

УДК 541.16

А. М. Налетов, канд. техн. наук; А. В. Ножкина, д-р техн. наук

ОАО «Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента»
(ВНИИАЛМАЗ), г. Москва, Россия

ЛОНСДЕЙЛИТ В НАНОАЛМАЗАХ

Результаты исследований наличия лонсдейлита в наноалмазах, природных и синтетических алмазах и его влияние на свойства алмаза.

Ключевые слова: алмаз, лонсдейлит, структура, свойства.

Лонсдейлит в незначительных количествах почти всегда присутствует в любых алмазах в виде дефектов упаковки, кристаллическая структура которых соответствует гексагональной решетке.

В алмазе практически всегда присутствуют плоские ростовые дефекты упаковки, тетраэды дефектов упаковки, дислокационные петли со структурой дефектов упаковки внутри петли. Более того, просто расщепление полных дислокаций в алмазе на частичные, также вызывает образование между ними структур дефектов упаковки на атомарном уровне.

В таком виде лонсдейлит не наблюдается в отдельных рентгеновских дифракционных максимумах, а проявляется только в искажении дифракций от решетки алмаза, или вызывает эффекты аномального рассеяния, что особенно часто наблюдается на электроннограммах алмазов [1].

Однако в ряде импактных алмазов лонсдейлит проявляется самостоятельными дифракционными максимумами, что и послужило основой его открытия и идентификации как одной из полиморфных фаз углерода – гексагонального алмаза. Интенсивность дифракционных максимумов надежно рассчитана [2].

Результаты расчетов интенсивностей некоторых из рентгеновских рефлексов трех углеродных фаз приведены в таблице №1.

Таблица 1. Некоторые дифракционные параметры углеродных политипов

| Parametres | | Diamond | | Lonsdaleite | | | Graphite | | |
|---|-----------------|---------|--------|-------------|------|------------------|-------------|-------|-------|
| Density, g/sm ³ | | 3,515 | | 3,51 | | | 2,265 | | |
| Cell volume, Å ³ | | 45,4 | | 22,7 | | | 35,2 | | |
| Peak indexes, hkl | | 111 | 400 | 100 | 002 | 101 | 002 | 100 | 101 |
| The interplane Distances, Å | | 2,059 | 0,892 | 2,184 | 2,05 | 1,93 | 3,355 | 2,13 | 2,031 |
| Designations in formulas | | - | - | I_L^{100} | | $I_L^{101}=2I_L$ | I_g^{002} | - | - |
| R_i^{hkl} | Relative units. | 39,8 | 4,5 | 18,8 | 10 | 9,7 | 79,2 | 2,8 | 14,35 |
| | % | 100 | 11,3 | 47,2 | 25,1 | 24,4 | 199 | 7,03 | 36,05 |
| Diffraction angles for Cu-radiation, 2θ | | 43,94 | 119,14 | 41,4 | 43,2 | 47,0 | 26,56 | 42,38 | 44,58 |

На основе этих данных позднее была разработана методика количественного рентгеновского анализа системы алмаз-лонсдейлит-графит [3].

Как видно из рис. 1, непосредственно измерить интенсивность можно только на рефлексе (002) графита. Все другие рефлексы перекрывают друг друга, как показано на рис. 2.

