



УДК 548:533:951

© 2009

В. Ф. Бритун, член-корреспондент НАН України **А. В. Курдюмов**,
член-корреспондент НАН України **Ю. М. Солонин**, **В. В. Ярош**

Использование метода высокотемпературного ударного сжатия для синтеза алмазных нановолокон

Алмазні нановолокна діаметром до 200 нм були одержані за допомогою високотемпературного ударного стиснення вуглецевих нановолокон з графітоподібною структурою при тиску 30 ГПа та температурі 3500 К. Збагачені продукти ударного стиснення разом з алмазом містять 20–50%(об.) аморфної вуглецевої фази з щільністю, проміжною між щільностями графіту та алмазу.

Метод высокотемпературного ударного сжатия (ВТУС) основан на ударно-волновом сжатии порошковых смесей исследуемого вещества с добавками, обладающими более высокими значениями сжимаемости и меньшими значениями удельной теплоемкости, чем исследуемое вещество (такими добавками могут быть, например, щелочно-галлоидные соли [1, 2]). Благодаря этим свойствам указанные добавки позволяют сообщать исследуемому веществу дополнительный нагрев при сжатии, способствуя развитию термически активируемых фазовых превращений, и обеспечивают резкую закалку образующихся фаз при разгрузке, предотвращая обратные превращения под действием высоких остаточных температур. Использование метода ВТУС позволило существенно снизить давления, необходимые для ударно-волнового синтеза алмаза [2, 3], а также впервые синтезировать кубическую модификацию ВН в условиях ударного сжатия с выходом этой фазы более 50% [4].

В настоящей работе метод ВТУС использован для получения алмазных волокон путем реализации фазового превращения графит → алмаз в углеродных волокнах с графитной структурой.

Исходными образцами служили углеродные нановолокна двух видов, отличающихся между собой размером, морфологией и совершенством кристаллической структуры. Их электронно-микроскопические изображения приведены на рис. 1. Образец № 1 состоял в основном из волокон диаметром до 200 нм. В нем содержались также фракция полых нанотрубок диаметром до 50 нм и фракция округлых частиц (показаны стрелкой), но их объемная доля не превышала нескольких процентов. Основной объем образца № 2 был представлен полыми нанотрубками диаметром менее 20 нм (рис. 1, б), в нем присутствовала также фракция (до 20%(об.)) равноосных частиц типа сажи.

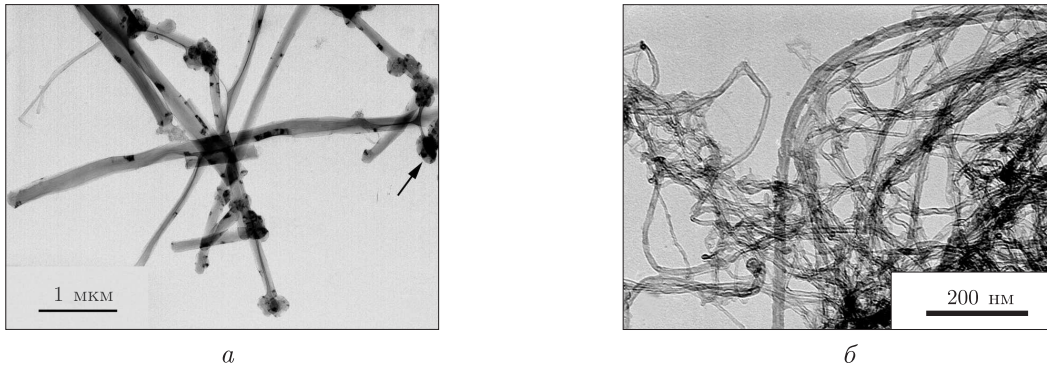


Рис. 1. Исходные нановолокна углерода с графитоподобной структурой в образцах № 1 (а) и № 2 (б)

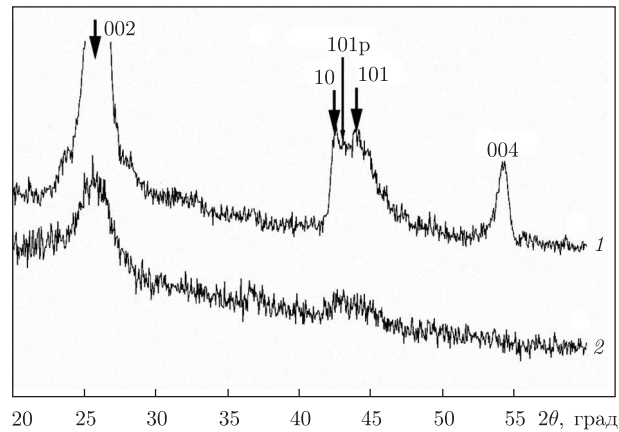


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы исходных образцов № 1 (кривая 1) и № 2 (кривая 2)

