

Особенности структуры ультрадисперсного алмаза, получаемого различными методами

А. В. Котко

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев, e-mail: av.kotko@gmail.com

Исследованиями методом просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с микродифракцией выявлены структурные особенности (морфологические формы синтезированного алмаза, размеры частиц и характер их распределения, фазовый состав) ультрадисперсного алмаза, получаемого на основе различных типов неалмазного углерода, при его обработке при высоких давлениях (ударного, детонационного и квазигидростатического сжатия).

Ключевые слова: алмаз, высокие давления, зерна, синтез, графит.

Известные методы получения ультрадисперсного алмаза (УДА) при высоких давлениях по природе условий синтеза и исходных составляющих можно разделить на следующие типы: а) детонационный синтез при использовании в качестве исходной составляющей углерода, образующегося из взрывчатых веществ; б) обработка в ударных волнах исходного упорядоченного графита; в) сочетание двух указанных видов воздействия высокими давлениями: использование взрывчатых веществ в сочетании с графитом или сажей; г) обработка в ударных волнах сажи; д) обработка графита при высоких давлениях квазигидростатического сжатия. Получаемый в указанных условиях алмаз отличается как составом (то есть содержанием кубической и гексагональной фаз), так и структурным состоянием продуктов синтеза. Отдельные названные методы синтеза применяются в различных странах (Украина, Республика Беларусь, Россия) для получения порошков алмаза в опытных и промышленных условиях.

В данной работе приведены результаты аттестации указанных порошков алмаза и представлены их эталонные микроструктуры (зеренной микроструктуры продуктов синтеза). Такие данные в литературе в настоящее время отсутствуют.

Алмаз, получаемый методом детонационного синтеза

Особенностью такого алмаза, получаемого в указанных странах, является то, что продукт синтеза представлен в виде хлопьевидных агрегатов, составленных группами независимых частиц с различной степенью протяженности контактов между ними (рис. 1). Частицы могут быть монокристаллическими и в форме агрегатов на их основе, некоторая доля частиц, главным образом наиболее крупных, имеют правильную огранку. Основная особенность такого алмаза — узкий диапазон размеров составляющих его монокристаллических частиц (2—7 нм), содержатся только отдельные объемные „крупные” частицы размерами до 20 нм. Данные микродифракционных исследований позволяют заключить, что базовой составляющей продукта детонаци-

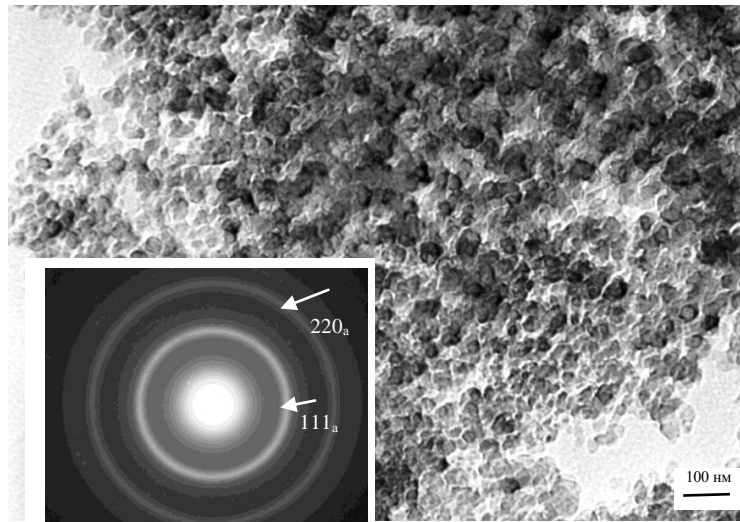


Рис. 1. Типичное электронно-микроскопическое изображение хлопьевидного агрегата на основе групп частиц УДА (светлопольное изображение и МЭГ).

