

Получение, структура, свойства

УДК 669.017.3:620.18

Г. С. Олейник, А. А. Бочечка (г. Киев)

К механизму формирования наноразмерных частиц алмаза детонационного синтеза, получаемого из продуктов разложения взрывчатых веществ

Представлены результаты краткого обобщения известных сведений о структурном состоянии ультрадисперсного алмаза детонационного синтеза и механизмах его формирования. Рассмотрены данные собственных электронно-микроскопических исследований ультрадисперсного алмаза, на основе которых выявлены структурные “метки” (такие как кристаллогеометрия и размеры независимых частиц, характер их организации и консолидации в хлопьевидных агрегатах и др.), являющиеся диагностическими признаками его образования из графита по мартенситному механизму. Предложен возможный механизм формирования графита как первичной фазы в условиях детонационного синтеза ультрадисперсного алмаза.

Ключевые слова: алмаз, графит, детонационный синтез, наноразмерные частицы, взрывчатые вещества.

В [1—4] проведено детальное обобщение технологических основ синтеза ультрадисперсного алмаза (УДА), образующегося в ударных волнах из взрывчатых веществ, представлены данные о его примесном составе, структуре, некоторых свойствах и применении. В настоящее время проводятся дальнейшие интенсивные исследования такого алмаза, направленные в большинстве на изучение фундаментальных процессов его синтеза и выявление новых областей использования. Чрезвычайный интерес представляют материаловедческие вопросы синтеза УДА, в частности, физическая природа его структурного состояния как вещества ковалентного типа, формирующегося в экстремальных условиях, его полиморфный состав, механизм формирования в целом и единичных независимых частиц, а также их структурная, фазовая и морфологическая организация в порошковом продукте. В литературе имеется много сведений (как экспериментальных, так и изложенных в форме предположений) по этим вопросам, однако они не всегда однозначны, а иногда и противоречивы. Важнейшим представляется изучение механизма синтеза УДА, поскольку его знание необходимо как для совершенствования технологий получения, так и для управления структурным состоянием образующегося продукта.

© Г. С. ОЛЕЙНИК, А. А. БОЧЕЧКА, 2008

В данной работе предложен новый механизм формирования УДА. Основу механизма составляет двухстадийный процесс синтеза — образование графита из продуктов разложения взрывчатых веществ и последующее мартенситное превращение графит → алмаз. Основанием для такого вывода послужили прежде всего сравнительные экспериментальные исследования методами просвечивающей электронной микроскопии микроструктуры порошкового продукта УДА и поликристаллических частиц алмаза, получаемого в ударных волнах из графита. Эти исследования позволили выявить в УДА “метки микроструктуры”, являющиеся диагностическими признаками или носителями прямой информации о природе и механизме его формирования. Отметим, что ранее в некоторых работах [5—7] также указывалось, что на первом этапе детонационного синтеза алмаза из взрывчатых веществ возникает неалмазный углерод различного структурного состояния, который затем превращается в алмаз.

Изложение материала в статье представлено в виде трех разделов.

I. Краткий анализ известных данных о структуре УДА и механизмах его образования.

II. Результаты собственных электронно-микроскопических исследований УДА и алмаза, образованного из графита в ударных волнах. При анализе результатов отмечены многие данные предыдущих исследований, которые могут быть подтверждением предложенного механизма синтеза УДА.

III. Обсуждение вопроса о возможности образования графита в условиях синтеза, предполагаемый механизм его формирования и анализ результатов известных исследований, служащих в пользу реализации механизма формирования.

Раздел I. В материаловедении УДА в настоящее время имеется однозначная информация только о строении порошкового продукта детонационного синтеза или алмазной шихты АШ (алмаз в сочетании с неалмазным углеродом), выделенного из него алмаза, примесном составе алмаза, масштабе его частиц, наличии и структуре слоев неалмазного углерода на их поверхности, а также структурном состоянии неалмазного углерода, образующегося при реакции обратного фазового превращения. Отметим эти данные.

Порошковый материал АШ, получаемый из продуктов разложения взрывчатых веществ, представляет собой не хаотическую смесь двух модификаций углерода — алмаза и неалмазного углерода, а согласно данным [8] “организованную пространственную структуру”, которая, по мнению авторов, образовалась “путем многоступенчатой агрегации первичных частиц”. Выделенный из шихты алмаз имеет многоуровневую субструктуру: его рыхлые образования или хлопья состоят из агрегатов частиц, которые, в свою очередь, составлены более мелкими агрегатами, а последние образованы как независимыми частицами с механическими контактами между ними, так и их монолитными сростками [1—4, 9, 10]. Основной диапазон размеров частиц алмаза, определенных методами рентгенографии и электронной микроскопии, составляет 3—7 нм. Во многих работах сообщается как о наличии в УДА некоторой доли частиц < 3 нм, вплоть до 1 нм [11], так и более крупных — от десятков до сотен нанометров, а иногда и десятков микрометров [12, 13]. Надежно установлено, что с ростом температуры синтеза [14] и величины заряда взрывчатых веществ [13] размеры частиц возрастают.

Многочисленными детальными исследованиями идентифицированы в целом примеси, содержащиеся в алмазе после очистки. Эти данные наиболее полно обобщены в [3, 4, 10, 11]. Одна из важнейших особенностей структур-

ного состояния УДА как нанодисперсного вещества, определяющая в значительной мере его свойства и соответственно области использования, — это наличие поверхностных примесей в форме адсорбированных функциональных групп. Основные из них имеют состав CO_2H , OH , $\text{C}=\text{O}$, NH_2 , содержатся также группы составов SO_3H , NO_3 , NO_2 . Согласно основной точке зрения [1—4], адсорбционный покров формируется главным образом в процессе выделения алмаза из алмазной шихты и очистки. Одним из подтверждений этому могут служить данные о примесном составе поверхности частиц алмаза каталитического синтеза зернистости 3/5 после обработки в смеси Муассана: имеются группы $-\text{NO}_2$, $-\text{NO}_3$, $-\text{SO}_3\text{H}$ [15]. Фактически идет модифицирование поверхности частиц в результате взаимодействия кислотных остатков с их поверхностью. Этот процесс в значительной мере является характерным и для субмикронных порошков алмаза каталитического синтеза. В [4, 16] указано, что на поверхности частиц такого алмаза зернистости 1—2 мкм также содержатся все функциональные группы (за исключением аминных), которые являются основными и для УДА.

Электронно-микроскопическими исследованиями методом прямого разрешения решетки установлено [17, 18], что обратное превращение алмаза проходит с образованием на поверхностях индивидуальных наночастиц оболочек неалмазного углерода в так называемой луковичной форме (онионы).

По вопросу природы УДА как конденсированного вещества, полиморфного состава алмазной составляющей, строения независимых частиц и их кристалломорфологии в настоящее время в литературе имеются в значительной мере противоречивые данные. Основываясь на размерах частиц, алмаз относят к веществу надмолекулярного типа [10]. Многие исследователи рассматривают УДА в целом как алмазоподобный [19] или композиционный алмазосодержащий материал [4], а по предположению авторов [20] — это новая разновидность материала, состоящего из углеродных составляющих с различной гибридизацией атомов, а в целом структура такого алмаза представляет собой переходное состояние от неорганического вещества к органическому.

В [21] на основе результатов детального исследования неалмазных форм углерода в предварительно очищенном различными способами УДА предложено строение независимых частиц в форме кластеров композиционного состава — алмазное ядро и слои различных форм неалмазного углерода, включающие в том числе наноразмерные образования графита и оставшиеся после очистки металлические примеси. В зависимости от степени очистки частицы могут быть составлены только алмазом, его сочетанием с луковичным неалмазным углеродом в виде непрерывных слоев или же содержать частично разрушенные такие слои. Очищенный алмаз имеет склонность к старению в процессе хранения, т. е. образованию на поверхности частиц неалмазного углерода [1, 22]. По данным, изложенным в [23], независимые частицы УДА представляют собой организующуюся в процессе синтеза композицию алмаза (ядро) и поверхностного слоя неалмазного углерода, структурное состояние которого соответствует переходному состоянию от sp^2 - к sp^3 -гибридизации. При этом предполагается, что УДА — это вещество, образующееся при поликонденсации продуктов разложения взрывчатых веществ, и наличие неалмазного углерода на поверхности частиц обусловлено его неполным превращением в алмаз в процессе синтеза. Предполагается, что переход от алмазного ядра к оболочке осуществляется через промежуточный слой на основе каркасных и полициклических структур. Автор указанной работы в

сообщении [20] предлагает также рассматривать частицу УДА не как типичный нанокристалл, а жестко текстурированный углеродный полимер, “объем которого образуется насыщенными связями углерода, а поверхность — высокополярными группировками”.

Однако имеется целый ряд экспериментальных подтверждений, что независимые частицы УДА, являющиеся строительной единицей его хлопьевидных образований, представляют собой монокристаллы алмазного углерода. По данным прямых электронно-микроскопических исследований [11, 24] в независимых частицах, состоящих из кубического алмаза, имеются микродвойники, дислокации, прослойки гексагональной фазы алмаза (лонсдейлита), т. е. элементы структуры, характерные для массивных твердых тел, в том числе и кристаллов алмаза, полученных методами статического синтеза и при формировании из газовой фазы. О наличии двойников в таких частицах сообщалось и в [12, 14, 25].

Известны данные, свидетельствующие в пользу аналогии структурного состояния поверхности частиц УДА и алмаза каталитического синтеза. По результатам сравнительного изучения методами электронного парамагнитного резонанса и оже-спектроскопии поверхности частиц УДА и малоразмерных (зернистость 1/0) частиц алмаза статического синтеза сделано заключение о качественно подобном состоянии ее структуры в обоих объектах, а различие определяется лишь величиной поверхности [22, 26]. Такой же вывод сделан и в [27, 28] на основании результатов исследования адсорбированных примесей на поверхностях наночастиц алмаза. В частности, в [27] указано, что УДА является типичным алмазом. Его особенность определяется лишь масштабным фактором независимых частиц, что позволяет относить такой алмаз к коллоидным объектам. По заключению [28], с учетом удельной поверхности количество примесей в таком алмазе даже меньше, чем в микропорошках алмаза. Как было уже отмечено, по данным [4, 16] состав основных функциональных групп на поверхности частиц УДА и частиц алмаза каталитического синтеза (зернистость 1—2 мкм) почти полностью совпадает.

В большинстве работ, посвященных анализу структуры УДА и суммированных в [1—4], отмечается, что частицы УДА имеют округлую или сферическую форму. Такое заключение во многих случаях следует из анализа светлопольных электронно-микроскопических изображений хлопьевидных образований УДА, где огранка независимых наночастиц отчетливо не выявляется. В [29] предложено строение единичной частицы УДА в форме полый сферы. В то же время в ряде исследований установлено, что как независимые наночастицы такого алмаза [12, 25, 30], так и их конгломераты [10, 13] часто имеют морфологически правильную огранку, характерную в целом для монокристаллов алмаза. В [17] также отмечается, что единичные онионы углерода, образующиеся при превращении УДА в неалмазный углерод, могут иметь полиэдрическую огранку со сглаженными вершинами. По-видимому, подобная огранка обусловлена наследованием образующимся неалмазным углеродом морфологии исходных частиц алмаза.

Весьма противоречивы сведения о полиморфном составе алмаза в очищенном УДА. В некоторых работах отмечается присутствие в таком алмазе кубической и гексагональной фаз [1, 2], а по данным [31] содержание лонсдейлита в нем может достигать 30 % (по массе). Однако в большинстве работ указывается, что УДА составлен только кубической фазой. В связи с этим следует обратить внимание на суммированные в [3, 31] некоторые данные о различном напряженном состоянии УДА, отличающегося параметрами ре-

шетки, а также алмаза, полученного из графита, и имеющего размеры зерен в его порошковых частицах близкие к размерам частиц УДА [32]. Известно [33], что в зернах алмаза последнего типа имеет место ориентированное сопряжение кубической и гексагональной фаз. Эти данные, по нашему мнению, в сочетании с известными о фазовом составе УДА [1, 2, 31] могут служить аргументом в пользу содержания в таком алмазе двух полиморфных модификаций, поскольку в этом случае в продукте должны быть повышенные напряжения из-за кристаллоориентированного сопряжения гексагональной и кубической фаз в независимых частицах. Непосредственным подтверждением этому служат также результаты работы [24], в которой электронно-микроскопическими исследованиями методом прямого разрешения решетки установлено присутствие прослоек лонсдейлита в матричной составляющей частиц УДА на основе кубической фазы. Кроме того, ранее детальными исследованиями определено [34, 35], что сочетание в кристаллах алмаза гексагональной и кубической фаз приводит к смещению отражений 111 кубической фазы в сторону малых углов и соответственно к увеличению межплоскостного расстояния d_{111} алмаза до 2,06—2,07 Å (по сравнению с табличным значением 2,05 Å). Многие исследователи отмечают более высокое значение d_{111} для УДА по сравнению с аналогичным для алмаза статического синтеза.