Рентгеновские дифрактограммы исходных образцов представлены на рис. 2. Даже без привлечения количественных методов анализа видно, что структура образца № 1 значительно более совершенна. В табл. 1 приведены некоторые характеристики реальной структуры исходных образцов: B_{002} и d_{002} — ширина линии 002 на дифрактограмме и межслоевое расстояние, соответственно; P_3 — степень трехмерной упорядоченности графитоподобной структуры, определенная по зависимости P_3 от d_{002} [3]. Упорядоченная составляющая структуры образца № 1 включала как двухслойное чередование слоев $ABAB$, свойственное гексагональной модификации графита, так и чередование $ABCA$, присущее ромбоэдрической модификации. Структура образца № 2 — турбостратна ($P_3 = 0$). Базисные слои (001) в нановолокнах обоих видов расположены преимущественно вдоль оси волокна.

В работах по изучению фазовых превращений в углеграфитовых материалах при высокотемпературном ударном сжатии показано, что наиболее эффективной добавкой, обеспечивающей максимальный выход плотных фаз, является соль KCl [3]. Поэтому в настоящей

Таблица 1. Структурные характеристики исходных образцов

Номер образца	B_{002}	d_{002} , нм	P_3
1	0,8	0,341	0,3
2	2,3	0,345	0

работе для осуществления фазовых превращений в углеродных волокнах была использована именно эта добавка. Порошок KCl смешивали с исходными углеродными волокнами в соотношении 9 : 1 (по массе) и полученные смеси помещали в кольцевой зазор стальной цилиндрической ампулы сохранения, конструкция которой описана в [3]. Методика расчета давлений и температур при ударном сжатии вещества в таких устройствах также описана в работе [3]. Благодаря многократным отражениям ударных волн от стенок ампулы и центрального стержня давление в порошковой смеси поднимается ступенчато и, соответственно, ступенчато поднимается температура. В настоящей работе максимальное давление составляло 30 ГПа, а температура была ограничена температурой плавления добавок KCl, составившей ≈ 3500 К при указанном давлении. Продукты ударного сжатия, отмытые от KCl, исследовали рентгенографически и методом просвечивающей электронной микроскопии, после чего их подвергали обогащению для удаления остаточной графитоподобной фазы и снова исследовали методами структурного анализа.

Рентгенограммы получали в медном фильтрованном излучении на дифрактометре HZG-4 A, исследования методом ПЭМ проводили в микроскопе JEM-100 CX. Для проведения рентгенографических исследований порошок без связки помещали в объектодержателе, который закрывали тонкой пленкой фторопласта. Толщина порошкового образца и его насыпная плотность, а также режим получения рентгенограмм были одинаковыми для исходных образцов и образцов после ударного сжатия и обогащения. Это позволило определять степень фазовых превращений по ослаблению интегральной интенсивности линии 002 графита на рентгенограммах образцов после ударного сжатия.

Установлено, что в результате ударного сжатия графитоподобная фаза превратилась в плотные модификации: в первом образце на 30, а во втором — на 50%. Различные степени превращения в образцах связаны с различной упорядоченностью их исходной структуры и, как следствие, — с различными механизмами образования плотных фаз: турбостратная структура в образце № 2 испытала диффузионный переход, а в частично упорядоченной структуре образца № 1, по-видимому, реализовались как диффузионный, так и мартенситный механизмы. Подобная закономерность наблюдалась при ударном сжатии нитрида бора — кристаллографического аналога углерода [5]. Кроме того, значительно более тонкие волокна образца № 2 могли эффективнее прогреваться до более высоких температур в результате более эффективного теплообмена с добавкой KCl.

Характерные электронные микрофотографии обогащенных образцов приведены на рис. 3. Видно, что в образце № 1 большая часть продуктов ударного сжатия сохранила волоконную морфологию. При этом на волокнах появились многочисленные перегибы и изломы. Часть обогащенного продукта представляет собой фракцию частиц, которые образовались в результате разрушения волокон. В образце № 2 большая часть волокон после ударного воздействия превратилась в равноосные алмазные зерна и только небольшая часть частиц (менее 10%) сохранила волоконную морфологию. При этом волокна сильно деформированы и образуют сплетения (клубки). Особенности электронномикроскопического контраста на таких волокнах позволяют предполагать, что исходные нанотрубки в результате ударного воздействия сплюснулись и превратились в ленты.