онного синтеза является кубический алмаз, содержащий и некоторую долю лонсдейлита. В частицах кубического алмаза выявляются дефекты упаковки и двойники по плоскости (111). В плоскости изображения хлопьев алмаза значительная доля частиц имеют форму треугольника. Это указывает на то, что частицы имеют огранку тетраэдра. Эти особенности структурного состояния ультрадисперсного алмаза в наибольшей мере характерны для алмаза, полученного в Украине (рис. 2) [1].

Микродифракционными исследованиями в УДА фиксируется обычно присутствие лонсдейлита в областях агрегатов, где частицы сгруппированы в цепочки. Наличие таких цепочек определяет различие в структурном состоянии алмаза, полученного различными производителями. В алмазах, синтезированных в Украине (г. Житомир) и России (г. Санкт-Петербург, г. Бийск), цепочки монокристаллических частиц встречаются редко, а в полученных в Республике Беларусь имеется некоторая доля агрегатов, в которых частицы размерами 3—7 нм полностью распределены в цепочках (рис. 3, а). Только в алмазе, синтезированном в России (г. Снежинск), практически все частицы сосредоточены в цепочках (рис. 3, б). Такой алмаз среди указанных разновидностей отличается наиболее однородным размером частиц (не более 3—5 нм).

Алмаз, получаемый при ударно-волновой обработке графита (ИПМ НАНУ, г. Киев, Украина; г. Дзержинск, Россия)

Такой алмаз находится в виде пластинок различной степени сплошности, что обусловлено наследованием кристалломорфологии исходных частиц графита. Основная доля частиц или их фрагментов является двухфазными (кубический + гексагональный алмаз) с преимущественным содержанием лонсдейлита, для них характерна тройная текстура $[11\bar{2}0]_л\Pi[110]_а$. Такие частицы имеют трехуровневую субструктуру: пакеты, разориентированные между собой на углы 120° ,

составлены колониями параллельных между собой реек, состоящих, в свою очередь, из микропластинок (рис. 4). Наиболее характерные параметры этих структурных элементов — ширина реек, диапазон размеров которой составляет 5—10 нм, и толщина пластинок с диапазоном не более 3—5 нм. В продукте синтеза редко встречаются цельные частицы с указанной субструктурой. Наиболее типичный случай — наличие обломков частиц-пластинок, где имеются фрагменты с указанной субструктурой.

В рассматриваемой разновидности алмаза имеются также двухфазные частицы, которые составлены отдельными областями кубического алмаза