Авторами [19] на основе детальных дифракционных исследований УДА установлено смещение отражений 111 и 220 алмаза в сравнении с подобными для эталонного образца на основе природного монокристалла алмаза. По этим данным был рассчитан параметр $d_{111} = 2,0698$ Å и сделано заключение о тетрагональном искажении решетки УДА и в целом о том, что алмаз составлен тетрагональной фазой. В то же время, определенный в этой работе параметр решетки алмаза соответствует его параметру в двухфазных (состоящих из гексагональной и кубической фаз) образцах, приведенному в [34, 35].

Имеющиеся в литературе сведения о структурной форме неалмазного углерода в АШ и механизме его формирования также весьма противоречивы. Предполагается, что он находится в форме сажи [1], графитоподобных образований [2], графита [6], аморфного неалмазного углерода [7]. Относительно природы образования такого углерода существует несколько точек зрения: образуется из взрывчатых веществ как первичный продукт [6, 7], возникает одновременно с алмазом [36], формируется по реакции обратного фазового превращения алмаза и (или) аморфизации углеродных капель [1, 2], а также при разложении CН_4 , выделение которого, согласно представлениям [37], сопутствует образованию алмаза. В [23] наличие неалмазного углерода на поверхности наночастиц объясняется неполным преращением продуктов конденсации непосредственно при формировании частиц.

Известные в литературе механизмы формирования УДА как продукта детонационного синтеза в целом и единичных частиц можно разделить на шесть групп. Часть этих механизмов обсуждена в [4, 7]. Следует указать, что основная часть предлагаемых механизмов относится к формированию единичных частиц.

1. Образование по твердофазному механизму в результате кристаллизации аморфного углерода как первичного продукта из продуктов разложения взрывчатых веществ [7]. Присутствие неалмазного углерода в алмазной шихте объясняется неполным превращением аморфного углерода в алмаз.

2. Согласно данным [36], продукт разложения взрывчатых веществ на начальном этапе может быть образован в виде элементов структуры, представляющих собой углеродный каркас с высокой плотностью химически связан-

ных газообразных продуктов. В дальнейшем, в зависимости от реализующихся p , T -условий синтеза, фазовый состав такого каркаса становится алмазо- или графитоподобным.

3. По предположению [37], образование алмаза в сочетании с метаном проходит непосредственно уже в процессе разложения взрывчатых веществ. При последующем окислении метана формируется неалмазный углерод.

4. Авторы [38, 39] декларируют возникновение алмаза путем гомогенного зародышеобразования его частиц непосредственно из углеродной плазмы.

5. Механизм образования и рост зародышей алмаза из углеродных или углеродсодержащих фрагментов разложения взрывчатых веществ (два варианта):

а) зародышеобразование в потоке углеродных кластеров, содержащихся в гетерофазном детонационном облаке [40];

б) появление центров кристаллизации алмаза из карбоциклических соединений, образующихся в продуктах разложения взрывчатых веществ. Для последнего из указанных вариантов механизма предложено несколько способов его реализации:

— по мнению авторов [30] алмаз может быть образован из групп углеродных атомов, образующихся при разрушении бензольных колец, по такой схеме. При взаимодействии указанных фрагментов возникает соединение углерода в форме молекул циклогексана, содержащих гофрированные С-слои как элементы решетки алмаза, которые и можно рассматривать как зародыши частиц алмаза. Дальнейшее превращение в системе таких элементов может осуществляться по схеме: коалесценция зародышей, формирование независимых частиц алмаза и их последующая ассоциация с образованием рыхлых агрегатов;

— согласно гипотезе [41], исходным структурным элементом для формирования УДА могут быть также молекулы углеродного скелета циклогексана, образующегося непосредственно при взрыве. Дальнейшие структурные превращения в системе таких молекул (вначале с образованием углеродных мезоструктур с ближним упорядочением, а затем и с возникновением в них квазидальнего порядка) приводят к формированию УДА;

— авторы [42] предполагают возможность образования зародышей алмаза из адамантина, формирующегося в продуктах разложения взрывчатых веществ, с последующим их объединением в наночастицы;

— в [43] автор предполагает механизм формирования наночастиц алмаза из цепочек карбина, возникающего при разложении взрывчатых веществ.

6. Механизмы кристаллизации УДА из жидкой фазы рассматривают в [14, 44, 45]. В [14] предполагают, что кристаллизация алмаза из расплава углерода проходит по типу структурных превращений, реализующихся в переохлажденной жидкости, а по мнению автора [44], этот процесс может осуществляться из капель углерода как первичной составляющей, образующейся из продуктов разложения взрывчатых веществ. В [45] сделано заключение, что формирование УДА проходит качественно подобно процессу газофазного синтеза алмазных пленок. Предполагают, что в детонационной волне формируется реакционная среда для кристаллизации алмаза и эта среда характерна для жидкоподобного состояния.

Предложено несколько механизмов укрупнения частиц УДА в процессе синтеза. Это коалесценция, характерная для пленочных объектов и проходящая по типу жидкоподобного слияния [12] или же объединения частиц в результате локального плавления в контактах [46], резонансная коалесценция [47], твердофазное объединение частиц [30, 41, 48]. По предположению [41,

49], рост частиц может осуществляться в результате осаждения алмаза, образующегося непосредственно из углеродного пара, или же за счет дальнейшего твердофазного превращения неалмазного углерода [50]. В [45] сделано заключение, что рост алмазных кластеров проходит в результате развития на их поверхности химических реакций с участием углеводородных радикалов.

Следует указать, что все вышеназванные механизмы формирования УДА как продукта и (или) его независимых частиц, за исключением изложенного в [45], рассмотрены их авторами в предположении, что образование алмаза проходит непосредственно в детонационной волне (в зоне химической реакции), т. е. при параметрах $T = 2000\text{—}3500$ К и $p = 10\text{—}30$ ГПа. Только по данным [45], основанным на собственных экспериментальных результатах, действие предложенного ими механизма осуществляется за детонационной зоной, а детонационная волна лишь обуславливает формирование реакционной среды, из которой синтезируют алмазы.

В настоящее время ни один из механизмов формирования УДА не нашел экспериментального подтверждения. При этом основным аргументом, который может служить противоречием при реализации указанных механизмов, является близость основного диапазона размеров частиц УДА, синтезированного из различных взрывчатых веществ при изменяющихся соотношениях исходных составляющих и величинах зарядов, с отличающимися условиями охлаждения и др. [1—4, 12]. Известно, что для синтеза однородных по размеру наночастиц как металлических, так и неметаллических веществ используют обычно стабилизирующие добавки, предотвращающие коагуляцию и (или) спекание частиц, а также особые конструкции реакторов [51]. В случае синтеза УДА, осуществляемого, как известно, в сильно неравновесных условиях, трудно предположить кристаллизацию близких по размеру единичных частиц предполагаемыми механизмами, а также отсутствие последующего неоднородного укрупнения частиц столь малых размеров в результате спекания. Учитывая время синтеза (несколько десятых микросекунды), трудно объяснить также формирование частиц правильной огранки, что отмечалось нами выше. Такие частицы могут формироваться преимущественно в условиях свободного роста при длительных временах нагрева или же с участием кристаллоориентированных структурных превращений и (или) дефектов типа упаковки и двойников. Важным представляется и факт, отмеченный в [52], заключающийся в том, что расчетные данные, полученные с учетом термодинамических условий синтеза, предполагают больший размер частиц, чем это реализуется практически. На природу такого несоответствия существует несколько точек зрения. Считается, что оно обусловлено действием концентрационного фактора, т. е. уменьшением содержания зародышей алмаза в реакционной зоне [12, 36], либо вызвано существованием критического размера частиц алмаза, при превышении которого проходит их диспергирование [50, 52], либо связано с наличием области размеров частиц углеродной фазы, соответствующей стабильности только алмаза [53].

Раздел II. Далее рассмотрим результаты наших электронно-микроскопических исследований УДА. Основным объектом изучения алмаза первого типа был материал фирмы “Алит” различных партий [54]. Для сравнения были исследованы также единичные образцы материалов, произведенных в Беларуси, России (г. Снежинск), Израиле и Германии, а также образцы различных партий алмаза, полученного из графита при ударноволновой обработке (Россия, г.г. Дзержинск и Черногловка).

Электронно-микроскопические исследования проведены с использованием темнопольной методики, а именно, наблюдение продукта УДА в целом, групп его частиц и единичных наночастиц осуществляли в дифракционном отражении 111 алмаза, всегда присутствующего на кольцевых микроэлектроннограммах (МЭГ) от системы частиц.

Все исследованные порошки УДА были представлены в форме рыхлых хлопьевидных образований, состоящих из агрегатов частиц различной плотности. Структурным элементом (строительной единицей) хлопьев были, в основном, независимые монокристаллические частицы и их сростки, в которых частицы были объединены по плоским поверхностям огранки. Диапазон размеров независимых частиц составлял 1—7 нм, их групп — 20—40 нм. В сростках часто выявляли тонкие границы сопряжения между частицами по морфологически плоским поверхностям. Большая доля частиц, как и их сростков, на электронно-микроскопических изображениях имела профили трех-, четырех-, пяти- и шестиугольников, что в соответствии с данными анализа [55, 56] указывало на нахождение частиц в объемной форме в виде тетраэдров, октаэдров, декаэдров и икосаэдров. Преимущественной составляющей хлопьев были частицы трех- и четырехугольных профилей (рис. 1). В частицах были выявлены микродвойники по плоскостям (111). Последнее установлено при анализе дифракционного контраста на изображениях частиц в форме тетраэдров, поверхности которых огранены плоскостями (111).

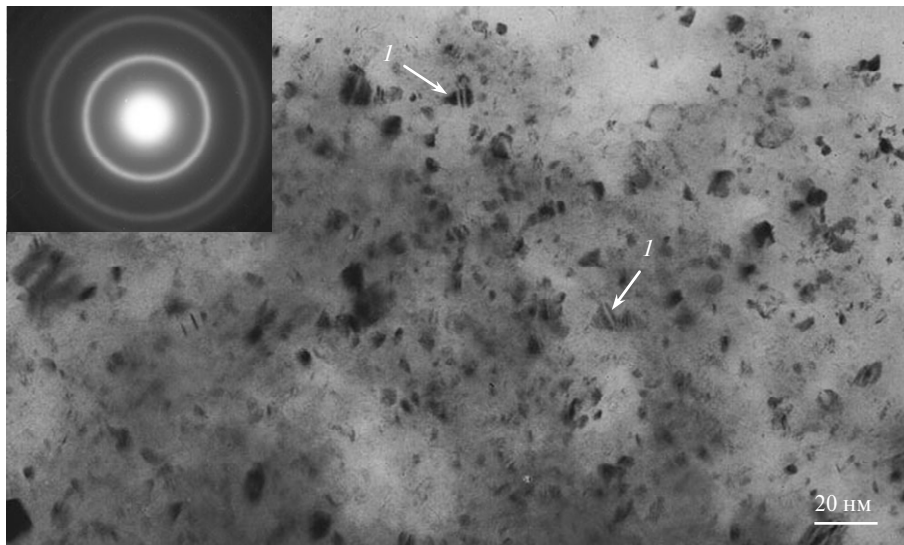
Независимые частицы и их группы в хлопьях распределены в основном хаотически, но имеются и области, в которых содержатся частицы, выстроенные в цепочки различной протяженности. Цепочки могут содержать от нескольких частиц до десятков и более, причем по ходу цепочек встречаются области объединения мелких частиц в более крупные правильной огранки (рис. 2). Встречаются как отдельные хлопья, так и участки в хлопьях, состоящие из групп протяженных цепочек, в том числе и с сильным их формоизменением изгибом, вплоть до формирования субструктуры в виде вихрей (см. рис. 2, б).

