont été soumis à sollicitation par choc avec ce dispositif : graphite de Ceylan, noir de carbone N110, graphite artificiel KS₁₅ et KS₇₅ de LONZA, anthracite et carbone vitreux V25 de carbone Lorraine.

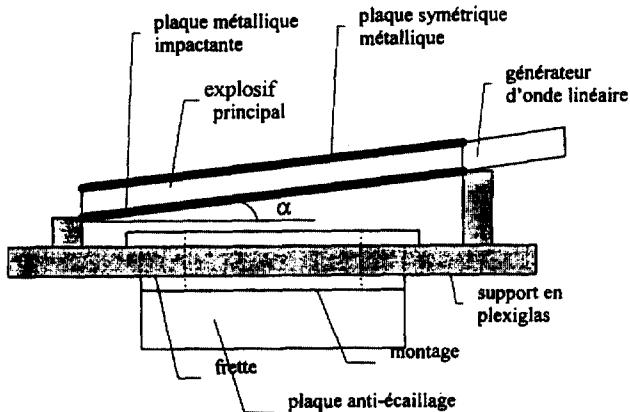


Fig 9. Montage de tir pour le relèvement de plaque.

Une première série d'essais a porté sur des carbones introduits sans additif dans l'appareil et soumis à la sollicitation par choc. Dans le cas du graphite de Ceylan, la pression subie par l'échantillon comprimé, avant que le front d'onde n'atteigne le réflecteur est de 23,3 GPa, après la première réflexion, elle est de 42,36 GPa et atteint après deux à trois réflexions, la valeur de 54 GPa pour une durée de choc estimée à environ 0,9 µs. L'analyse aux rayons X montre que le graphite ainsi sollicité est un graphite déformé, de cristallinité diminuée avec

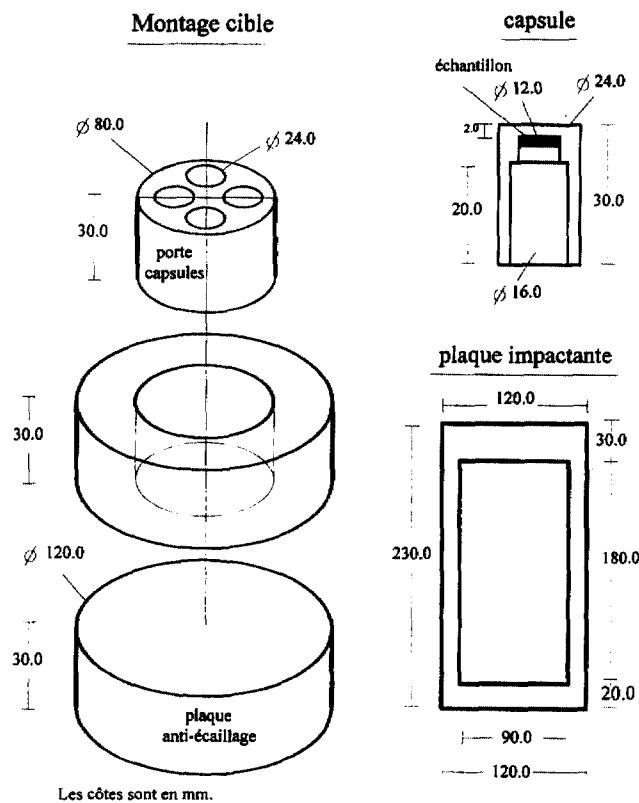


Fig 10. Pièces utilisées pour le relèvement de plaque.

des pics X caractéristiques plus larges et d'intensité dix fois plus faible.

Le dispositif expérimental est constitué des capsules contenant les échantillons et du système de projection. Le même type de dispositif a été utilisé par d'autres auteurs [74, 75]. La capsule et le bouchon sont en acier inoxydable (référence NSM 22S). Les deux diamètres du bouchon sont égaux à 15,98 mm et 12,05 mm. Ces deux cotes sont importantes dans la mesure où elles permettent d'obtenir une fermeture précise et définitive, puisque le bouchon ne peut être complètement introduit qu'à l'aide d'une presse. Le bouchon arrive alors en butée dans la capsule, ce qui permet de connaître de façon précise l'épaisseur de l'échantillon. Le dimensionnement de l'ensemble capsule-bouchon permet en fait de connaître à l'avance le volume qu'occupera l'échantillon quand la capsule sera fermée. Cela permet d'introduire la masse d'échantillon qui correspondant à la masse volumique recherchée. Dans la totalité des tirs sauf un, l'épaisseur de l'échantillon a été fixée à 1 mm. Le rapport diamètre/épaisseur est donc égal à 12 et permet d'avoir une zone centrale suffisante non perturbée par les effets de bords, l'épaisseur de la capsule à 2 mm, qui est une épaisseur suffisamment importante pour résister au choc et suffisamment faible pour que l'atténuation de l'onde de choc dans l'échantillon soit négligeable.