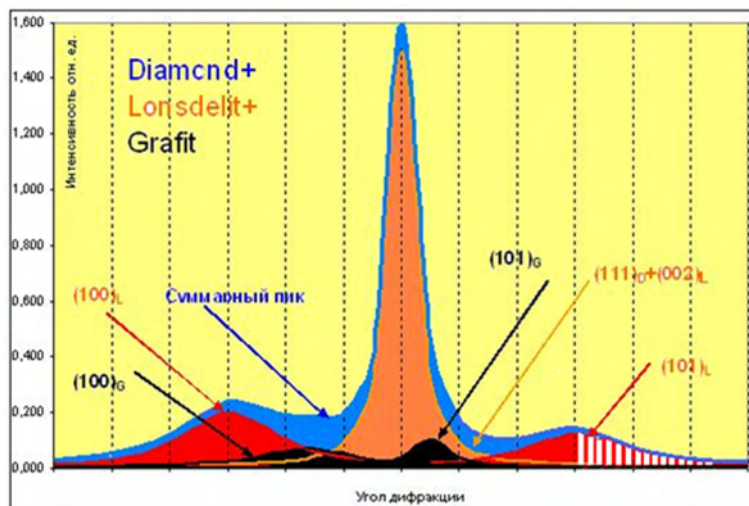


Рис.1. Схема дифракции в системе алмаз-лонсдейлит-графит

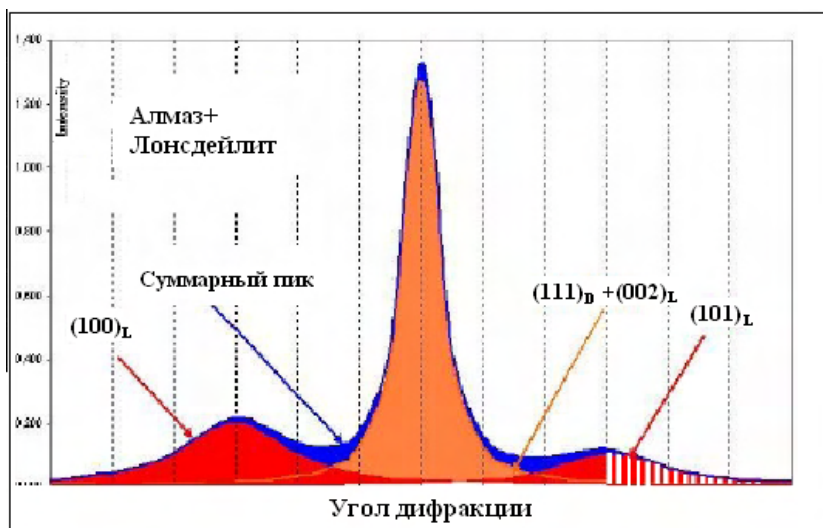


Рис.2. Схема дифракции в системе алмаз-лонсдейлит

Выделение отдельных рефлексов максимума возможно при использовании метода суперпозиции. Как результат этого метода получены следующие формулы для расчета массовой доли графита G% и лонсдейлита L%:

$$G\% = 100 / (0,59 + 1,97 \cdot I_0 / I_g^{002} + 2,31 \cdot I_L / I_g^{002}) \quad (2)$$

$$L\% = 100 / (0,2 + 0,13 \cdot I_0 / I_L + 0,04 \cdot I_g^{002} / I_L) \quad (3)$$

Где: I_0 - интенсивность суммарного пика I_L - половина интенсивного пика (002) лонсдейлита (может быть измерена отдельно).

Следует отметить, что присутствие графита сильно снижает точность расчета. В случае, когда графит отсутствует ($J=0$) или может быть удален с помощью селективного окисления, картина дифракции может быть аналогичной, представленной на рис. 2 и два пика лонсдейлита (101) и (100) могут быть полностью выделены, В этом случае массовая доля лонсдейлита может быть рассчитана по ниже приведенной формуле:

$$L\% = 100 / (0,2 + 0,13 \cdot I_0 / I_L) = 100 / (0,75 + 0,27 \cdot I_0 / I_L^{101}), \quad (4)$$

где I_0 – интенсивность суммарного пика $I_a^{111} + I_L^{002}$; I_L^{101} – полная интенсивность пика (101) лонсдейлита.

Приведенные выше вычисления базируются на теоретических расчетах и не учитывают структурные особенности. В случае использования наноалмазов с высоким содержанием лонсдейлита мы имели возможность исследовать дальние отражения, свободные от других пиков. Это позволило нам использовать методы разведения и внутреннего стандарта и получить более точные экспериментальные соотношения для этих фаз, что практически было реализовано в разработанной во ВНИИАЛМАЗе методике количественного определения содержания лонсдейлита в алмазах детонационного синтеза. Результаты исследований фазового состава наноалмазов, полученных по различным технологиям представлены в табл. 2