Заранее отметим, что наблюдаемые цепочки качественно подобны элементам структуры в форме реек, которые являются типичным элементом субструктуры поликристаллических частиц алмаза, образующегося из графита при ударном сжатии. Это ранее было установлено в [57, 58], а также исследованиями на примере образцов алмаза, синтезированного в России (г.г. Дзержинск, Черногловка) [59] (ср. рис. 2 и 3, а—в).

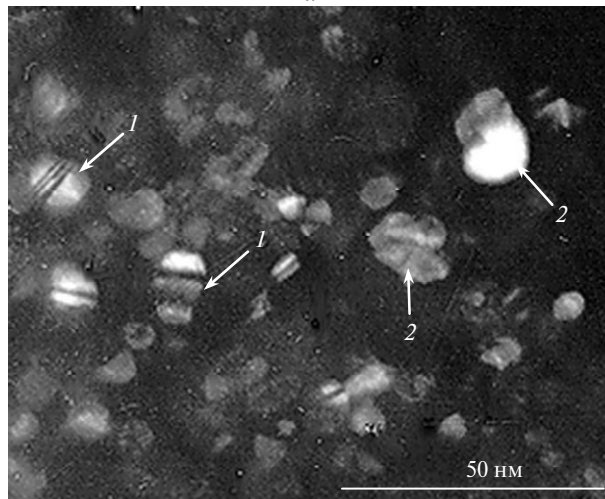
Расположение частиц УДА в форме протяженных цепочек отчетливо проявляется также в его хлопьях, содержащих высокую долю неалмазного углерода. При визуализации такого углерода в темном поле (в отражении 002) хорошо видны выстроенные в цепочки его нанослои, которые находятся по границам наночастиц алмаза (рис. 4).

В хлопьях УДА также встречаются, хотя и редко, монолитные области с микрополосчатой субструктурой (нами это обнаружено только в образцах материалов фирмы “Алит” и полученном в Беларуси). При этом на МЭГ от таких областей на кольце 111_a выявляются отрезки размытых тяжей (рис. 5).

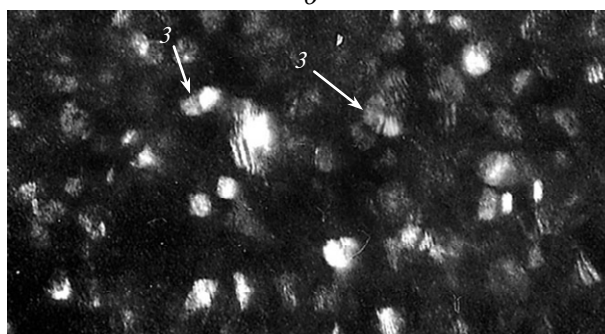
Подобные элементы структуры также являются характерными для поликристаллических частиц алмаза, образующегося из графита. Они представляют собой области с повышенным содержанием лонсдейлита, в котором имеется высокая плотность базисных дефектов упаковки, что и обуславливает их микрополосчатую субструктуру. На МЭГ от таких участков в частицах алмаза, образованного из графита, наблюдаются сплошные тяжи в рядах параллельных направлению [001] (см. рис. 3, д, е).



a

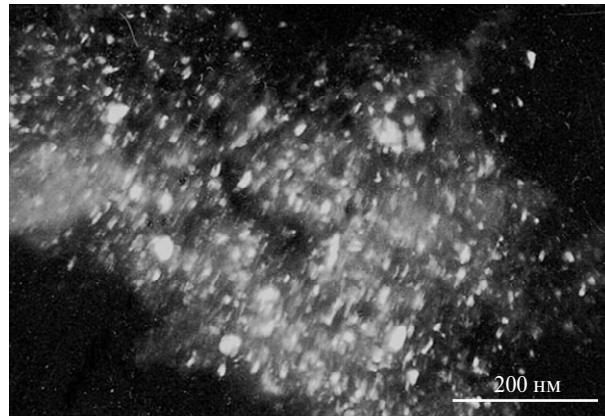


б

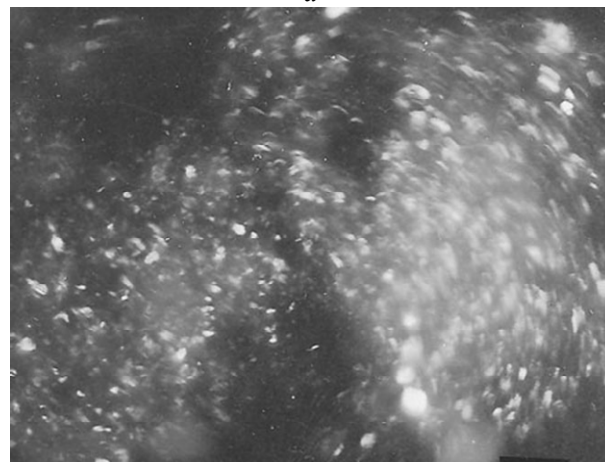


в

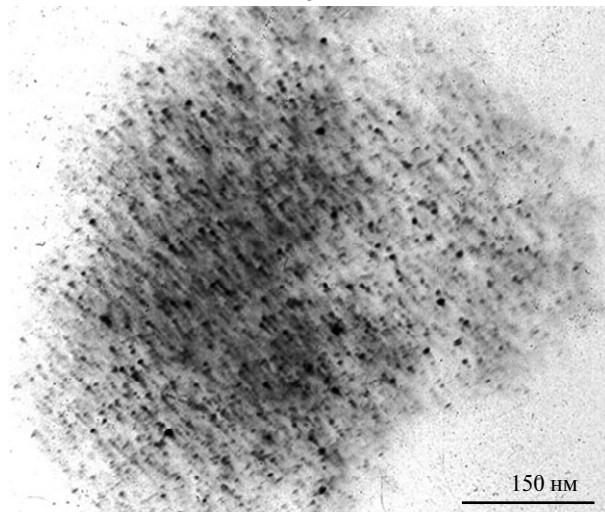
Рис. 1. Типичные электронно-микроскопические изображения частиц в хлопьях УДА (темнопольные во фрагменте кольца 111_a): *a* — общий вид и соответствующая МЭГ; *б, в* — изображения отдельных участков, где хорошо видны профили частиц правильной огранки, sdвойникованные частицы (стрелки 1), сrostки частиц (стрелки 2), в том числе, с тонкими внутренними границами раздела между ними (стрелки 3).



a



б



в

Рис. 2. Различная субструктура хлопьев УДА, иллюстрирующая упорядоченное расположение независимых частиц алмаза (*a*) в форме цепочек (*б, в*) (темнопольное электронно-микроскопическое изображение в 111_a).

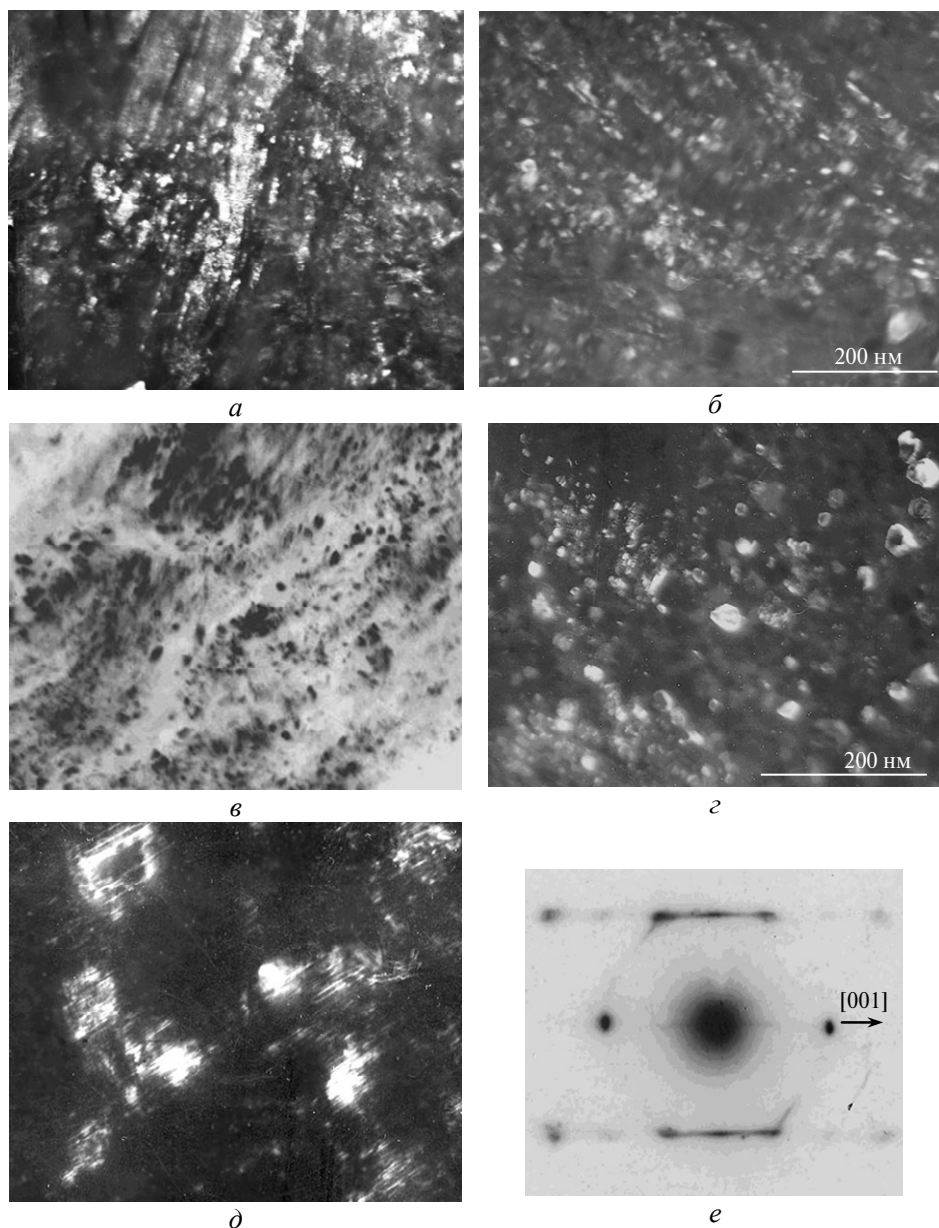


Рис. 3. Типичная субструктура в частицах алмаза, образованного из графита в условиях ударно-волновой обработки: расположение зерен в рейках в двухфазных (алмаз + лонсдейлит) частицах (*a*) и частицах, состоящих только из кубического алмаза (*б*); различные типы формоизменения реек в частицах (*в*) и группы хаотически распределенных зерен правильной огранки в сочетании с локальными участками разрушенной реечной субструктуры (*г*); типичная полосчатая субструктура отдельных областей частиц с высоким содержанием лонсдейлита (*д*) и характерная МЭГ от области с такой субструктурой (*е*).

Микродифракционные исследования образцов УДА фирмы “Алит” и производства Беларуси позволяют заключить, что в некоторых их партиях содержится алмаз двух модификаций — кубической и гексагональной. Это следует из сравнения МЭГ от исходного образца и образцов, обработанных при $p = 7,7$ ГПа в интервале температур 1200—2300 °С. В случае образцов, полученных при $T = 2000$ —2300 °С, когда в отдельных участках проходит

превращение алмаз → графит, для анализа использовали МЭГ только от областей алмаза. Обнаружено, что на МЭГ образцов, отожженных при $T = 1200\text{—}1600\text{ }^\circ\text{C}$, наблюдается изменение широких кольцевых отражений алмаза 111 и 220 по сравнению с изображениями на МЭГ для исходного порошка (рис. 6, *а*, *б*). Причем это осуществляется таким образом, что ширина колец фактически не изменяется, но проходит их разделение на два кольца, представляющие собой области сильной и очень слабой интенсивности (в виде диффузного размытия), которые расположены от центрального рефлекса на различных расстояниях. Более сильные области могут быть отнесены к отражениям алмаза 111 и 220, а слабые — к отражениям лонсдейлита, межплоскостные расстояния которых близки к отражениям 100, 101 и 103. После отжига УДА при температурах $\geq 2000\text{ }^\circ\text{C}$ на МЭГ обычно выявляются только тонкие кольцевые отражения алмаза, что можно объяснить двумя факторами — отсутствием лонсдейлита, который при указанных температурах превращается в алмаз, и укрупнением частиц алмаза (рис. 6).