Le montage cible comprend trois pièces en acier XC48. Le bâillet porte-capsule peut contenir quatre capsules décrites précédemment. Il n'y a pas de jeu entre le bâillet et les capsules. Le bâillet est inséré dans un anneau. L'ensemble étant posé sur une plaque anti-

écaillage. Cet anneau et la plaque anti-écaillage permettent le piégeage d'une partie de l'énergie de détente et limite ainsi les risques de ruptures en détente du matériau élaboré dans l'enclume. Le système de projection est constitué de deux plaques en acier inoxydable de même masse : la plaque impactrice et la plaque symétrique. La plaque impactrice est pré découpée (fig 10). En effet, les bords de la plaque ($230 \times 120 \text{ mm}^2$) ont tendance à se recourber lors du relèvement. Le pré découpage permet de s'affranchir des effets de bords pour la partie centrale ($180 \times 90 \text{ mm}^2$) qui peut alors « impacter » de façon plane la cible suivant toute sa surface. L'explosif utilisé est de l'hexolite 65:35 dont la vitesse de Gurney est égale à 2828 m/s et la vitesse de détonation à 8000 m/s. L'explosif est une plaque de dimension $230 \times 120 \text{ mm}^2$ collée entre les deux plaques métalliques. L'ensemble de projection est incliné suivant un angle α grâce à un support en plexiglas. L'angle a été calculé pour avoir un choc plan entre l'impacteur et la cible [66].

Dans le cas du graphite, l'analyse aux rayons X ne montre pas la présence de diamant après choc bien que Gust ait montré que la transition graphite-diamant commence à 23 GPa pour être complète à 36 GPa. Il semble donc probable que, dans notre expérience, le graphite se soit transformé en diamant hexagonal très rapidement suivant un mécanisme martensitique, c'est-à-dire *in situ*, sans diffusion, puis, lors de la chute de la pression qu'il soit revenu à sa structure originale. Bundy [30] et Yagi [31] ont observé cette transition lors d'expériences en compression statique dans des presses. La pression P_1 lors de l'impact est 48,3 GPa, la pression P_2 dans l'échantillon comprimé, avant que le front d'onde n'atteigne le réflecteur, n'est que de 6,5 GPa. La pression dans l'échantillon après la première réflexion est de 18,5 GPa. On remarque que la pression dans l'échantillon est assez éloignée de la pression d'impact. La durée du choc est estimée à environ $0,7 \mu\text{s}$ à partir du diagramme espace-temps (non représenté). Dans le cas du noir N110, le spectre RX du matériau récupéré après la compression par choc est similaire à celui d'un noir de carbone N110 traité thermiquement à 2700°C . Cependant l'observation de ce matériau par microscopie électronique à transmission met en évidence une morphologie tout à fait différente de celles des noirs de carbone graphitisés à cette température, certaines particules ressemblant à des particules de noirs de carbone ayant subi une oxydation, ayant l'apparence de coquilles vides [76, 77].

Les particules observées sur la figure 11 sont cependant différentes d'un noir de carbone graphité à 2700°C . Après traitement thermique d'un noir de carbone à cette température, les particules présentent des séquences de plans parallèles bien définies [78]. Au vu de la figure 11, on peut penser que la température de l'échantillon carboné n'a pas dépassé 2000°C . C'est en effet à partir de cette température que la graphitisation se développe. Néanmoins, on peut raisonnablement penser que le noir de carbone a été soumis à une température élevée, certainement supérieure à 1000 - 1500°C .

Ces essais nous montrent que le matériau de départ a une forte influence et que, lorsque le matériau initial a une structure très organisée, comme le graphite, c'est-à-dire qu'il se trouve à un degré d'arrangement maximal pour la configuration sp^2 , l'énergie apportée par la

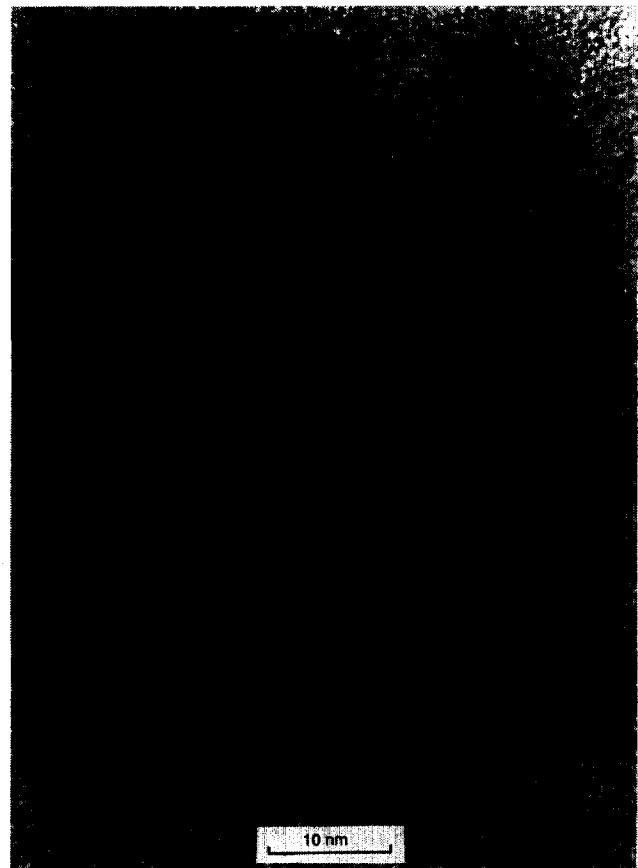


Fig 11. N110 comprimé par choc (MET).

compression ne peut que le désorganiser. Même si, d'après les courbes théoriques permettant le calcul de la pression, nous pouvons supposer que le graphite se soit transformé en diamant hexagonal (lonsdaléite) lors de la compression, un retour à la phase graphite lors de la chute de pression est inévitable à cause des températures résiduelles élevées. Ce phénomène de « déstructuration » par onde de choc du graphite a été déjà observé [79]. *En revanche, dans le cas d'un carbone faiblement structuré tel que le noir de carbone, nous observons que la compression augmente l'ordre structural.*

Dans la production commerciale de la poudre de diamant à partir de la poudre de graphite, le corps à comprimer par choc est constitué de petites particules de graphite dispersées dans une matrice en fer ou en cuivre, ces deux éléments sont de bons conducteurs thermiques et sont moins compressibles que le graphite. Pendant la compression par choc, les particules de graphite chauffent davantage que le métal environnant, se transforment en diamant, et sont thermiquement refroidies pendant la décompression au contact du métal. Le type et la taille des particules de diamant qui peuvent être produites par cette méthode sont établis et limités par le faible temps de réaction et par les exigences thermiques et géométriques [32, 36, 67], en fait seules de petites particules de diamant peuvent être produites par cette méthode à cause du temps très court de conditions haute pression haute température et de la nécessité pour les particules individuelles de carbone d'être suffisamment petites pour être refroidies rapidement.