Темнопольные ПЭМ изображения продуктов ударного сжатия образца № 1 показывают, что как волокна, так и равноосные частицы имеют нанокристаллическую структуру, состоящую из нанозерен алмаза размерами порядка 10 нм. Кроме того, особенности ПЭМ контраста позволяют предполагать наличие в обогащенном образце аморфной фазы. В продуктах ударного сжатия образца № 2 после обогащения также наблюдается нанокристалли-

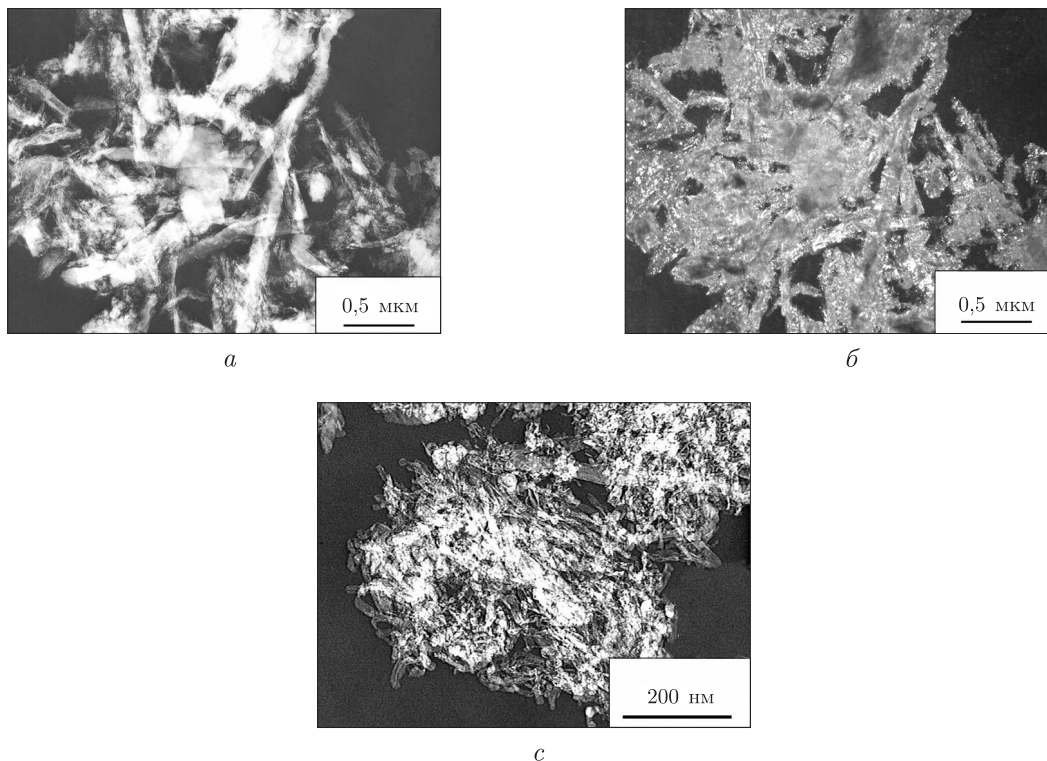


Рис. 3. Нановолокна в образцах № 1 (а, б) и № 2 (в) после ударного сжатия и обогащения: а, в — инверсия светлополюсных изображений; б — темнопольное изображение в рефлексе 111 алмаза

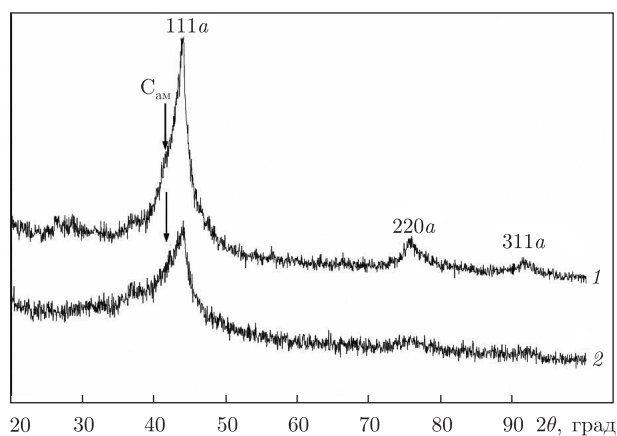


Рис. 4. Рентгеновские дифрактограммы обогащенных образцов № 1 (кривая 1) и № 2 (кривая 2)

ческий алмаз и аморфная фаза. При этом встречаются группы алмазных зерен с размерами 20–40 нм, тогда как основная масса алмазных зерен имеет размеры, не превышающие 10 нм.