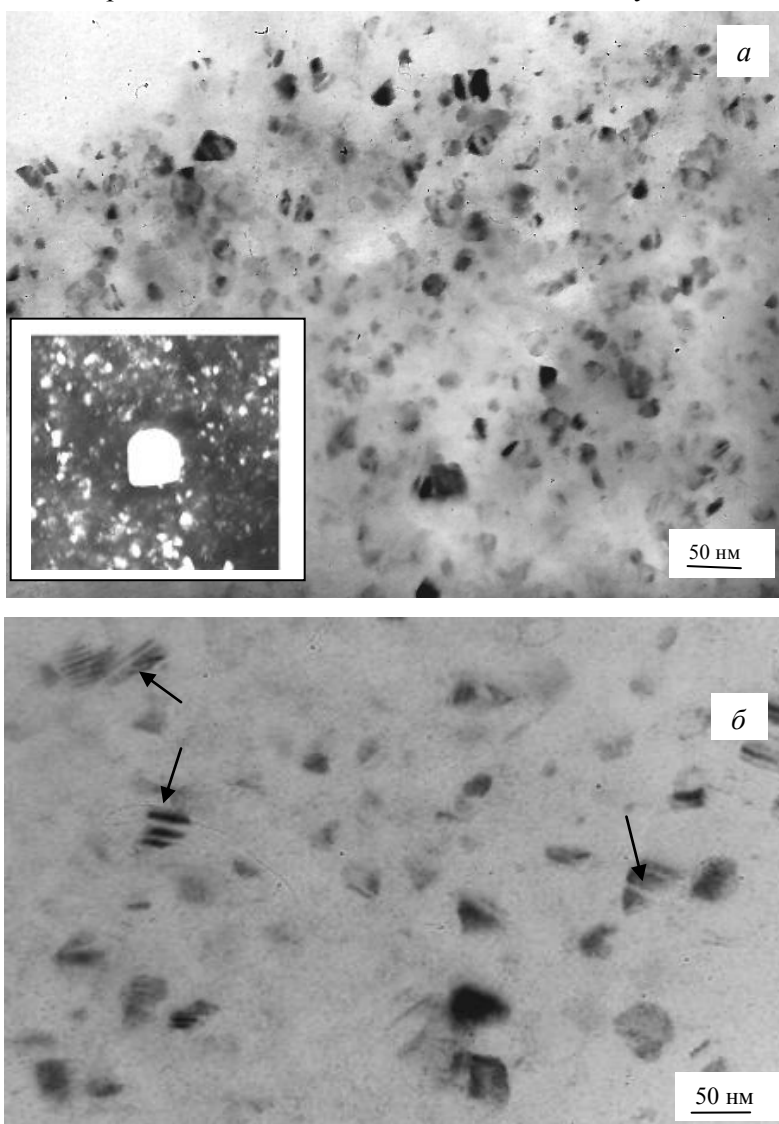


Рис. 2. Изображение частиц УДА, который синтезирован в Украине: общий вид и изображение крупной частицы правильной огранки на врезке (а), частицы правильной огранки, содержащие системы параллельных двойников (б, указаны стрелками): темнопольные изображения в фрагменте дужки кольцевого отражения (111_a) (типичная МЭГ приведена на рис. 1).

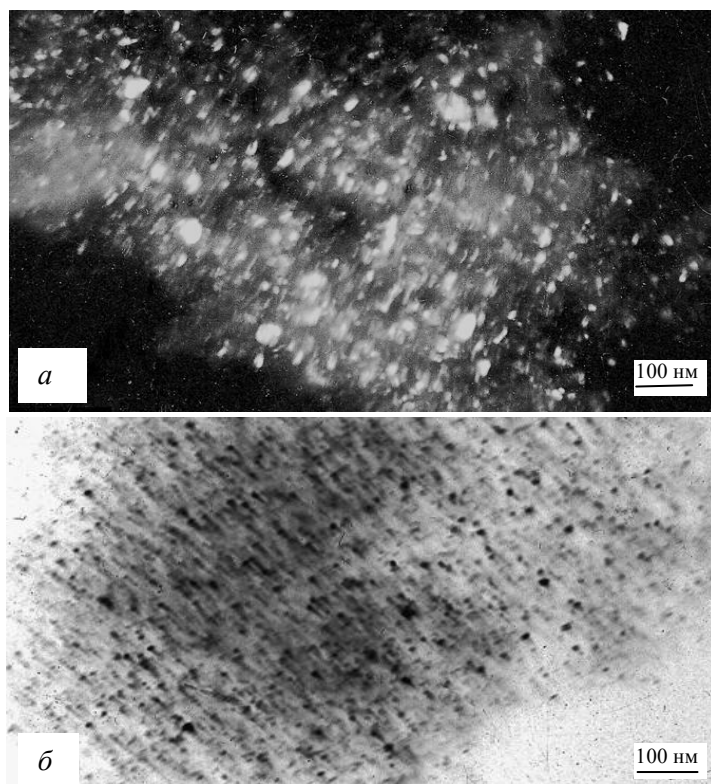


Рис. 3. Типичная зеренная структура УДА, синтезированного в Республике Беларусь (*а*, видны направленные цепочки частиц различной дисперсности, инвертированное темнопольное изображение в фрагменте кольца 111_a) и в России (г. Снежинск) (*б*, видны системы частиц однородной дисперсности, которые расположены в цепочках, темнопольное изображение в фрагменте кольца 111_a).