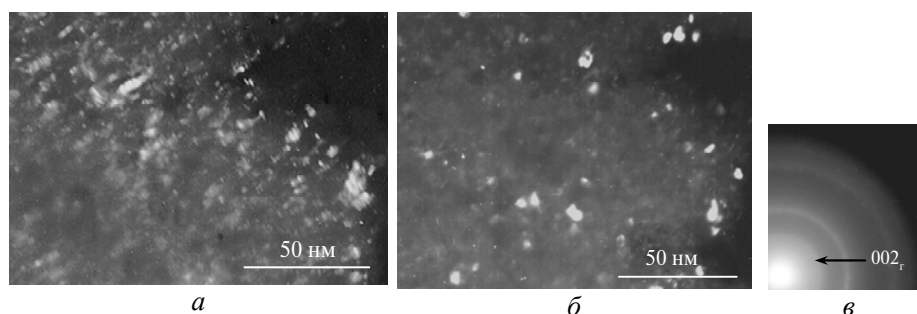


Рис. 4. Распределение неалмазного углерода и алмаза в исходном порошке УДА: темнопольные электронно-микроскопические изображения в рефлексе 002_r (*а*) и 111_a (*б*), МЭГ от изображенной области (*в*).

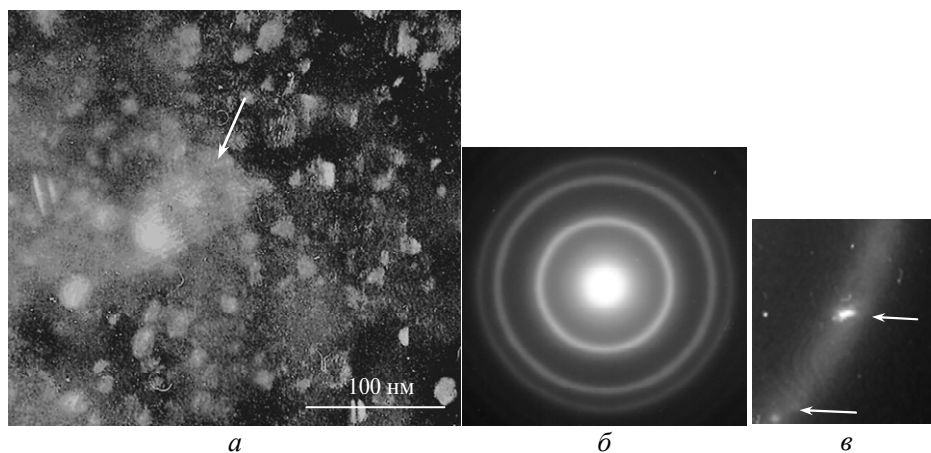


Рис. 5. Монолитная область с микрополосчатым контрастом (указана стрелкой) в окружении хаотически расположенных частиц алмаза, находящихся в хлопьях (*а*, темнопольное электронно-микроскопическое изображение во фрагменте кольца 111_a , содержащего отрезки тяжей) и МЭГ от такой области — общий вид (*б*) и увеличенный фрагмент кольца 111_a , на котором видны отрезки тяжей (*в*).

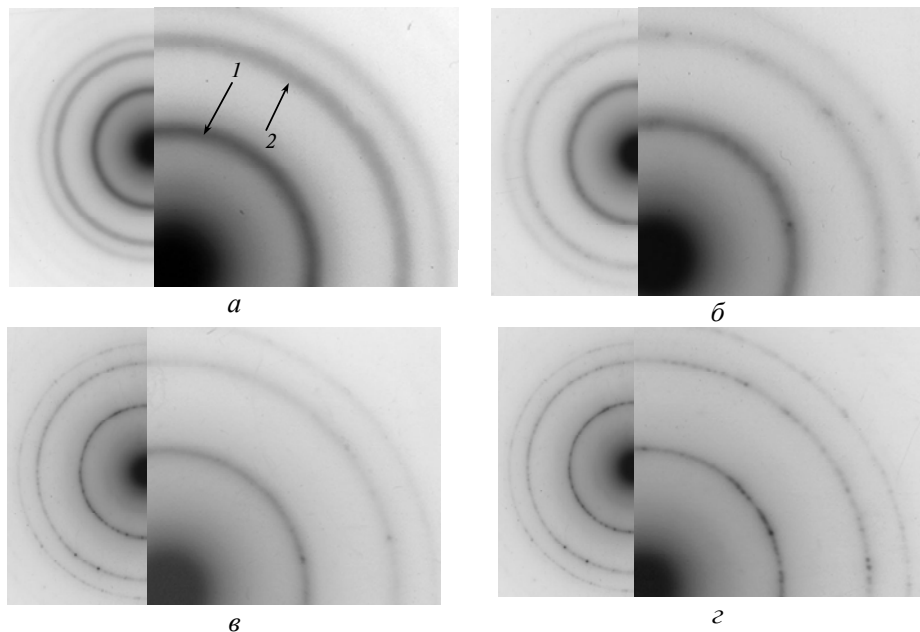


Рис. 6. Эволюция геометрии дебаевских колец 111 и 220 (указаны стрелками 1 и 2) на МЭГ (общий вид и увеличенный фрагмент) от УДА в исходном состоянии (а) и после обработки при $p = 7,7$ ГПа с ростом температуры отжига: 1400—1600 (б), 1800 (в), ≥ 2000 (г) °С.

В отличие от УДА, алмаз, полученный в ударных волнах из графита, составлен частицами пластинчатой формы, что обусловлено ее наследованием из исходной фазы в результате протекания мартенситного фазового перехода [57, 58]. Частицы сильно отличаются степенью сплошности в развитой (плоской) поверхности — от наличия в ней единичных трещин до нахождения в виде хлопьевидных образований, подобных наблюдаемым для УДА. Частицы являются поликристаллическими. Они могут быть как монофазными, т. е. состоять только из кубического или гексагонального алмаза, так и двухфазными. Из-за мартенситного механизма превращения графит \rightarrow алмаз (установлен в [57, 58]) частицы алмаза отличаются особым видом многоуровневой субструктуры. Это проявляется в том, что они состоят из пакетов (областей), разориентированных на углы 120 градусов. Поскольку в процессе синтеза и очистки происходит механическое разрушение частиц, то их основная часть в синтезированном продукте представлена преимущественно одним или двумя пакетами. Пакеты, в свою очередь, содержат элементы структуры в форме тонких параллельных друг другу реек (их называют иногда доменами, пластинами); ширина реек в зависимости от условий синтеза может изменяться от единиц нанометра до 10—20 нм. Рейки фрагментированы по длине; длина фрагментов (зерен) в рейках для частиц алмаза различных партий в среднем не превышает 10—20 нм. Нашими исследованиями установлено, что поликристаллические частицы исследованных образцов алмаза содержат как зерна, собранные в рейки, так и хаотически распределенные, что характерно для основной структурной составляющей УДА. Электронно-микроскопическое изображение типичной субструктуры частиц, выявляемой в исследованных типах алмаза, приведено на рис. 3, а, б. Хаотически распределенные независимые зерна имеют в большинстве случаев правильную огранку, содержатся также сростки с тонкими границами срастания по морфологически плоским поверхностям огранки, в зернах выявляются двойники (рис. 3, в). Диапазон

размеров зерен в поликристаллических частицах алмаза по данным различных авторов изменяется для различных партий материала и составляет примерно 2—20 нм. Имеются также более крупные зерна правильной огранки. Особенностью субструктуры частиц, состоящих из лонсдейлита или содержащих его высокую долю, является наличие областей с микрополосчатой субструктурой, которая, как было уже отмечено, обусловлена высокой концентрацией базисных дефектов упаковки в лонсдейлите. Типичное изображение участка такой субструктуры и МЭГ от него приведены на рис. 3, *д*, *е*. В двухфазных частицах неалмазный углерод, образующийся по реакции обратного превращения, расположен всегда по границам зерен алмаза. При этом выявляется следующая закономерность: чем больше неалмазного углерода в частицах, тем в большей мере они разрыхлены. Частицы, в которых прошло превращение алмаза в графит в значительной степени, имеют вид хлопьев, морфологически подобных хлопьям УДА. Заметим, что остаточный неалмазный углерод, не испытавший перехода в алмаз, находится в частицах только в форме изолированных включений.

Из изложенного видно, что УДА и алмаз, образующийся из графита в условиях ударно-волновой обработки, имеют целый ряд общих особенностей структурного состояния. Это — близкие размеры и кристалломорфология независимых единичных элементов структуры — частиц в первом случае и зерен во втором, их нахождение в форме реек (цепочек), присутствие двойников в таких структурных единицах, частое нахождение их в форме сростков по морфологически плоским поверхностям (в том числе и имеющих правильную огранку), характер распределения углерода, образующегося при обратном переходе алмаза. Представляется, что подобное совпадение характеристик структуры не может быть случайным, а обусловлено развитием одних и тех же механизмов структурных и фазовых превращений, которые реализуются при синтезе рассматриваемых типов алмаза. Нашими исследованиями установлено, что качественно подобными по логике структурных превращений являются и механизмы консолидации частиц и (или) зерен при спекании этих типов алмаза. Эти данные, по нашему мнению, можно рассматривать как важнейшие аргументы в пользу того, что УДА формируется с участием графита как промежуточной фазы.

Рассмотрим возможные причины формирования независимых частиц преимущественно в форме правильных полиэдров в указанных двух типах алмаза, а также нахождения УДА в форме рыхлых агрегатов. Что касается природы правильной огранки частиц УДА, то этот факт может быть объяснен особенностями субструктуры и зеренной структуры алмаза, формирующегося из графита. Как и алмаз, синтезируемый из взрывчатых веществ, получаемый из графита после синтеза находится некоторое время в условиях термодинамической нестабильности, т. е. в обоих случаях неизбежным является его обратное превращение в неалмазный углерод. Как показали наши исследования, на что указывалось ранее, такой углерод обычно образуется по различного рода границам раздела в рейках частиц, а также поверхностям сопряжения реек в пакетах и пакетов между собой. При последующей очистке такого алмаза проходит растворение неалмазного углерода, что способствует фактически выявлению границ, где локализовался такой углерод. Такие границы и обуславливают фрагментацию реек на зерна с морфологически плоскими поверхностями сопряжения (см. рис. 3, *а—в*). Последнее связано с наследованием геометрии межфазных и двойниковых границ, содержащих неалмазный углерод. Известно, что превращение алмаз → неалмазный углерод наиболее

термодинамически выгодно по межфазным и двойниковым границам. Кроме того, более эффективно идет превращение лонсдейлита как менее стабильной фазы. В частицах выявляются также сrostки зерен в пределах реек или же между ними. Они содержат от двух и более зерен с внутренними тонкими границами раздела; образуются также кристаллы правильной огранки (см. рис. 3, *з*), на что указывалось и ранее в ряде работ [57, 59—61]. Сохранение в основной массе сплошности частиц алмаза, образующегося из графита при ударно-волновой обработке, можно объяснить тем фактом, что обратное превращение алмаза проходит только в приповерхностных слоях частиц. Учитывая термодинамические условия получения УДА и, в частности, неизбежного его нахождения в зоне неустойчивости алмазной фазы, степень обратного перехода такого алмаза должна быть более высокой по сравнению с его реализацией при синтезе из графита в условиях ударного нагружения. В частности, это может осуществляться за счет развития такого перехода по всей протяженности имеющихся границ раздела по толщине частиц. Растворение неалмазного углерода в этом случае будет способствовать в значительной степени фрагментации реек на отдельные зерна с частичным или полным разрушением контакта между ними, т. е. фактически к значительной степени разделения реек на отдельные зерна. Этот процесс и обуславливает формирование независимых частиц, а также последующее формирование на их основе рыхлых образований с механическими контактами между частицами и группами частиц с внутренними границами раздела.