Tableau II. Compression par choc de mélanges graphite/cuivre.

Échantillon	Graphite de Ceylan/Cu (5:95)	Graphite KS75/Cu (5:95)	Graphite KS15/Cu (5:95)
Masse volumique du mélange (g/cm ³)	5,00	5,00	5,00
Épaisseur de l'impacteur (mm)	3,94	2,96	2,96
Vitesse de l'impacteur (m/s)	2096	2286	2286
P_2	50,8	56,7	56,7
P_3	27,3	31,2	31,2
$P_{\max} = P_1$	46	51,7	51,7
Durée de choc (μs)	1,14	0,86	0,86

Dans la compression par choc de mélanges fer/carbone de porosités initiales variables, la formation de carbures de fer FeC, Fe₂C et Fe₃C est thermodynamiquement favorisée (l'énergie de formation des carbures est inférieure à l'énergie de formation du diamant). En conséquence, aucun diamant n'a été retrouvé dans ces spécimens. Lorsque la densité initiale est élevée, les limitations de diffusion s'appliquent au processus de formation des carbures, et la transformation du graphite en diamant est obtenue. En conséquence, quand on utilise du fer comme « refroidisseur » il est nécessaire de comprimer les mélanges carbone/fer de départ au maximum. Pour cette raison, nous avons préféré utiliser du cuivre plutôt que du fer, avec un rapport massique carbone/cuivre de 5:95. La poudre de cuivre que nous avons utilisé comme dissipateur thermique dans les expériences de compression par choc est une poudre de cuivre préparée par électrolyse (référence 2715 Merck), elle a une composition de 99,8 % en cuivre avec 0,02 % de plomb, 0,005 % d'étain, d'antimoine, de fer, et de manganèse, 0,002 % d'argent et 0,0002 % d'arsenic. Elle se présente sous forme de paillettes de forme variable dont les dimensions sont comprises entre 10 et 40 μm.

Nous avons utilisé trois graphites. Du graphite naturel de Ceylan et des graphites KS15 et KS75. Ce sont des poudres de graphite synthétique dont la pureté en carbone est de 99,9 % minimum. Les échantillons notés KS15 et KS75 font référence à la granulométrie 15 et 75 μm. Les échantillons KS15 et KS 75 nous ont été gracieusement fournis par MF Fischer de l'entreprise Lonza. Nous avons mélangé les poudres de graphite avec la poudre de cuivre. Nous avons ainsi obtenu trois échantillons composés de 95 % de cuivre et 5 % de graphite en masse. L'homogénéisation des poudres est une opération importante. La préparation des capsules est identique à celle des tirs précédents. Les conditions de tir sont récapitulées dans le tableau II.

Les capsules sont extraites du montage et sont ouvertes au tour. Les échantillons récupérés sont immergés dans de l'acide nitrique à 68 % à froid pendant 10 h pour dissoudre complètement le cuivre. La phase carbonée est récupérée après élimination de l'acide et des métaux dissous. On a noté dans le tableau III le rapport des intensités des pics (002)_g du graphite et (111)_d du diamant, où voit que le rapport $I(111)_d/I(002)_g$ pour le matériau récupéré après compression par choc de graphite constitué de particules de 15 μm est deux fois supérieur à celui obtenu à partir de particules de 75 μm. Cela montre que lorsque les particules du graphite de

départ sont plus petites la quantité de diamant formé par rapport à la quantité de graphite résiduel est plus importante.

Tableau III. Rapport des intensités des pics obtenus aux rayons X.

Échantillon	Ceylan/Cu	KS75/Cu	KS15/Cu
$I(111)_d/I(002)_g$	0,4	0,3	0,6

Nous avons également étudié le comportement d'un mélange anthracite/cuivre, l'anthracite a été broyé dans un mortier et la poudre de cuivre a été ajoutée dans le rapport massique habituel 95:5. L'ensemble a été introduit dans un flacon en verre dans lequel on a ajouté des billes d'acier. Le flacon a été placé entre deux rouleaux rotatifs inclinés. L'opération de broyage a duré 24 h et a pour but de diminuer la taille des particules d'anthracite. À partir de cette poudre anthracite/cuivre, nous avons préparé une pastille de 12 mm de diamètre, de 1,00 mm d'épaisseur et de 5,00 g/cm³. Les conditions du tir sont les suivantes : la vitesse de l'impacteur est de 2174 m/s, l'impacteur a une épaisseur de 3,00 mm, la pression dans l'échantillon est difficile à estimer car les courbes d'Hugoniot de l'anthracite n'existent pas dans la littérature. On peut estimer qu'elle était de l'ordre de grandeur de celle obtenue dans les essais graphite/cuivre. Après le tir, les capsules sont récupérées, le traitement des échantillons est identique à celui des tirs précédents. Le spectre de rayons X obtenu à partir du matériau carboné récupéré montre que la transformation en diamant n'a pas eu lieu.