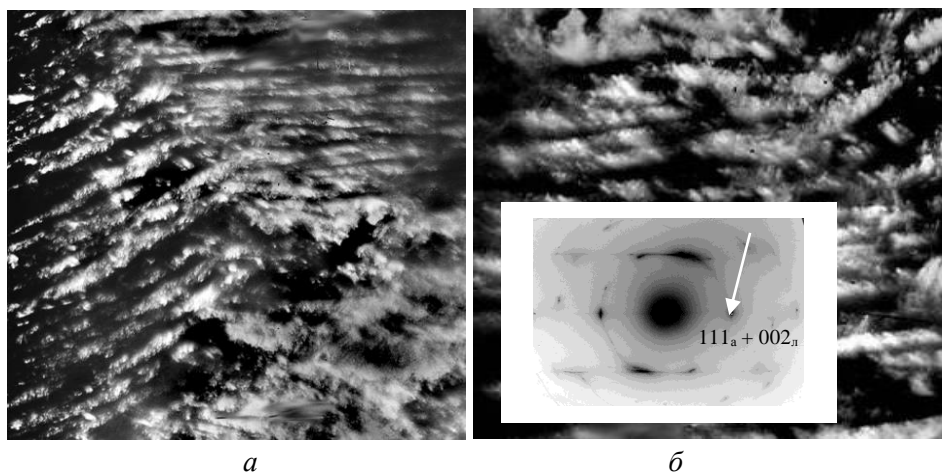


Рис. 4. Изображение одной из типичных субструктурных разновидностей частиц алмаза (кубический алмаз + лонсдейлит), синтезированного из графита: общий вид (*а*), увеличенный фрагмент с МЭГ от пакета однонаправленных реек, темнопольное изображение в суммарном отражении алмаза 111_a и лонсдейлита 002 (*б*).

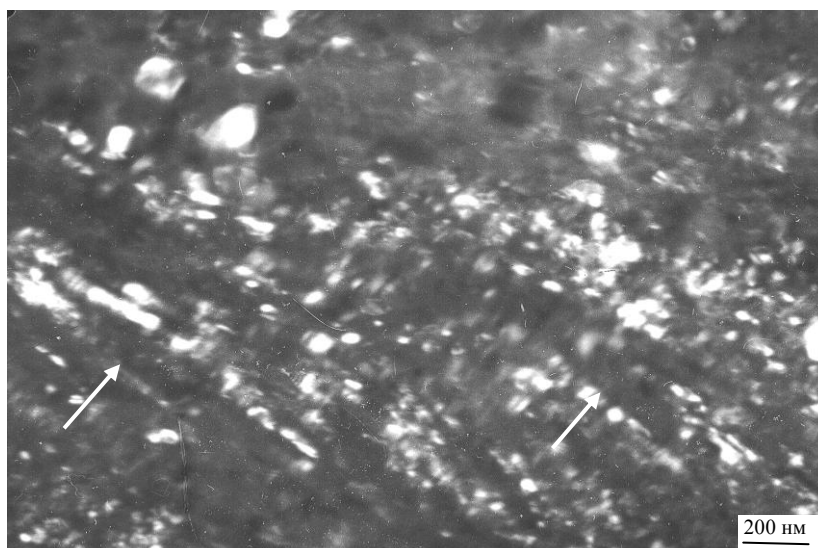


Рис. 5. Типичное изображение частицы алмаза, полученного при ударной обработке графита, с высоким содержанием кубического алмаза (стрелками указаны фрагменты цепочек зерен с пластинчатой субструктурой).

и в смеси с гексагональным алмазом. В областях первого типа размеры монокристаллических зерен достигают 100 нм, при этом они имеют правильную огранку. Такие зерна могут находиться в фрагментах отдельных реек, причем в некоторой доле таких реек видна пластинчатая субструктура (рис. 5).