Хаотический характер распределения частиц в хлопьевидных образованиях УДА, как и в целом его нахождение только в форме хлопьев, определяется еще и тем, что продукт детонационного синтеза неизбежно проходит стадию турбулентного перемещения при сильно изменяющихся величинах p и T . В таких условиях является закономерным развитие деформации поликристаллических частиц алмаза, образующегося из графита, а также их разрушение. На это указывает наличие в продукте УДА областей с сильным формоизменением за счет изгиба цепочек (реек) частиц (см. рис. 2, *а, б*). Так как частицы алмаза, образующиеся из графита, имеют многоуровневый характер структуры, их пластическая деформация будет протекать также путем сдвига по различного рода внутренним границам сопряжения (между пакетами, рейками, зернами, по межфазным границам). Анализ наиболее часто выявляемых морфологических особенностей субструктуры в поликристаллических частицах алмаза, полученного из графита, подтверждает развитие такой деформации (см. рис. 3, *а, б*): видно что имеет место нарушение параллельности цепочек зерен, сдвиги как фрагментов цепочек, так и зерен в них относительно друг друга, наличие хаотического распределения зерен в отдельных участках цепочек.

Как следует из изложенного, формирование однородных по размеру зерен в поликристаллических частицах алмаза, образующегося из графита, осуществляется в результате сочетания следующих факторов: а) существования исходных частиц графита в виде равнотолщинных пластинок; б) возникновения реечной субструктуры за счет мартенситного превращения частиц графита в алмаз; в) кристаллоориентированного срастания в рейках алмаза кубической и гексагональной модификаций, двойникования в кубической фазе; г) обратного превращения алмаз \rightarrow графит, протекающего преимущественно по границам сопряжения реек, а также по межфазным и двойниковым границам в рейках. Последующая химическая обработка такого алмаза с целью растворения неалмазного углерода и способствует формированию однородной зе-

ренной структуры в частицах. При значительных степенях обратного превращения алмаза, что имеет место в случае его синтеза из продуктов разложения взрывчатых веществ, при удалении неалмазного углерода практически полностью проходит разрушение реечной субструктуры и формирование набора независимых хаотически ориентированных частиц. Только в отдельных хлопьях УДА или микрообъемах в них могут оставаться участки с реечной субструктурой. В то же время их наличие служит одним из непосредственных подтверждений формирования УДА из графита.

Качественно подобными по логике структурных превращений являются и механизмы консолидации зерен и частиц при спекании порошков алмаза, полученного из графита, и порошка УДА, соответственно. Эти данные, по нашему мнению, могут рассматриваться также как один из важнейших аргументов в пользу того, что УДА формируется с участием графита как промежуточной фазы. Проведенные нами исследования по изучению механизмов спекания УДА и алмаза, образованного из графита, при высоких давлении квазигидростатического сжатия и температуре ($p = 7,7$ ГПа, $T = 1600\text{—}2300$ °С) показали, что в обоих случаях они осуществляются по одним и тем же механизмам [59, 62]. Имеет место сборка частиц в плотные агрегаты, а далее их монокристаллизация. При этом проходит формирование новых зерен также в виде декаэдров и икосаэдров, т. е. кристаллов, имеющих оси пятого порядка. Для алмаза известно образование таких кристаллов только при свободном росте из газовой фазы [63]. На образование сростков частиц правильной огранки уже в процессе синтеза УДА было указано в [12—14]. Нами сделано заключение, что появление таких кристаллов в системе перемещающихся под действием внешней нагрузки хаотически ориентированных наночастиц является отражением развития процесса самоорганизации, как это имеет место в системах коллоидных частиц. Основываясь на анализе кристалломорфологии частиц в агрегатах, можно заключить, что этот процесс реализуется в результате отбора выгодных для консолидации частиц вначале в форме агрегатов, а далее их последующей монокристаллизации в результате эпитаксиального срастания (кооперативной коалесценции). Можно предположить, что в этом случае проявляются в какой-то мере коллективные свойства характерные для квантоворазмерных объектов.

Далее укажем на некоторые объективные данные, свидетельствующие, по нашему мнению, в пользу формирования УДА из графита как фазы-предшественника.

1. Прежде всего, в [64] в продуктах синтеза, образующихся при высокотемпературном ударном сжатии ($T \approx 5000$ К, $p = 25$ ГПа) исходного графита, были выявлены различные структурные разновидности алмаза: от алмаза с размерами частиц, составляющих единицы нанометра (он был представлен в виде хлопьев, характерных для УДА) до псевдомонокристалльных гетерофазных частиц, содержащих исходный графит и кубическую и гексагональную модификации алмаза.

2. УДА всегда образуется только в сочетании с неалмазным углеродом. Как было уже отмечено, последний в различных исследованиях называют сажей, аморфным углеродом, сочетанием графита и разупорядоченных его форм, графитоподобным материалом и др. Причем по данным [3, 49] алмазосодержащий продукт синтеза всегда находится в форме рыхлого слоистого осадка, что может быть отражением формирования продукта синтеза в форме плоских образований.

3. В ряде работ отмечали текстурированность порошка УДА [3, 8]. По морфологическим характеристикам его хлопьевидные образования являются плоскими. Это можно объяснить наследованием формы исходного продукта, имеющего вид пластин, что характерно для кристаллов графита. Упорядочение углерода и его кристаллизация в форме графита обычно проходят путем формирования развитой поверхности, ограниченной базисной плоскостью (001), для которой характерна наименьшая величина поверхностной энергии.

4. Как было уже отмечено, в алмазной шихте алмаз и неалмазная составляющая являются не хаотической смесью, а пространственно организованной структурой [8]. Поскольку известно, что после синтеза на стадии нахождения продукта синтеза в условиях термодинамической нестабильности алмаза проходит обратное превращение алмаз \rightarrow графит, то очевидно, что такая структура может быть образована на основе исходных взаимосвязанных элементов структуры, как это характерно для субструктуры алмаза, полученного из графита. Результаты наших исследований подтверждают, что неалмазный углерод в хлопьях УДА, содержащихся в алмазной шихте, расположен по границам частиц и находится в виде упорядоченных по пространственному расположению образований (см. рис. 4). При превращении алмаз \rightarrow неалмазный углерод в таких хлопьях непосредственно в электронном микроскопе последний также образуется на поверхностях огранки независимых частиц.

5. По данным [65] в продуктах экстракции алмазной шихты обнаружены углеродные соединения с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией. Предполагают, что они могли образоваться из графитоподобных или неупорядоченных углеродных структур, которые были промежуточными при превращении продукта детонации в углеродную фазу. В [66] получено прямое подтверждение наличия в алмазной шихте полициклических ароматических сеток как структурной основы графеновых слоев. Отмеченные данные можно также рассматривать как свидетельство в пользу образования неалмазного углерода в форме графита в процессе синтеза УДА.

6. В [67] установлено, что в алмазе, полученном из графита при высокотемпературном ударном сжатии, содержится фактически весь набор примесей характерных для УДА.

7. По данным [68] из чистого тринитротолуола взрывным методом может быть синтезирован неалмазный углерод в форме нанографита со средним размером частиц ~ 18 нм. Согласно [69] такой графит представляет собой особую форму углерода, а именно, по структуре и электронному состоянию он занимает промежуточное положение между полициклическими ароматическими молекулами и объемным графитом. Важным обстоятельством является то, что такой графит имеет более высокую склонность к превращению в алмаз при высоком гидростатическом давлении: при $p = 4,5$ ГПа температура перехода в алмаз снижается на 300 градусов по сравнению с обычным графитом [68]. Весьма интересным представляется и тот факт, что при полном превращении УДА при нагреве при $T \approx 1600$ °С неалмазный углерод образуется в форме нанографита [70].

8. Известно [71], что в алмазе, полученном из графита в ударных волнах, в отличие от алмаза статического синтеза отсутствует растворенный в решетке азот, так называемый парамагнитный. Относительно азота, растворенного в решетке частиц УДА, имеются противоречивые данные, что обусловлено, по-видимому, трудностью его идентификации из-за наличия на поверхностях частиц азотсодержащих функциональных групп. Так, по данным [31, 72] азот в решетке частиц УДА не обнаружен, в то же время авторы [65] делают вы-

вод о присутствии такого азота, однако, по их мнению, из-за особенностей механизма синтеза алмаза он будет находиться в его решетке в состоянии, отличающемся от характерного для алмаза статического синтеза.

9. По данным [31] в спектре ЭПР УДА имеются особенности характерные для алмаза, полученного из графита в динамических условиях.

10. В [2] отмечено, что ИК спектры УДА и алмаза статического синтеза зернистости 1/0 являются идентичными.

Раздел III. Далее попытаемся обсудить возможность формирования графита в условиях детонационного синтеза алмаза с учетом известных представлений о формировании углерода при разложении взрывчатых веществ. Известно [4], что параметры синтеза непосредственно в детонационной волне находятся в пределах $T = 3000\text{—}4000\text{ К}$, $p = 10\text{—}30\text{ ГПа}$, т. е. речь идет о p , T -условиях, в которых углерод (независимо от механизма его формирования из взрывчатых веществ) может находиться в форме кластерных образований. Из данных экспериментальных и теоретических исследований, обсужденных в [73—78], следует, что при формировании кластеров углерода составов от C_2 до C_9 в первую очередь появляются на их основе комплексы углерода в виде линейных цепочек. Затем из цепочек осуществляется возникновение более крупных кластеров — вначале в виде моноциклических колец, при взаимодействии которых могут формироваться совокупности гексагонов [77], представляющих собой фактически элементы плоского графенового слоя. (Отметим, что графен — это двумерный кристалл с толщиной, равной размеру атома, а составляющие его атомы углерода с sp^2 -связями расположены в вершинах шестиугольников, как и в плоскости (0001) графита [79]). Плоские графеновые слои содержат боковые (периферические) оборванные связи и именно эта особенность, согласно представлениям [77, 80], определяет дальнейшую логику превращений в системе таких слоев: будет ли проходить рост таких морфологически плоских слоев или же осуществляться формирование нанотрубок на их основе. В условиях пассивации (или смягчения) оборванных связей (т. е. когда за счет присутствия примесей будут нейтрализоваться боковые связи графеновых слоев) наиболее вероятен предпочтительный рост таких слоев [77]. По [80] роль примесей в стабилизации и росте слоев или же формировании из них нанотрубок определяется их влиянием на состояние π -связи в плоском С-слое. В условиях поляризации атомов углерода графенового слоя под воздействием положительных ионов инертных газов или переходных металлов проходит его сворачивание и образование нанотрубки. Подобное влияние на превращение графеновый слой \rightarrow нанотрубка оказывают также примеси лития и натрия [81]. В связи с изложенным отметим, что в камере детонации при синтезе УДА неизбежно присутствуют разнообразные примеси, находящиеся в газовой фазе [1—4]. Поэтому пассивация оборванных связей графеновых слоев представляется вполне очевидной. Что касается примесных элементов, способствующих формированию нанотрубок на основе таких слоев [80, 81], то их концентрация должна быть очень низкой [1, 2]. К тому же ионов металлов в продуктах детонации исследованиями не обнаружено; имеющиеся данные об ионной электропроводности продуктов детонации основаны на предположении о диссоциации воды [1, 2]. Названные факторы и могут способствовать формированию графеновых слоев и их укрупнению. Отметим также, что по оценке [82] энергия связи С—С в графеновых слоях и нанотрубках малых размеров близка. В связи с этим сделано заключение, что кинетические параметры (такие как наличие примесей и концентрация углеродных кластеров в реакционном пространстве) опреде-

ляют преимущественное образование графеновых слоев или нанотрубок. Это согласуется с представлениями, изложенными в [77, 80].