Nous avons également utilisé du carbone vitreux de type V25 gracieusement fourni par l'entreprise Carbone Lorraine. Le mélange carbone vitreux/cuivre (5:95) a été préparé de la même façon que le mélange précédent. Les conditions du tir sont les suivantes. L'impacteur, d'une épaisseur de 3,95 mm, a une vitesse de 2094 m/s. À partir des données d'Hugoniots (réf 87 p 50) du carbone vitreux, $U_s = 2,067 + 1,36u_p$ (en km/s) et du cuivre, on en déduit celle du mélange carbone vitreux/cuivre $U_s = 0,997 + 1,80bu_p$. On peut alors estimer la montée en pression dans l'échantillon à l'aide du diagramme (u_p , P) (non représenté). En utilisant les mêmes indices que précédemment, on a : $P_2 \sim 27,2$ GPa, $P_3 \sim 46,5$ GPa, $P_{\max} = P_1 \sim 50,7$ GPa et $t_{\text{choc}} \sim 1,1-1,2$ μs. On constate que la montée en

pression est aussi rapide que dans le cas des mélanges graphite/cuivre.

Après le tir, les capsules sont récupérées, le traitement des échantillons est identique à celui des tirs précédents. Le spectre de rayons X obtenu à partir du matériau carboné récupéré est très semblable à celui du carbone vitreux de départ. Il semble que la transformation en diamant n'a pas eu lieu. À partir de nos données, on peut supposer que la pression obtenue dans le mélange carbone vitreux/cuivre est suffisante pour permettre la transition vers le diamant. De la même façon, on peut supposer que dans le cas du mélange anthracite/cuivre, les conditions étaient également satisfaites. Pourtant les spectres RX des matériaux carbonés n'indiquent pas de transformation en diamant, alors que les périodes de compression sont du même ordre de grandeur, *il nous semble que la taille des particules du matériau carboné est responsable de cette différence*.

Nous avons enfin utilisé différents noirs de carbone pour étudier l'influence du matériau de départ sur les matériaux récupérés après compression par choc dans des conditions identiques. Nous avons choisi du noir de carbone N110, dont les particules primaires sont de petites dimensions (~ 20 nm), du noir de carbone N990 avec des particules primaires 15 fois plus volumineuses et majoritairement sphériques, et du noir de carbone N762 dont les caractéristiques sont intermédiaires. Herd [80] a récemment classé les différents noirs en quatre catégories et le tableau IV classe nos noirs selon ces critères (type I : sphéroïdal; type 2 : ellipsoïdal; type 3 : linéaire; type 4 : branché).

Tableau IV. Distribution en masse des agrégats suivant les quatre types de forme pour les trois noirs de carbone utilisés.

Noirs de carbone	Taille moyenne des particules primaires	% en masse			
		diamètre (nm)	type 1	type 2	type 3
N110	18		0,3	8,7	31,1
N762	107		2,5	22,4	47,7
N990	285		44,9	34,8	14,4
					5,9

À partir des trois noirs de carbone, nous avons préparé trois échantillons composés de 95 % de cuivre et de 5 % de noir de carbone en masse comme pour les précédents échantillons. Les conditions du tir ont été les suivantes, l'impacteur de 3,95 mm d'épaisseur est projeté à 2094 m/s sur les capsules. Les différents paliers de pression et le temps de choc sont estimés à partir de diagramme (u_p , P) et du diagramme espace-temps. En utilisant les mêmes indices que précédemment, $P_2 \sim 27,5$ GPa, $P_3 \sim 45,5$ GPa, $P_{\max} = P_1 \sim 50,7$ GPa et $t_{\text{choc}} \sim 1,1$ - $1,2$ μs . Une partie des échantillons récupérés est purifiée comme précédemment et analysée aux rayons X. Les conditions d'analyse sont les mêmes pour les trois noirs de carbone. Nous pouvons donc comparer les intensités des pics pour les trois spectres, les rapports des intensités du pic (111)_d du diamant sur le pic (002)_g du carbone de type turbostratique des spectres RX sont rassemblées dans le tableau V.

Tableau V. Compression par choc de mélanges noirs de carbone/cuivre. Rapports des intensités obtenues aux rayons X.

Échantillon	$N110$	$N762$	$N990$
$I(111)_d/I(002)_g$	1,1	0,9	0,75

Pour des conditions de choc identiques, mêmes pressions et même temps de choc, *on constate que plus la taille des particules de noirs de carbone est faible, plus la dispersion initiale du carbone est réalisée et plus la quantité de diamant formé par rapport à la quantité de carbone de type turbostratique est importante*. On retrouve ainsi le même phénomène que celui rencontré pour les mélanges graphite KS15/cuivre.

L'étude en microscopie électronique des mélanges carbone/cuivre soumis à compression montre dans le cas du noir de carbone N110 la présence d'agrégats de tailles variables (fig 12) (quelques centaines de nanomètres). Ces agrégats sont constitués par un très grand nombre de petites particules. Le cliché de diffraction électronique permet de vérifier que les distances réticulaires obtenues à partir du diamètre des anneaux correspondent à celles du diamant cubique accompagné d'une phase de carbone de type graphitique que l'on identifiera sur les figures suivantes.



Fig 12. Agrégat de diamants (MET) obtenu par compression par choc d'un mélange de noir de carbone N110 et de cuivre (échantillon n° 1).