Об образовании аморфной фазы углерода в смеси с алмазом свидетельствуют рентгенограммы обогащенных образцов (рис. 4). На дифрактограмме образца № 2 хорошо видно, что линия 111 алмаза имеет оттяжку в сторону малых углов, причем картина дифракции в этой области аналогична дифракционной картине, полученной от смеси алмаза с аморфной фазой ($C_{ам}$), образующейся при ВТУС углеграфитовых материалов (УГМ) с турбостратной

структурой [6, 7]. Исследования [6, 7] показали, что $C_{ам}$ имеет плотность $2,9 \pm 0,2$ г/см³, промежуточную между плотностями алмаза и графита, и образуется в качестве промежуточной структуры на пути диффузионных превращений турбостратных УГМ в алмаз. Содержание $C_{ам}$, определенное по методике [7], составило $\approx 20\%$ (об.) в образце № 1 и $\approx 50\%$ (об.) в образце № 2.

В заключение отметим, что сохранению морфологии исходных нановолокон, испытавших превращения в $C_{ам}$ и алмаз, способствовали такие особенности использованного метода воздействия высоких давлений на вещество, как присутствие добавки с большей сжимаемостью, смягчающей дробящее действие ударных волн (особенно в случае плавления добавки при достаточно высоких температурах), а также ступенчатый подъем давления в процессе ударного сжатия.

1. *Боримчук Н. И., Курдюмов А. В., Ярош В. В.* Закономерности образования плотных модификаций углерода и нитрида бора в условиях ударного сжатия // V Всесоюз. сов. по детонации (сб. докл.). Т. 1. – Красноярск, 1991. – С. 43–47.
2. *Курдюмов А. В., Бритун В. Ф., Боримчук Н. И., Ярош В. В.* Использование энергии взрыва для синтеза сверхтвердых фаз // Порошк. металлургия. – 2007. – № 1./2. – С. 3–10.
3. *Курдюмов А. В., Бритун В. Ф., Боримчук Н. И., Ярош В. В.* Мартенситные и диффузионные превращения в углероде и нитриде бора при ударном сжатии. – Киев: Изд-во Куприянова, 2005. – 192 с.
4. *Боримчук Н. И., Зелявский В. Б., Курдюмов А. В. и др.* Особенности кристаллической структуры сфалеритного нитрида бора, образующегося при ударном сжатии // Докл. АН СССР. – 1989. – **306**, № 6. – С. 1381–1383.
5. *Britun V. F., Kurdyumov A., Borimchuk N. I. et al.* Formation of diamond-like BN phases under shock compression of graphite-like BN with different degrees of structural ordering // *Diamond and Related Mater.* – 2007. – **16**, No 2. – P. 267–276.
6. *Курдюмов А. В., Островская Н. Ф., Зелявский В. Б. и др.* Структурные особенности нанодисперсных алмазов динамического синтеза // Сверхтв. материалы. – 1998. – № 4. – С. 23–29.
7. *Курдюмов А. В., Бритун В. Ф., Зелявский В. Б. и др.* Структура промежуточной углеродной фазы, образующейся при ударном сжатии ультрадисперсных углеграфитовых материалов // Порошк. металлургия. – 2006. – № 1./2. – С. 104–111.

*Институт проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины, Киев*

Поступило в редакцию 09.04.2009

V. F. Britun, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **A. V. Kurdyumov**,
Yu. M. Solonin, Corresponding Member of the NAS of Ukraine **V. V. Yarosh**

Application of high-temperature shock compression method for synthesis of diamond nanofibers

Diamond nanofibers up to 200 nm in diameter have been manufactured by high-temperature shock compression of carbon nanofibers of the graphite-like structure at a pressure of 30 GPa and a temperature of 3500 K. Besides diamond, the purified end product contained 20 to 50 vol.% of the amorphous carbon phase having density intermediate between those of graphite and diamond.