Учитывая структурное состояние графена (слой имеет атомную толщину), слои, образующиеся в камере взрыва, находятся во взвешенном состоянии в потоке и вследствие этого при контактировании будут легко проходить как их сшивка боковыми поверхностями, так и слипание по развитым базисным поверхностям. Этот процесс является энергетически выгодным, поскольку его реализация будет сопровождаться как уменьшением упругой энергии в системе частиц в результате ориентированного срастания слоев, так и поверхностной энергии из-за укрупнения слоев в развитой поверхности. На первом этапе такие образования по своему масштабу могут быть отнесены к нанографиту (по [69] частицы нанографита имеют размер в базисной плоскости 2—8 нм, а по толщине содержат 3—8 таких слоев). Затем в системе таких наночастиц становится закономерным протекание процесса их укрупнения, который может реализоваться путем ориентированной кооперативной коалесценции частиц, консолидированных по базисным слоям и боковым поверхностям. Представляется закономерным, что конечной стадией эволюции неалмазного углерода в системе (как по морфологии образований, так и его структурному состоянию) является формирование монокристаллов графита как наиболее выгодной упаковки атомов углерода. Подобный механизм укрупнения частиц углерода и его структурное упорядочение, вплоть до формирования монокристалльных образований, рассмотрены в [83]. Известно [84], что наличие таких примесей как кислород, водород, которые присутствуют обычно при синтезе УДА, будет способствовать степени структурного упорядочения углеродных материалов и образованию высокосоввершенного графита. Превращение такого графита в алмаз по мартенситному механизму из-за совершенства структуры будет энергетически более выгодным по сравнению с подобным превращением обычного графита.

В пользу рассмотренной схемы формирования графита на первой стадии структурных превращений в смеси продуктов разложения взрывчатых веществ при синтезе УДА могут свидетельствовать следующие данные. Выделим их в отдельные группы.

I. Экспериментально установлено [45], что УДА образуется за детонационной волной, а и именно через 500 нс после ее прохождения. Эти данные могут свидетельствовать, что в детонационной волне, как первичный продукт, образуется графит, который затем (главным образом за детонационной волной) превращается в алмаз. Это представляется возможным, поскольку на второй стадии детонационного процесса (разлет продуктов взрыва) могут на некоторое время сохраняться p , T -условия близкие к реализуемым при ударном сжатии графита при его превращении в алмаз. К тому же длительность стадии разлета составляет 200—800 мкс [85], а по [1] мартенситное превращение графит → алмаз реализуется в течение десятых долей микросекунды. Это означает, что на этой стадии возможно как развитие продолжающегося укрупнения наночастиц графита, так и их последующее превращение в алмаз. Однако авторы [45], как это уже было отмечено, предполагают, что алмаз УДА за детонационной волной образуется из продуктов, находящихся в жидкоподобном состоянии.

II. Согласно теоретическому рассмотрению [5], в условиях детонации на первом этапе наиболее вероятно образование кластера неалмазного углерода размерами $\sim 100 \text{ \AA}$, затем — образование алмаза проходит из графита. Фактически указанный кластер по размерам соответствует частице нанографита.

Как уже было отмечено выше, нанографит может быть получен из взрывчатых веществ [68] и по структурному состоянию является промежуточным веществом между полициклическими ароматическими молекулами и объемным графитом [69]. Основываясь на этих данных, можно предположить, что он формируется как первичный продукт на стадии эволюции структурных превращений в системе полициклических структур, возникающих на основе плоских кластеров углерода и (или) в целом графеновых слоев. При высоких p и T наиболее естественным является структурное упорядочение такого нанографита и формирование совершенных кристаллов. Следует упомянуть также данные [86], где установлено, что каменноугольный пек, в структуре которого имеются конденсированные ароматические слои углерода, при $p = 8$ ГПа и $T = 1500$ °С превращается в высокоупорядоченный графит, превосходящий по степени совершенства структуру природного графита. Авторы работы предполагают, что графитация проходит в результате самоупорядочения ароматических слоев.

III. Известны экспериментальные данные [1, 2, 87], что в случае использования для синтеза УДА в качестве исходного вещества ароматических соединений имеет место наиболее высокий выход алмаза и при этом на ударной адиабате всегда наблюдается отчетливый излом характерный для графита, претерпевающего фазовый переход в алмаз. Можно предположить, что в этом случае в продуктах разложения ароматических веществ проходит наиболее интенсивно графитообразование с последующим переходом графита в алмаз. Это обусловлено особенностями структуры таких веществ, а именно тем, что элементом их структуры является бензольное кольцо. Такое кольцо представляет собой комплекс атомов углерода в форме плоского шестиугольника с двойными связями между атомами углерода, валентными углами между ними равными 120 градусам. Кольцо обладает осью шестого порядка, т. е. является практически готовой структурной единицей графита. Особенностью является то, что в бензольном кольце имеются боковые связи С—Н. Прочность связи между атомами углерода в кольце по [87] составляет 5000 кДж/моль. В исследованиях [30, 87] сделано заключение, что величина энергии, выделяющаяся при детонации, является недостаточной для разрыва двойной связи С=С в бензольном кольце. Именно это обстоятельство служит в пользу того факта, что продуктом разложения ароматических веществ могут быть бензольные кольца. По оценкам [88] в целом при разложении взрывчатых веществ проходит выделение энергии, соответствующее энергии сопряжения составляющих их молекул, а не разрыву межатомных связей в молекуле, поскольку последний процесс является эндотермическим. По-видимому, дальнейшие превращения в системе бензольных колец могут проходить по предполагаемой вышерассмотренной схеме, характерной для кластеров углерода в форме графеновых слоев. Известно, однако, что в бензольном кольце расстояние между атомами углерода составляет $1,397$ Å, а в графите эта величина равна $1,42$ Å. Таким образом, для получения плоских графеновых слоев необходимо расширение бензольного кольца. Этот процесс может осуществляться двумя механизмами. Первый — путем стыковки плоских колец боковыми поверхностями с разрушением С—Н связей и образованием новых С—С-связей и, соответственно, перераспределением в системе π -связи, поскольку каждое независимое кольцо имеет замкнутую двумерную π -систему. Согласно представлениям [89], такое перераспределение может приводить к увеличению расстояния между всеми атомами углерода в кольце. Подтверждением могут служить известные данные об эволюции структу-

ры в СН-соединениях по мере увеличения в них соотношения С/Н в результате уменьшения количественной доли водорода. Это реализуется, когда при консолидации бензольных колец на первом этапе возникает парафин, затем коронен, овален и, наконец, графит, т. е. уменьшается содержание периферийных атомов углерода и, соответственно, уменьшается доля атомов водорода, вплоть до формирования насыщенных боковых связей, что характерно для графита. Как указано в [90], при таком процессе всегда имеет место последовательное увеличение расстояния между атомами углерода, вплоть до характерного для графита. Второй возможный механизм связан с действием примесей. По данным [91] в случае бензольных колец примеси металлов (в частности, очень эффективным является хром) могут выступать как доноры, отдавая свои электроны на заполнение свободных π -уровней. Это будет способствовать стабилизации плоских образований углерода в виде бензольных колец, с одной стороны, и обуславливать их симметричное расширение и, соответственно, увеличение расстояния между атомами углерода, с другой.

Выше нами был указан ряд предлагаемых различными исследователями механизмов формирования УДА на основе составляющей продуктов разложения взрывчатых веществ в форме циклогексана как фрагмента структуры алмаза. Его появление в продуктах детонации будет возможным на основе структурных единиц в форме бензольных колец как первичного продукта, образующегося при разложении взрывчатых веществ. Перестройка бензольных колец как плоских слоев углерода в циклогексан должна осуществляться путем гофрирования таких слоев и переходом атомов углерода из плоского sp^2 -валентного состояния в тетраэдрическое sp^3 -состояние с увеличением расстояния С—С до 1,544 Å и уменьшением угла связи от 120 до 109,5° как и в случае превращения графита в алмаз. При этом необходимо образование шести новых σ -связей, а исходные связи π -системы, наоборот, должны быть разрушены. Представляется, что энергозатраты на развитие такой структурной перестройки, которая должна осуществляться в каждом плоском (наноразмерном) слое бензольного кольца как кооперативный процесс, будут более значительными по сравнению с энергетически выгодным ростом кристаллов графита в системе его элементов структуры в форме плоских образований атомов углерода.

IV. По заключению авторов [7], убедительным фактором в пользу формирования УДА из неалмазного аморфного углерода служат также данные [92], где показано, что первый излом на зависимости скорости детонации D от начальной плотности ρ_0 взрывчатых веществ типа ТГ (тротил + гексоген) находится на линии гистерезиса характерного для превращения исходного графита в алмаз в ударных волнах. В то же время в [92] делается заключение о диффузионном механизме такого превращения в основном со ссылкой на результаты исследования фазового превращения графит \rightarrow алмаз при высоких давлениях статического и ударного сжатия [93]. Однако при этом отмечается, что начальная стадия такого превращения имеет мартенситный характер. Следует указать, что вывод о диффузионном механизме перехода графит \rightarrow алмаз авторами [93] сделан главным образом на основании идентификации остаточного графита в аморфном состоянии. Этот факт не может служить подтверждением реализации диффузионного механизма превращения, поскольку в таких условиях из-за значительной пластической деформации проходит сильное структурное разупорядочение графита, вплоть до его аморфизации, что и было ранее экспериментально установлено [94]. Формирование мелкозернистого алмаза в условиях статического нагружения графита

та высоким давлением связано с развитием первичной рекристаллизации как следствия релаксации фазового наклепа полиморфной модификации, образующейся деформационным механизмом. Возникновение относительно крупных кристаллов алмаза правильной огранки в условиях высокотемпературного ударного сжатия графита обусловлено последовательным развитием процессов первичной и собирательной рекристаллизации.

V. Анализ известных данных по исследованию электропроводности продуктов детонации взрывчатых веществ также свидетельствует в пользу образования неалмазного углерода как предшественника синтеза УДА. Существующие точки зрения на природу высокой электропроводности продуктов детонации частично обобщены в [95]. По результатам собственных исследований авторы [95] делают заключение, что длительность наиболее высоких значений электропроводности продуктов детонации тротила близка к продолжительности протекания химической реакции. Это позволяет предполагать, что на стадии развития реакции формируются частицы углерода с аномально высокой электропроводностью. При этом на основе модельных представлений об электропроводности системы частиц в работе сделан вывод, что такие частицы имеют анизометричную форму, а высокая электропроводность такой системы в целом обусловлена формированием на основе контактирующих частиц цепочек (или сеток). Изменение электропроводности после завершения химической реакции объяснено изменением структурного состояния образующихся частиц, а именно, формированием на их основе образований шарообразной формы. Нам представляется, что именно факт формирования графеновых слоев, образующихся в качестве первичного продукта синтеза при разложении взрывчатых веществ, позволяет объяснить все известные особенности в изменении электропроводности в камере взрыва и прежде всего, экспериментальные результаты и выводы авторов [95]. Подтверждением могут служить также известные данные об уникальных электрофизических свойствах графеновых слоев.

По данным [96, 97], графен имеет высокую электропроводность, большую, чем углеродные нанотрубки, его называют часто полуметаллом; для него характерна нулевая величина ширины запрещенной зоны. Графен имеют также баллистическим проводником, поскольку электроны по его листу могут двигаться подобно фотонам в вакууме, т. е. не испытывая соударений с атомами решетки кристалла. В некоторых работах отмечено, что электроны в графене ведут себя как частицы с нулевой массой покоя [98]. Известно также [99], что нанографит как упорядоченная ассоциация графеновых слоев имеет величину плотности состояний носителей тока на уровне Ферми, больше чем на порядок превышающую соответствующую плотность для графита. Графен легко адсорбирует газовые примеси, образуя при этом дырки и электроны. Одним из важнейших применений графена является создание на его основе проводящих композитов с полимерной матрицей [100]. Порог перколяции в таких композитах составляет всего $\sim 0,1$ % (по объему) графена, при этом с ростом концентрации электропроводность возрастает. Представляется, что наличие в детонационной зоне графеновых слоев и образующихся на их основе частиц нанографита может обеспечить высокую проводимость, а особенно в условиях их контактирования, т. е. формирования непрерывных перколяционных кластеров. Известные изменения электропроводности в зависимости от природы взрывчатых веществ, величины заряда и выхода углерода в целом могут быть объяснены количественной долей образующегося в форме графена углерода. Постепенное уменьшение электропроводности, по-

видимому, на первом этапе связано с образованием частиц нанографита и кристаллов графита, а ее спад — с появлением алмазной фазы.