L'examen en fond noir, en sélectionnant une zone de l'anneau (111) du diamant, montre la présence de zones qui sont illuminées, correspondant au diamant. Ces examens détaillés montrent que le phénomène de restriction « d'illumination » est accru dans le cas de la diffraction des particules de diamant par rapport aux coquilles graphitiques qui les entourent. En effet, les coquilles graphitiques étant sphériques, quelle que soit l'inclinaison du faisceau électronique, il y a toujours une partie des coquilles qui est convenablement orientée pour satisfaire à la relation de Bragg. Le facteur limitant est la zone sélectionnée sur l'anneau (002). Dans le cas des particules de diamant, il faut ajouter l'influence de l'inclinaison du faisceau électronique car pour une inclinaison donnée du faisceau, seule une partie des particules de diamant peut diffracter quelle que soit la zone sélectionnée sur l'anneau (111). Cela permet de comprendre que l'agrégat contient beaucoup plus de particules de diamant que ne le laisse présager l'image en fond noir. On observe également des particules « amorphes » de plusieurs centaines de nanomètres qui ne donnent pas de diffraction électronique.

Finalement la microscopie électronique en fond noir permet ainsi de distinguer la double structure des particules cœur-couronne. Elle permet de montrer que les couches graphitiques sont plus ou moins parallèles à la surface de la particule centrale de diamant. Certaines particules sont creuses et ressemblent tout à fait à des particules de noir de carbone oxydées à l'acide nitrique ou à l'air [76, 77]. Une autre explication à ces formes creuses serait la présence de coques de graphitisation [81] formées par la présence d'impuretés métalliques.

Les diamants obtenus lors de la compression par choc des mélanges de noirs de carbone et de cuivre présentent des morphologies caractéristiques. Certains présentent des mâcles, mais la plupart ont une forme hexagonale (plus ou moins régulière) qui peut s'expliquer par l'habitus octaédrique des diamants. En effet, la projection d'un octaèdre régulier sur un plan est un hexagone plus ou moins irrégulier, sauf dans le cas où il est « posé » sur une arête, dans ce cas la projection est un losange.

La forme octaédrique des diamants peut s'expliquer par une cristallisation isotrope, la vitesse de croissance la plus lente déterminant la forme cristalline. Or la vitesse vectorielle de croissance suivant la direction <111>, c'est-à-dire perpendiculairement aux plans (111) est la plus lente, elle favorise donc la formation de l'octaèdre. Sur la photographie en MET HR figure 12, on peut observer un phénomène de décohésion de la couronne graphitique par rapport au cœur de diamant. Cela peut s'expliquer par les différences de volumes de maille entre les deux matériaux carbonés.

On peut enfin observer en microscopie électronique à haute résolution, (fig 13 et 14) des particules de diamant avec leur coquille graphitique. Ces images correspondent à l'échantillon n° 2, c'est-à-dire à la compression par choc d'un mélange de noir de carbone N110 et de cuivre. On constate que la taille de ce cristal est de l'ordre de 50 nm, c'est-à-dire environ le double de celles observées à partir de l'échantillon n° 1. On peut attribuer cette augmentation dans la taille des diamants à une durée de choc supérieure grâce à l'utilisation d'un impacteur plus épais.

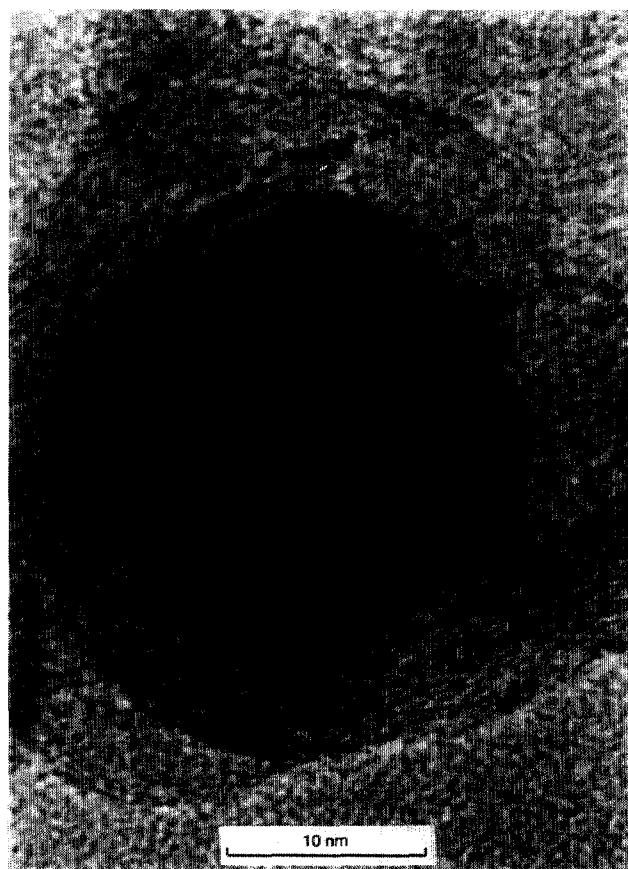


Fig 13. Particule de diamant avec sa coquille graphitique (MET) obtenue par compression par choc d'un mélange N110/cuivre (échantillon n° 1).

Nous pensons que les coquilles graphitiques que l'on observe systématiquement autour des particules de diamant se forment lors de la regraphitisation des diamants, c'est-à-dire lors de la chute brutale de pression alors que la température dans l'échantillon reste élevée. Les particules de diamant se trouvent alors dans le domaine de stabilité du graphite (fig 1) et la graphitisation a lieu. L'action du cuivre comme puits thermique permet d'arrêter le processus avant la graphitisation totale.