Алмаз, получаемый на основе исходного неалмазного углерода различного структурного состояния (г. Черноголовка, Россия) [2]

При ударно-волновой обработке графита синтезируется обычно алмаз, по кристалломорфологическим характеристикам составляющих подобный алмазу, образуемому при превращении графит \rightarrow алмаз в ударных волнах и рассмотренному ранее. Особенностью такого алмаза является то, что в нем содержится как составляющая с реечной субструктурой, так и плотные агрегаты монокристаллических совершенных зерен, часто с хорошо сформированными межзеренными границами (рис. 6, а). Последнее позволяет заключить, что в условиях синтеза имеет место начальная стадия спекания нанодисперсного кубического алмаза.

При использовании исходной смеси на основе графита и взрывчатого вещества обычно получают кубический алмаз в виде агрегатов различной плотности на основе монокристаллических частиц. Диапазон размеров частиц изменяется от единиц (2—3 нм) до десятков (50—70 нм) (рис. 6, б). При использовании сажи определенного структурного состояния формируется алмаз с однородными размерами зерен, диапазон их размеров — не более 1—3 нм (рис. 6, в).

Алмаз, синтезированный при квазигидростатическом сжатии графита

Такой алмаз в основном составлен частицами в форме плоскопараллельных пластинок, то есть при синтезе проходит наследование кристалломорфологии частиц исходной фазы. Развитая поверхность частиц имеет микрорельеф в виде елочного узора, что обусловлено развитием

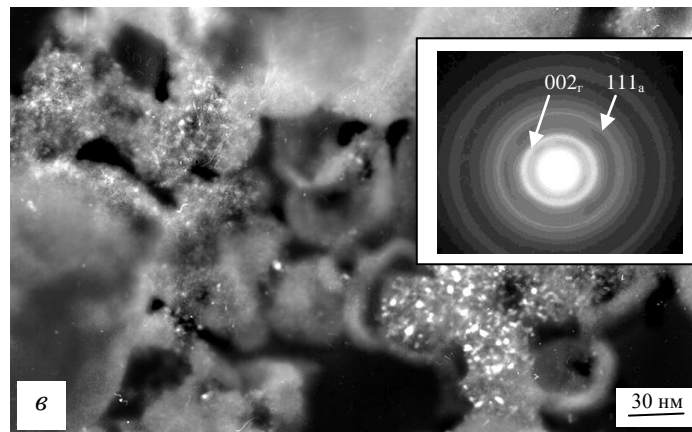
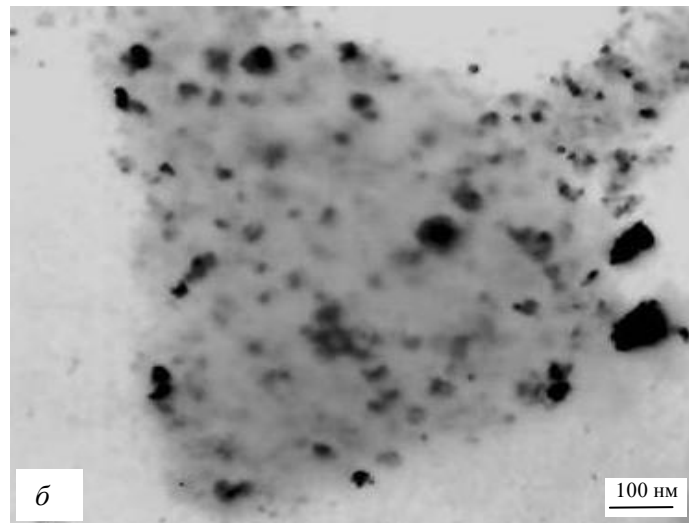
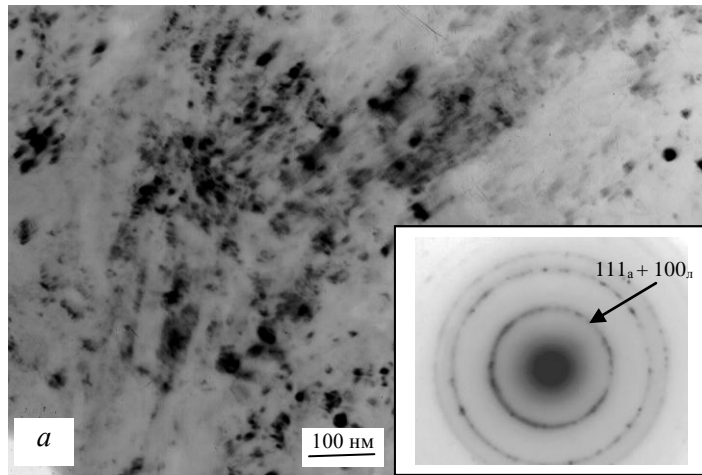