В связи с обсуждаемым вопросом формирования графита из продуктов разложения взрывчатых веществ важными представляются также результаты следующих исследований. В [101] экспериментально установлено, что при синтезе УДА имеют место две стадии возрастания электропроводности продуктов детонации. Первая (быстрая) с характерным временем примерно 0,1 мкс, что может соответствовать стадии развития химических реакций, и вторая (медленная) со временем протекания 0,5—1,0 мкс. Авторы предполагают, что вторая стадия имеет термическую природу в результате выделения тепла при росте углеродных частиц. По-видимому, установленные особенности могут быть также обусловлены структурными превращениями в системе графеновых слоев.

Из представленного рассмотрения следует, что протекание процесса формирования конденсированного углеродного вещества из продуктов разложения взрывчатых веществ по двум возможным схемам — конденсации из кластеров, формирующихся в углеродном паре, и непосредственно из углеродных фрагментов как элементов разрушения взрывчатых веществ, имеют качественно подобный характер. Исходным элементом структуры для синтеза углеродного материала в обоих случаях является плоский слой, сформированный из шестиугольных группировок С-атомов в sp^2 -состоянии. Последовательная консолидация таких слоев в двух ортогональных направлениях приводит на первом этапе к формированию частиц нанографита, а затем и кристаллов графита как наиболее термодинамически выгодной упаковки атомов углерода. Такое развитие процесса соответствует логике развития фазовых превращений в сильно неравновесных условиях, т. е. согласно правилу Оствальда путем ступенчатых переходов. Образование неалмазного углерода в области стабильности алмаза при детонационном синтезе является отражением реализации такого превращения. Это становится возможным, по-видимому, прежде всего из-за снижения энергии активации всей последовательности элементарных процессов превращений в продуктах разложения взрывчатых веществ, вплоть до формирования высокосовершенного графита. Кристаллизацию продуктов разложения взрывчатых веществ с образованием алмаза в целом можно рассматривать как многоэтапный процесс, протекающий последовательно через ряд структурных состояний углерода, что обуславливает постепенное (а не скачкообразное) уменьшение термодинамического потенциала превращения. Учитывая кристаллическое совершенство графита, можно утверждать, что энергия активации его мартенситного превращения в алмаз также должна быть ниже по сравнению с обычным графитом.

Изложенные выше данные (результаты собственных электронно-микроскопических исследований структурного состояния УДА и алмаза, образованного из графита при ударном нагружении, а также обсуждение возможных механизмов структурообразования углерода в продуктах разложения взрывчатых веществ) могут быть основанием для заключения, что при синтезе УДА на первом этапе реализуются термодинамически выгодные условия для формирования в продуктах разложения взрывчатых веществ графеновых слоев и последующей их консолидации с образованием монокристалльных частиц графита. Превращение последнего в алмаз будет осуществляться по мартенситному механизму. Представляется, что выявленные нами общие микроструктурные особенности УДА и алмаза, образующегося из графита,

которые являются носителями информации о процессах формирования алмаза двух указанных разновидностей, могут рассматриваться как веское подтверждение реализации такого механизма перехода.

1. Даниленко В. В. Синтез и спекание алмаза взрывом. — М.: Энергоатом, 2003. — 271 с.
2. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. — С.-Петербург: Изд-во СПб ПУ, 2003. — 344 с.
3. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза // Успехи химии. — 2001. — **70**, № 7. — С. 687—708.
4. Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение // Там же. — 2007. — **76**, № 4. — С. 375—397.
5. Van Thiel M., Ree F. H. Properties of carbon clusters in TNT detonation products: graphite—diamond transition // J. Appl. Phys. — 1987. — **62**, N5. — P. 1761—1768.
6. Бабушкин В. В., Лямкин А. И., Ставер А. М. Особенности получения ультрадисперсного материала на основе углерода из взрывчатых веществ // V Всесоюз. совещ. по детонации: Сб. докл., Красноярск, 5—12 авг. 1991 г. — Черногловка: ИХФЧ АН СССР, МП “Интех”, 1991. — Т. 1. — С. 81—83.
7. Бабушкин А. Ю., Лямкин А. И. Об образовании алмаза при детонационном синтезе // Вестн. КрасГУ. Серия: Физико-математические науки. — 2003. — № 4. — С. 89—96.
8. Барабошкин К. С., Губаревич Т. М., Комаров В. Ф. Особенности текстуры порошков конденсированного алмазосодержащего углерода // Коллоидный журнал. — 1992. — **54**, № 6. — С. 9—12.
9. Сакович В. Г., Губаревич В. Д., Бадаев Ф. З. и др. Агрегация алмазов, полученных из взрывчатых веществ // Докл. АН СССР. — 1990. — **310**, № 2. — С. 402—404.
10. Кулакова Т. М. Модифицирование детонационного наноалмаза: влияние на физико-химические свойства // Российский химический журнал. — 2004. — **48**, № 5. — С. 97—106.
11. Shenderova O. A., Zhirnov V. V., Brenner D. W. Carbon nanostructures // Critical Rev. Solid State Mater. Sci. — 2002. — **27**, N 3/4. — P. 227—356.
12. Коломийчук В. И., Мальков И. Ю. Исследование синтеза ультрадисперсной алмазной фазы в условиях детонации смесевых составов // Физика горения и взрыва. — 1993. — **29**, № 1. — С. 120—128.
13. Выскубенко Б. А., Даниленко В. В., Лин Э. Э. и др. Влияние масштабных факторов на размеры и выход алмазов при детонационном синтезе // Там же. — 1992. — **28**, № 2. — С. 108—109.
14. Мальков И. Ю., Филатов Л. И., Титов В. М. и др. Образование алмаза из жидкой фазы углерода // Там же. — 1993. — **29**, № 4. — С. 131—134.
15. Тапраева Ф. М., Пушкина А. Н., Кулакова И. И. и др. Функциональный покров поверхности алмаза в разных условиях модифицирования газами // Журнал физической химии. — 1990. — **64**, № 9. — С. 2445—2451.
16. Романюк А. В., Новиков Н. В., Богатырева Г. П. и др. Строение функционального и адсорбционного покрова мелкодисперсных синтетических алмазов // Сверхтв. материалы. — 2005. — № 5. — С. 32—37.
17. Мальков И. Ю., Титов В. М., Кузнецов В. Л., Чувиллин А. Л. Образование частиц углерода луковичной структуры из ультрадисперсного алмаза // Физика горения и взрыва. — 1994. — **30**, № 1. — С. 130—132.
18. Михайлик А. А., Бридсон Р. М. Д., Батчелдер Д. Н. и др. Углеродные луковички, получение и водородсорбционные свойства // VIII Intern. Conf. “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials”, Sudak, Ukraine, 14—20 Sept., 2003, IHSE. — Kiev, 2003. — P. 460—461.
19. Верещагин А. Л., Сакович Г. В., Брыляков П. М. и др. Строение алмазоподобной фазы углерода детонационного синтеза // Докл. АН СССР. — 1990. — **314**, № 4. — С. 866—867.
20. Долматов В. Ю., Суцев В. Г., Фуджимура Т., Веретенникова М. В. Природа кластерных наноалмазов детонационного синтеза и физико-химические аспекты технологии их азотнокислотной очистки // Сверхтв. материалы. — 2004. — № 1. — С. 23—29.
21. Алексенский А. Е., Байдакова М. В., Вуль А. Я., Сиклицкий В. И. Структура алмазного нанокластера // Физика твердого тела. — 1999. — **41**, № 4. — С. 740—743.
22. Маевский В. М., Моздор Е. В., Падалко В. И. ЭПР субмикро- и наноразмерных синтетических алмазов // Сверхтв. материалы. — 2002. — № 6. — С. 43—50.

23. Долматов В. Ю. К вопросу о строении детонационного наноалмаза // Там же. — 2005. — № 1. — С. 28—32.
24. Daulton T. L. Nanodiamonds in the cosmos // Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond: Proc. of NATO Advanced Research Workshop, 7—10 June, 2004, St.-Petersburg, Russia. — The Netherlands: Springer, 2005. — Vol. 192. — P. 49—62. — (NATO Sci. Ser. 11. Mathematics, Physics and Chemistry).
25. Олейник Г. С., Быков А. И., Тимофеева И. И. и др. Влияние обработки в среде водорода на структурное состояние в системе наноразмерных частиц алмаза // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. — 2003. — 3, № 1. — С. 1001—1015.
26. Дементьев А. П., Маслаков К. И. Химическое состояние атомов углерода на поверхности наноалмазных частиц // Физика твердого тела. — 2004. — 46, № 4. — С. 662—664.
27. Кулакова Т. М. Химия поверхности наноалмазов // Там же. — 2004. — 46, № 4. — С. 621—628.
28. Ножкина А. В., Колчманов Н. А., Карданов А. А., Детков П. Я. Физико-химические свойства алмазов динамического синтеза // Сверхтв. материалы. — 2000. — № 1. — С. 78—84.
29. Верещагин А. Л., Юрьев Г. С. Структура детонационных алмазов // Неорган. материалы. — 2003. — 39, № 3. — С. 312—318.
30. Титов В. М., Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю. Исследование процесса синтеза ультрадисперсного алмаза в детонационных волнах // Физика горения и взрыва. — 1989. — 25, № 3. — С. 117—126.
31. Верещагин А. Л., Комаров В. Ф., Мاستихин В. М. и др. Исследование свойств алмазной фазы детонационного синтеза // V Всесоюз. совещ. по детонации: Сб. докл., Красноярск, 5—12 авг. 1991 г. — Черногоровка: ИХФЧ АН СССР, МП “Интех”, 1991. — Т. 1. — С. 99—105.
32. Богатырева Г. П., Волошин М. Н. Характеристика и некоторые свойства алмазных порошков, получаемых с использованием технологии взрыва // Сверхтв. материалы. — 1998. — № 4. — С. 82—87.
33. Созин Ю. И. Взаимная ориентация и субструктура алмаза и лонсдейлита в алмазах, содержащих лонсдейлит // Там же. — 1983. — № 5. — С. 3—8.
34. Сохор М. И., Футергендлер С. И. Рентгенографическое исследование образований кубического алмаза—лонсдейлит // Кристаллография. — 1974. — № 4. — С. 759—762.
35. Сохор М. И., Полпанов Ю. А., Еременко Г. К. Находка гексагональной полиморфной модификации алмаза (лонсдейлита) в россыпях // Докл. АН СССР. — 1973. — 209, № 4. — С. 933—937.
36. Бреусов О. Н. К вопросу о механизме динамического синтеза алмаза из органических веществ // Химическая физика. — 2002. — 21, № 11. — С. 110—115.
37. Анисичкин В. Ф. О механизме выделения углерода при детонационном разложении веществ // Физика горения и взрыва. — 1994. — 30, № 5. — С. 100—106.
38. Frenklach M., Kematick R., Huang D. et al. Homogeneous nucleation of diamond powder in the gas phase // J. Appl. Phys. — 1989. — 66. — P. 395—399.
39. Саввакин Г. И. Формирование структуры порошков алмаза при заданном неравновесном состоянии электронной подсистемы // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. — 1991. — 36, № 2. — С. 141—146.
40. Бацанов С. С. Особенности твердофазных превращений, инициированных ударными волнами // Успехи химии. — 2006. — 75, № 7. — С. 673—686.
41. Лин Э. Э. О кластерном механизме синтеза алмазов из различных твердых форм углерода // Физика твердого тела. — 2000. — 42, № 10. — С. 1893—1898.
42. Tolochko V. P., Titov V. M., Chernyshev A. P. Physicochemical model of formation of diamond particles at shock-wave impact on adamantine // NanoCarbon and NanoDiamond'2006: Joint Intern. Conf., St.-Petersburg, Russia, September, 2006: Abstract. — P. 90.
43. Брегадзе А. Ю., Гусева М. Б., Бабаев В. Г., Хвостов В. В. Ультрадисперсный алмаз и пленки на его основе // 1-я Междунар. конф. “Углерод: Фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”, Москва, 17—19 окт. 2002 г.: Тез. докл. — М.: Ратмир-Вест., 2002. — С. 59.
44. Даниленко В. В. Особенности конденсации углерода в детонационной волне и оптимального синтеза наноалмазов // Сверхтв. материалы. — 2006. — № 5. — С. 9—24.