Mécanisme

La durée très courte de la mise sous pression ($\sim 1 \mu\text{s}$) place le système très loin de la situation d'équilibre.

Il faut souligner que le matériau obtenu après compression par choc d'un mélange de noir de carbone N110 et de cuivre (rapport massique 5:95) est totalement différent de celui obtenu par la compression par choc de noir de carbone N110 seul.

Lors de la synthèse du diamant par compression par choc de mélanges carbonés avec un additif métallique, l'additif est supposé agir comme un dissipateur thermique pour évacuer rapidement l'échauffement dû au choc. Cela permet d'éviter la regraphitisation lorsque la pression retombe, cependant l'ajout d'un additif métallique entraîne la diffraction des ondes de choc localisée aux joints entre les particules carbonées et les particules métalliques. La pression au sein de l'échantillon n'est ni



Fig 14. Particule de diamant avec sa coquille graphitique (MET) obtenue par compression par choc d'un mélange N110/cuivre (échantillon n° 2).

constante ni uniforme du fait de ce phénomène de diffraction des ondes de choc et cette inhomogénéité de la pression entraîne une inhomogénéité de la température. Il en résulte que tout le matériau carboné n'est pas soumis aux mêmes conditions de pression et de température, ce qui entraîne une forte hétérogénéité de structure et de morphologie, à la différence des nanodiamants relativement monodispersés en taille obtenus par détonation d'explosifs surcarbonés.

Par ailleurs, on peut penser que le phénomène de regraphitation a lieu à une température inférieure à 2000 °C [82]. En effet, les couronnes graphitiques seraient mieux structurées si la graphitation avait eu lieu à une température supérieure.

Nous avons mis en évidence une taille supérieure des diamants dans le cas de l'échantillon n° 2. On peut relier cette augmentation de la taille à l'accroissement de la durée de choc grâce à un impacteur plus épais. Comment expliquer la présence de particules de diamant de taille supérieure à 50 nm, alors que la taille moyenne des particules initiales de noir de carbone ne dépasse pas 20 nm ? Là encore, le mécanisme de reconstruction peut expliquer ces observations alors qu'un processus de type martensitique ne le peut pas.

D'autre part, nous avons obtenu des particules de diamant en utilisant des matériaux carbonés très différents, ce qui laisse penser comme dans le cas de la synthèse HPHT (haute pression haute température) que l'on peut obtenir du diamant à partir de tout matériau carboné, à condition d'avoir les conditions de pressions

et de température adéquates. La taille des monocristaux de diamant est fonction de la durée de choc. On peut supposer qu'une compression par choc d'une durée suffisamment importante entraînerait la formation de diamants de plus grande dimension.

Dans le cas de la compression par choc, la durée du choc est un facteur essentiel. Plus que la nature du matériau lui-même, il semble que ce soit la taille des particules primaires du matériau initial qui importe, c'est-à-dire son état de dispersion. En effet, pour des matériaux identiques comme les graphites KS15 et KS75 qui ne diffèrent l'un de l'autre que par la taille des particules (15 et 75 µm), on observe que dans le premier cas la quantité de diamant formé par rapport au graphite résiduel est nettement supérieure pour des conditions de choc identiques. Pour des matériaux carbonés de mêmes dimensions, il est très probable que la transformation soit facilitée dans le cas du matériau le moins structuré [46, 79] puisqu'il faut moins d'énergie pour détruire sa structure.

Le mécanisme de formation des diamants par compression par choc de mélanges carbone/additif métallique semble tout à fait différent du mécanisme proposé pour expliquer la formation de lonsdaléite (diamant hexagonal), où l'on invoque un mécanisme de type martensitique [83] qui correspond davantage à un processus physique de transformation polymorphique qu'à une véritable synthèse.

Cependant, il reste que les mécanismes de la formation du diamant lors de la compression par choc ne sont pas parfaitement compris [84]. On pourrait supposer que le rôle de l'additif métallique ne soit pas limité à un rôle de puits thermique mais qu'il agisse tout autant comme agent chimique que physique. En effet, alors que pendant longtemps on a cru que les solvants pour la synthèse du diamant sous hautes pressions statiques étaient limités aux métaux du groupe VIII, Mn, Cr et Ta et que pour ces éléments les régions de synthèse du diamant ont pour frontière leur température de fusion, c'est-à-dire que le diamant commence à croître dès que le solvant fond, il a été montré récemment que des éléments qui étaient supposés inertes vis-à-vis du carbone se sont révélés être actifs dans la synthèse du diamant (P, Cu, Zn et Ge) [85, 86].

Nous pensons en conclusion que le processus de la synthèse de diamant par choc est un processus reconstructif qui pourrait correspondre à la toute première étape de la synthèse HPHT. Le cuivre ne se contenait pas de jouer un rôle de dissipateur thermique mais un rôle de minéralisateur. Il aurait une triple action, tout d'abord comme solvant, ensuite comme catalyseur en facilitant la rupture de liaisons C-C peut être par la formation de composés complexes C_x-Cu_y . Ces espèces complexes augmenteraient la solubilité du carbone dans le milieu. Lorsque la sursaturation des espèces carbonées dans le milieu est atteinte, il y aurait précipitation puis nucléation et croissance.