Рис. 6. Зеренная структура алмазов различных марок (синтезированы в России, г. Черногловка). Марки алмаза и диапазоны размеров монокристаллических частиц в них: *a* — ДАГ (10—20 нм); *б* — ДАС (50—70 мкм); *в* — ДАП (1—3 нм) [2].

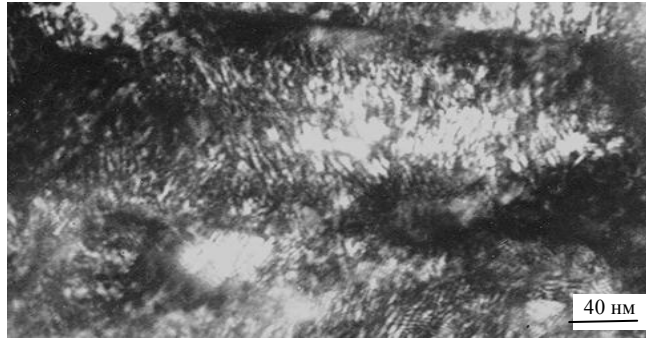


Рис. 7. Субструктура алмаза (гексагональная + кубическая модификации с преимущественным содержанием первой из них), синтезированного из графита в условиях квазигидростатического сжатия.

мартенситного превращения графит \rightarrow алмаз. Такие частицы характеризуются тройной текстурой $[11\bar{2}0]_D$ различной степени выраженности и трехуровневой субструктурой — разориентированные между собой области составлены пакетами параллельных реек, которые, в свою очередь, имеют микропластинчатое строение (диапазон размеров пластинок в развитой поверхности — не более 2—5 нм, рис. 7).

1. Олейник Г. С. Механизм формирования ультрадисперсного алмаза / Г. С. Олейник, А. А. Бочечка // Сверхтвердые материалы. — 2008. — № 3. — С. 3—30.
2. Таций В. Ф. Структура и свойства детонационных алмазов марки ДАЛАН / В. Ф. Таций, А. В. Бочко, Г. С. Олейник // Физика горения и взрыва. — 2009. — № 1. — С. 108—116.

Особливості структури ультрадисперсного алмазу, синтезованого різними методами

А. В. Котко

Дослідженнями методом просвітлюючої електронної мікроскопії в сполученні з мікродифракцією виявлено структурні особливості (морфологічні форми агрегатів синтезованого алмазу, розміри частинок та характер їх розподілу в агрегатах, фазовий склад) ультрадисперсного алмазу, синтезованого на основі різних типів неалмазного вуглецю при його обробці при високих тисках (ударно-хвильового, детонаційного та квазігидростатичного стиску).

Ключові слова: алмаз, високий тиск, зерна, синтез, графіт.

Features of the structural state of ultradispersed diamond obtained by various methods

A. V. Kotko

Structural features (morphological forms of aggregates of synthesized diamonds, size of particles and the nature of their distribution in aggregates, phase composition) of ultradispersed diamonds synthesized on the basis of different types of non-diamond carbon at its processing at high pressures, detonation and quasi-hydrostatic pressure) were investigated by transmission electron microscopy in combination with microdiffraction.

Keywords: diamond, high pressure, synthesis, grain, graphite.