45. Толочко Б. П., Титов В. М., Чернышев А. П. и др. Физико-химическая модель детонационного синтеза алмазов. — Новосибирск: ИЯФ, 2005. — 14 с. — (Препр. / РАН (Сибирское отд-е). Ин-т ядерной физики им. Г. И. Будкера; 2005—48).
46. Казакова И. В., Анисичкин В. Ф., Гарган Г. Моделирование столкновения двумерных кластеров // Химическая физика. — 1993. — **12**, № 3. — С. 35—44.
47. Анисичкин В. Ф. Явление резонансной твердофазной коалесценции малых частиц алмаза в продуктах взрыва // Там же. — 1993. — **12**, № 5. — С. 605—608.
48. Анисичкин В. Ф. Влияние температуры на процесс роста ультрадисперсных алмазов во фронте // Там же. — 1995. — **14**, № 1. — С. 109—112.
49. Сакович Г. В., Комаров В. Ф., Петров Е. А. Синтез, свойства, применение и производство наноразмерных синтетических алмазов. Часть 1. Синтез и свойства // Сверхтв. материалы. — 2002. — № 3. — С. 3—18.
50. Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю. Термодинамическая устойчивость ультрадисперсной алмазной фазы // Физика горения и взрыва. — 1988. — **24**, № 5. — С. 135—137.
51. Третьяков Ю. Д., Лукашин А. В., Елисеев А. А. Синтез функциональных нанокмпозигов на основе твердофазных реакторов // Успехи химии. — 2004. — **73**, № 9. — С. 974—998.
52. Ершов А. П., Куперитох А. Л. Образование фрактальных структур при взрыве // Письма в журнал технической физики. — 1990. — **16**, № 3. — С. 42—46.
53. Gamarik M. Y. Energetical preference of diamond nanoparticles // Phys. Rev. B. — 1996. — **54**. — P. 2150—2156.
54. Новиков Н. В., Богатырева Г. П., Волошин М. Н. Детонационные алмазы в Украине // ФТТ. — 2004. — **46**, № 4. — С. 585—590.
55. Ненійко С. А. Физические свойства малых металлических частиц. — Київ: Наук. думка, 1985. — 245 с.
56. Montejano-Carrizales J. M., Rodriguez-Lopez J. L., Gutierrez-Wing C. et al. Crystallography and shape of nanoparticles and clusters // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. — 2004. — **2**. — P. 237—282.
57. Trueb L.F. An electron-microscope study of shock-synthesized diamond // J. Appl. Phys. — 1968. — **39**, N 10. — P. 4707—4716.
58. 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: Наук. думка, 2005. — 192 с.
59. Олейник Г. С., Котко А. В. Особенности формирования зеренной структуры в компактном материале на основе исходных порошков алмаза динамического синтеза // Электронная микроскопия и прочность материалов: Тр. ИПМ им. И. Н. Францевича НАН Украины. Серия. Физическое материаловедение, структура и свойства материалов. — Киев, 2006. — Вып. 13. — С. 160—170.
60. Тацій В. Ф., Ананьин А. В., Бреусов О. Н. и др. Сравнительные исследования свойств детонационных алмазов, синтезированных из сажи и графита // V Всесоюз. совещ. по детонации: Сб. докл., Красноярск, 5—12 авг. 1991 г. — Черногловка: ИХФЧ АН СССР, МП “Интех”, 1991. — Т. 2. — С. 306—310.
61. Трефилов В. И., Саввакин Г. И., Скороход В. В. и др. Особенности структуры ультрадисперсных алмазов, полученных высокотемпературным синтезом в условиях взрыва // Докл. АН СССР. — 1978. — **239**, № 4. — С. 838—841.
62. Олейник Г. С., Шульженко А. А., Бочечка А. А. и др. Влияние дисперсности исходных порошков алмаза на особенности формирования микроструктуры материалов на их основе // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. — Киев: ИСМ НАН Украины, 2005. — Вып. 8. — С. 205—215.
63. Matsumoto S., Matsui Y. Electron microscopic observation of diamond particles grown from the vapour phase // J. Mater. Sci. — 1983. — **18**. — P. 1785—1793.
64. Курдюмов А. В., Островская Н. Ф., Саввакин Г. И., Трефилов В. И. Особенности кристаллической структуры алмаза, образованного при высокотемпературном ударном сжатии // Сверхтв. материалы. — 1981. — № 3. — С. 19—22.
65. Долматов В. Ю., Фуджимура Т. Наноалмазы // Там же. — 2001. — № 6. — С. 34—41.
66. Губаревич Т. М., Кулагина Ю. В., Полева Л. И. и др. Меллитовая кислота из конденсированного алмазодержащего углерода детонационной природы // Журнал прикладной химии. — 1993. — **66**, № 8. — С. 1882—1885.

67. Ададуров Г. А., Балыев А. В., Бреусов О. Н. и др. Некоторые свойства алмаза, полученного взрывным методом // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1977. — **13**, № 4. — С. 649—653.
68. Wen Chao, Sun De-Yu, Li Xun et al. Синтез нанографита взрывным методом и его применение для синтеза алмаза при высоких давлениях и температурах // *Wali Xuebao = Acta Phys. Sin.* — 2004. — **53**, № 4. — С. 1260—1264. (кит.).
69. Зиятдинов А. М. Строение и свойства нанографитов и их соединений // Российский химический журнал. — 2004. — **48**, № 5. — С. 5—11.
70. Andersson O. E., Prasad B. L. V., Sato H. et al. Structure and electronics properties of graphite nanoparticles // *Phys. Rev. B.* — 1998. — **58**. — P. 16387—16395.
71. Белянкина А. В., Начальная Т. А., Созин Ю. И. Рентгенографические данные и спектры ЭПР взрывных алмазов // Синтез алмазов. — 1975. — Вып. 5. — С. 5—7.
72. Богатырева Г. П., Созин Ю. И., Олейник Н. А. Структура, субструктура, фазовый состав ультрадисперсных алмазов АДС и УДА // *Сверхтв. материалы.* — 1998. — № 4. — С. 5—10.
73. Александров А. Л., Беданов В. М., Миронов Ю. Н., Швейгерт В. А. Кинетика изомеризации углеродных кластеров // *Журнал структурной химии.* — 1996. — **74**, № 4. — С. 652—671.
74. Von Helden G., Hsu M. T., Gotts N. G., Bowers M. T. Carbon cluster cations with up to 84 atoms: structures, formation mechanisms and reactivity // *J. Phys. Chem.* — 1993. — **97**, N 31. — P. 8182—8192.
75. Суздаев И. П., Суздаев П. И. Дисперсность наноструктур и критические размеры нанокластеров // *Успехи химии.* — 2006. — **75**, № 8. — С. 715—730.
76. Creasy W. R. Some model calculations of carbon cluster growth kinetics // *J. Chem. Phys.* — 1990. — **92**, N 12. — P. 7223.
77. Роткин В. В., Сурис Р. А. Энергетика углеродных кластеров с пассивированными связями // *Физика твердого тела.* — 1999. — **41**, № 5. — С. 809—812.
78. Алексеев Н. И., Дюжев Г. А. Статистическая модель образования фуллеренов на основе квантомеханических расчетов. 1. Наиболее вероятные предшественники фуллеренов // *Журнал технической физики.* — 2001. — **71**, № 5. — С. 67—70.
79. Novoselov K. S., Jiang D., Schedin F. et al. Two-dimensional atomic crystals // *Proc. of the National Academy of Science of the USA.* — 2005. — **102**. — P. 10451—10459.
80. Красинькова М. В., Паугурт А. П. О механизме образования фуллеренов и углеродных нанотрубок // *Письма в ЖТФ.* — 2005. — **31**, № 8. — С. 6—11.
81. Алексеев Н. И., Половцев С. В., Чарыков Н. А. О механизме образования углеродных нанотрубок в электрохимических процессах // *Журнал технической физики.* — 2006. — **76**, № 3. — С. 57—63.
82. Козырев С. В., Лецев Д. В., Шаклеина И. В. Об энергетической стабильности нанокластеров углерода // *Физика твердого тела.* — 2001. — **43**, № 5. — С. 926—929.
83. Беленков Е. А. Формирование структуры графита в мелкокристаллическом углероде // *Неорганические материалы.* — 2001. — **37**, № 9. — С. 1094—1101.
84. Шулепов С. В. Физика углеграфитовых материалов. — М.: Металлургия, 1990. — 361 с.
85. Мазанов В. А. Макрокинетика сохранения конденсированного углерода и детонационного наноалмаза в герметичной взрывной камере // *Физика твердого тела.* — 2004. — **46**, № 4. — С. 614—622.
86. Воронов О. А., Хлыбов Е. П., Яковлев Е. И. и др. Особенности кристаллизации каменноугольного пека при высоком давлении // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы.* — 1982. — **18**, № 8. — С. 1296—1299.
87. Анисичкин В. Ф. Об особенностях ударно-волнового разложения и синтеза алмаза из ароматических соединений // V Всесоюз. совещ. по детонации: Сб. докл., Красноярск, 5—12 авг. 1991 г. — Черноголовка: ИХФЧ АН СССР, МП “Интех”, 1991. — Т. 1. — С. 20—23.
88. Миронов Е. В., Петров Е. А., Корец А. Я. От анализа структуры ультрадисперсного алмаза к вопросу о кинетике его формирования // *Физика горения и взрыва.* — 2004. — **40**, № 4 — С. 112—116.
89. Неретин И. С., Словохотов Ю. Л. Кристаллохимия фуллеренов // *Успехи химии.* — 2004. — **73**, № 5. — С. 492—525.
90. Шпольский Э. В. Линейные спектры флуоресценции органических соединений и их применения // *Успехи физических наук.* — 1960. — **71**, № 2. — С. 216—242.

91. *Вилков Л. В.* Структурная химия производных углерода // Соросовский образовательный журнал. — 1997. — № 4. — С. 27—32.
92. *Пятернев С. В., Першин С. В., Дремин А. Н.* Зависимость давления ударно-инициированного превращения графит—алмаз от начальной плотности графита и линии гистерезиса данного превращения // Физика горения и взрыва. — 1986. — **22**, № 6. — С. 125—130.
93. *Аксененков В. В., Бланк В. Д., Боровиков Н. Ф. и др.* Получение монокристаллов алмаза в пластически деформируемом графите // Докл. РАН. — 1994. — **338**, № 4. — С. 472—476.
94. *Гончаров А. Ф.* Наблюдение аморфной фазы углерода при давлении выше 23 ГПа // Письма в ЖЭТФ. — 1990. — **51**, № 7. — С. 368—370.
95. *Гилев С. Д., Трубочев А. М.* Высокая электропроводность продуктов детонации тротила // Журнал технической физики. — 2001. — **71**, № 9. — С. 123—127.
96. *Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V. et al.* Electric field effect in atomically thin carbon films // Science. — 2004. — **306**. — P. 666—673.
97. *Zhang Y., Small J. P., Pontius W. V., Kim P.* Fabrication and electric-field-dependent transport measurements of mesoscopic graphite devices // Appl. Phys. Lett. — 2005. — **86**. — P. 073104.
98. *Novoselov K. S., Geim A. K., Morozov S. V. et al.* Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene // Nature. — 2005. — **438**. — P. 197—202.
99. *Зиятдинов А. М.* Нанографены и нанографиты: синтез, строение и электронные свойства // Вестн. ДВО РАН. — 2006. — № 5. — С. 57—64.
100. *Stankovich S., Didin K. A., Dommett G. H. B. et al.* Graphene-based composite materials // Nature. — 2006. — **442**, N 7100. — P. 282—286.
101. *Горшков М. М., Гребенкин К. Ф., Жеребцов А. Л. и др.* Кинетика электропроводности продуктов детонации ТАБТ как индикатор процесса роста наночастиц углерода // Физика горения и взрыва. — 2007. — **43**, № 1. — С. 92—98.

Ин-т проблем материаловедения
им. И. Н. Францевича НАН Украины
Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 08.11.07