Remerciements

Les auteurs tiennent à remercier M Francis Fischer de la Société Timcal et Mme Bouzan de la Société Carbone-Lorraine, M MH Kesseler et J Patarin du laboratoire

de matériaux minéraux de l'ENSCM – laboratoire associé du CNRS N° 428 – grâce auxquels les travaux de rayons X ont pu être effectués dans d'excellentes conditions et Mme Agnès Oberlin, DR Hon du CNRS pour son aide précieuse lors de l'interprétation des résultats de spectroscopie X, diffraction et microscopie électronique.

Références

- 1 Bundy FP, *Physica A* (1989) 156, 169
- 2 Bundy FP, Basset WA, Weathers MS, Hemley RJ, Mao HK, Goncharov AF, *Carbon* (1996) 34, 141
- 3 Bundy FP, Bovenkerk HP, Strong HM, Wentorf RH, *J Chem Phys* (1961) 35, 383
- 4 Shaner JW, Brown JM, Swenson CA, McQueen RG, *J phys colloque C8, suppl n° 11* (1984) 45, 235
- 5 Ruoff AL, *Mater Sci Technol*, Cahn RW, Haasen P, Kramer EJ eds, (1991) 5, 478
- 6 Rossini FD, Jessup RS, *J Nat Bur Stds* (1938) C21, 491
- 7 Spitsyn BV, Bouilov LL, Derjagin DV, *J Cryst Growth* (1981) 52, 219
- 8 Matsumoto O, Toshima H, Kanzaki Y, *Thin Solid Films* (1985) 128, 341
- 9 Angus JC, Hayman CC, *Science* (1988) 241, 913
- 10 Spear KE, *J Am Ceram Soc* (1989) 72, 171
- 11 Angus JC, Argoita A, Gat R, Li Z, Sunkara M, Wang L, Wang Y, *Thin Film Diamond*, Lettington A, Steeds JW eds, Chapman et Hall, (1994) 1
- 12 Butler JE, Woodin RL, *Thin Film Diamond*, Lettington A, Steeds JW eds, Chapman et Hall, (1994) 15
- 13 Moissan H, *CR Acad Sci* (1894) 118, 320
- 14 Hazen RM, *The New Alchemists, Breaking Through The Barriers Of High Pressure* (1993) 44
- 15 Bridgman PW, *J Chem Phys* (1947) 15, 92
- 16 Bundy FP, Hall HT, Strong HM, Wentorf RH, Jr, *Nature* (1955) 176, 51
- 17 Strong HM, *J Chem Phys* (1963) 39, 2057
- 18 Wentorf RH, Jr, *J Phys Chem* (1971) 75, 1833
- 19 Strong HM, Chrenko RM, *J Phys Chem* (1971) 75, 1838
- 20 Van Vechten JA, *Phys Rev* (1973) B7, 1479
- 21 Grover R, *J Chem Phys* (1979) 71, 3824
- 22 Bundy FP, Strong HM, Wentorf RH Jr, *Chemistry and Physics of Carbon*, Walter PL Jr ed, Marcel Dekker, New York (1973) 10, 213
- 23 Gou L, Hong SM, Gou Q, *J Mater Sci* (1995) 30, 5687
- 24 Hong SM, Wakatsuki M, *J Mater Sci Lett* (1993) 12, 283
- 25 Hong SM, Li W, Jia X, Wakatsuki M, *Diamond and Related Materials* (1993) 2, 508
- 26 Ma Y, Zou G, Yang H, Meng J, *Appl Phys Lett* (1994) 65, 822
- 27 Bundy FP, *J Chem Phys* (1963) 38, 631
- 28 Wentorf RH, Jr, *J Phys Chem* (1965) 69, 3063
- 29 Regueiro MN, Monceau P, Hodeau JL, *Nature* (1992) 355, 237
- 30 Bundy FP, Kasper JS, *J Chem Phys* (1967) 46, 3437
- 31 Yagi T, Utsumi W, Yamakata M, Kikegawa T, Shimomura O, *Phys Rev* (1992) B 46, 6031
- 32 Trueb LF, *J Appl Phys* (1968) 39, 4707
- 33 Trueb LF, *J Appl Phys* (1971) 42, 503
- 34 Sekine T, Akaishi M, Setaka N, Kondo K, *J Mater Sci* (1987) 22, 3615
- 35 Cowan GR, Dunnington BW, Holtzman AH, *US Patent* 3,401,019 (10 Sept 1968)
- 36 De Carli PS, Jamieson JC, *Science* (1961) 133, 1821
- 37 Alder BJ, Christian RH, *Phys Rev Lett* (1961) 7, 367
- 38 Pavlovskii MN, Drakin VP, *JETP Lett* (1966) 4
- 39 Doran DG, *J Appl Phys* (1963) 34, 844
- 40 Coleburn NL, Jr, *J Chem Phys* (1964) 40, 71
- 41 Gust W, *Phys Rev* (1980) B22, 4744
- 42 Morris DG, *J Appl Phys* (1980) 51, 2059
- 43 Tielens AGGM, Seab CG, Hollenbach DJ, McKee CF, *Astrophys J* (1987) 319, 109
- 44 De Carli PS, *High Pressure Science and Technology*, Proc 6th AIRAPT Conf, Boulder, Colorado, 1977, Timmerhaus KD, Barter MS eds, New York : Plenum Press (1979) 1, 940
- 45 Sekine T, Akaishi M, Setaka N, *J Mater Sci* (1987) 22, 3615
- 46 Hirai H, Ohwada T, Kondo K, *J Mater Res* (1995) 10, 175
- 47 Kondo K, Soga S, Sawaoka A, Araki M, *J Mater Sci* (1985) 20, 1033
- 48 Hirai H, Kondo K, *Science* (1991) 253, 772
- 49 Hirai H, Kondo K, Ohwada T, *Carbon* (1993) 31, 1095
- 50 Hirai H, Kondo K, Yoshizawa N, Shiraishi M, *Appl Phys Lett* (1994) 64, 1797
- 51 Calzia J, Tavernier P, *Les substances explosives et leurs nuisances*, Éd Dunod Paris (1969) 24
- 52 Köhler J, Meyer R, *Explosives*, fourth, revised and extended edition, Weinheim VCH (1993)
- 53 Volk F, Bathelt H, Schedlbauer F, Wagner J, *8th Symp on Detonation, Albuquerque* (1985) 577
- 54 J Baute, R Chirat, *8th Symp on Detonation, Albuquerque* (1985) 521
- 55 Titov VM, Anisichkin VF, Mal'kov I Yu, *9th Symp on Detonation, Portland*, (1989) 407
- 56 Boisson J, Hueber B, *Les poudres, propergols et explosifs*, tome 1, édition Lavoisier, (1987) 209
- 57 Urbanski T, *Chemistry and Technology 2*, Pergamon Press (1965) 184
- 58 Greiner NR, Phillips DS, Johnson JD, Volk F, *Nature* (1988) 333, 440
- 59 Titov VM, Anisichkin VF, Mal'kov I Yu, *Combustion, Explosion, and Shock Waves* (1995) 25, 372 (translated from Fizika Goreniya i Vzryva (1989) 25, 117)
- 60 Greiner NR, Hermes R, *9th Symp on Detonation, Portland* (1989) 1170
- 61 Kuznetsov VL, Chuvalin AL, Moroz EM, Kolomiichuk VN, Shaikhutdinov ShK, Butenko YuV, Mal'kov I Yu, *Carbon* (1994) 22, 873
- 62 Volk F, Schedlbauer F, *9th Symp on Detonation, Portland* (1989) 962
- 63 Ornella DL, *Calorimetric determinations of the heat and products of detonation for explosives*, MCRL 52821, Lawrence Livermore National Laboratory (1982)
- 64 Mal'kov I Yu, Titov VM, *Shock Compression of Condensed Matter*, Schmidt SC, Tao WC eds, *Proceedings of the Conference of the American Physical Society Topical Group on Shock Compression of Condensed Matter*, Seattle (1995) 783
- 65 Stavrev SY, Lazarov SB, Stoev KL, Markov LG, Ivanov VI, *United States patent* 5,353,708 (Oct 11, 1994)
- 66 Lemoigne C, thèse, université de Haute-Alsace 19/12/96
- 67 Setaka N, Sekikawa Y, *J Mater Sci* (1981) 16, 1728
- 68 Charlot G, *Les méthodes de la chimie analytique, Analyse quantitative minérale*, quatrième édition, Masson et Cie éditeurs, Paris (1961) 568

- 69 Borimchuk NI, Zelyavski VB, Kurdyumov AV, Ostrovskaya NF, Trefilov VI, Yarosh VV, *The second International Conference on Carbon Black*, Mulhouse (1993) 281
- 70 Kuznetsov VL, Aleksandrov MN, Zagoruiko IV, Chuvilin AL, Moroz EM, Kolomiichuk VN, Likholobov VA, Brylyakov PM, Sakovitch GV, *Carbon* (1991) 29, 665
- 71 Loktev VF, Makal'skii VI, Stoyanova IV, Kalinkin AV, Likholobov VA, *Carbon* (1991) 29, 817
- 72 Jiang T, Xu K, *Carbon* (1995) 33, 1663
- 73 Stoeckli FH, *Communication personnelle*
- 74 Norwood FR, Graham RA, Sawaoka A, *Shock Waves in Condensed Matter* (edited by Gupta YM) Plenum Press, New York (1986) 837
- 75 Sawaoka AB, *Shock Waves in Material Science*, Springer, Tokyo, chap 1 (1993) 1
- 76 Donnet JB, Bouland JC, *Colloques CNRS* (Ed CNRS) (1963) 43
- 77 Donnet JB, Bouland JC, *Rev Gen Caout* (1964) 41, 407
- 78 Heidenreich RD, Hess WM, Ban LL, *J Appl Cryst* (1968) 1, 1
- 79 Hirai H, Kukino S, Kondo K, *J Appl Phys* (1995) 78, 3052
- 80 Hess WM, Herd CR, *Carbon Black, Second Edition, Revised and Expanded*, Donnet JB, Bansal RC, Wang MJ eds, (Marcel Debber, Inc) (1993) 140
- 81 Ivanov V, Fonseca A, Nagy JB, Lukas A, Lambin P, Bernaerts D, Zhang XB, *Carbon* (1995) 33, 1727
- 82 Oberlin A, in *Chemistry and Physics of Carbon* (Ed PA, Thrower)(1989) 22, p1-143, Dekker, New York. Editors
- 83 Yoshida M, Thadhani NN, *Shock Compression in Condensed Matter 1991*, Schmidt SC, Dick RD, Forbes JW, Tasker DG eds, Elsevier Science, New York (1992) 585
- 84 Wheeler EJ, Lewis D, *Mat Res Bull* (1975) 10, 687
- 85 Akaishi M, Kanda H, Yamaoka S, *Science* (1993) 259, 1593
- 86 Kanda H, Akaishi M, Yamaoka S, *Appl Phys Lett* (1994) 65, 784
- 87 Marsh SP, LASL Shock Hugoniot Data, University of California Press, London (1980)