Таблица 2. Содержание лонсдейлита в наноалмазах

| № | Марка алмазов | Лонсдейлит %, вес | Алмаз % | Графит % (по весу) |
|----|---------------|-------------------|---------|--------------------|
| 1 | ДА 3 | 80 | 20 | 0 |
| 2 | ДА 4 | 76 | 24 | 0 |
| 3 | ДА 5 | 26 | 74 | 0 |
| 4 | ДА 6 | 70 | 30 | 0 |
| 5 | ДА 7 | 81 | 19 | 0 |
| 6 | ДА 9 | 65 | 35 | 0 |
| 7 | ДА 10 | 75 | 25 | 0 |
| 8 | ДА 11 | 87 | 13 | 0 |
| 9 | ДА 12 | 52 | 48 | 0 |
| 10 | ДА 13 | 90 | 10 | 0 |
| 11 | УДА 46 (11) | 18 | 82 | 0 |
| 12 | УДА 73 | 0 | 100 | 0 |
| 13 | ТГ 46 | 0 | 100 | 0 |
| 14 | УДА 46 (1) | 16 | 84 | 0 |
| 15 | УДА 73 АФ | 30 | 70 | 0 |
| 16 | УДА Офтор | 16 | 81 | 3 |
| 17 | БДА | 30 | 70 | 0 |

В настоящее время показано, что концентрация лонсдейлита в некоторых разновидностях природных и синтетических (детонационных) алмазов может достигать более 70%, экспериментально достигнутая максимальная концентрация составляет ~95% (причем в условиях термодинамической стабильности $P-T$ [1]). Представить себе материал с такой концентрацией дефектов упаковки весьма трудно.

Характерно также, что даже при небольших концентрациях лонсдейлита его дифракционные максимумы на рентгенограммах проявляются достаточно отчетливо, как это показано на рис.3.

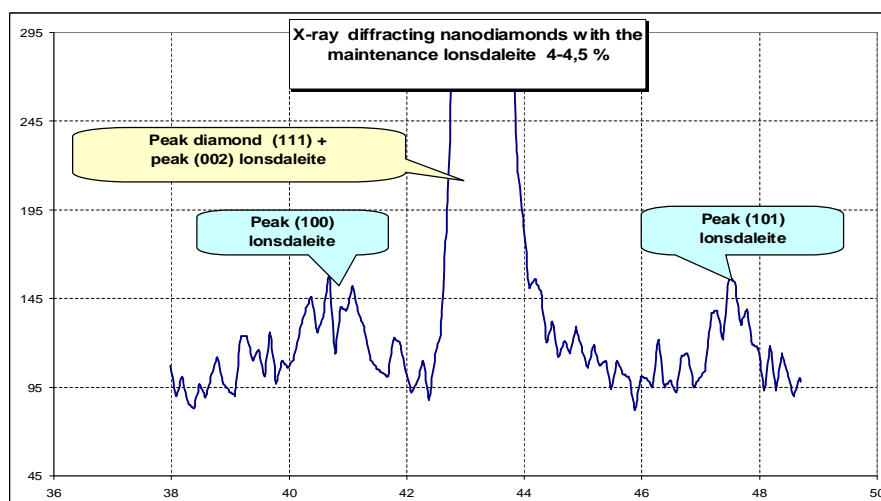
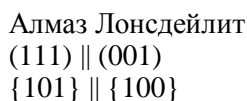


Рис. 3. Рентгенограмма природного алмаза с малым содержанием лонсдейлита

Тем не менее, в чистом виде лонсдейлит пока получить не удалось и, как правило, экспериментально приходится иметь дело с композициями алмаз-лонсдейлит.

По дифракционным данным в таких композициях алмаз и лонсдейлит обычно кристаллографически отчетливо связаны соотношениями [1, 2].



В природных поликристаллических композитах наблюдается достаточно отчетливая текстура этих фаз [4].

Все это свидетельствует о тесной связи условий формирования алмаза и лонсдейлита.

В принципе, лонсдейлит и кубический алмаз во многом аналогичны: тип, длина и энергия атомных связей, удельный вес, конфигурация ближайшего окружения атома углерода и т.д.

Поэтому, утверждение о том, что лонсдейлит является более твердым материалом, чем алмаз, скорее всего не обоснованы. По нашим данным [5, 6] твердость природных лонсдейлитсодержащих алмазов даже несколько снижается с ростом содержания лонсдейлита как это показано на рис.2, хотя вязкость разрушения имеет заметный максимум примерно вдвое превосходящий вязкость разрушения обычного монокристалла алмаза.

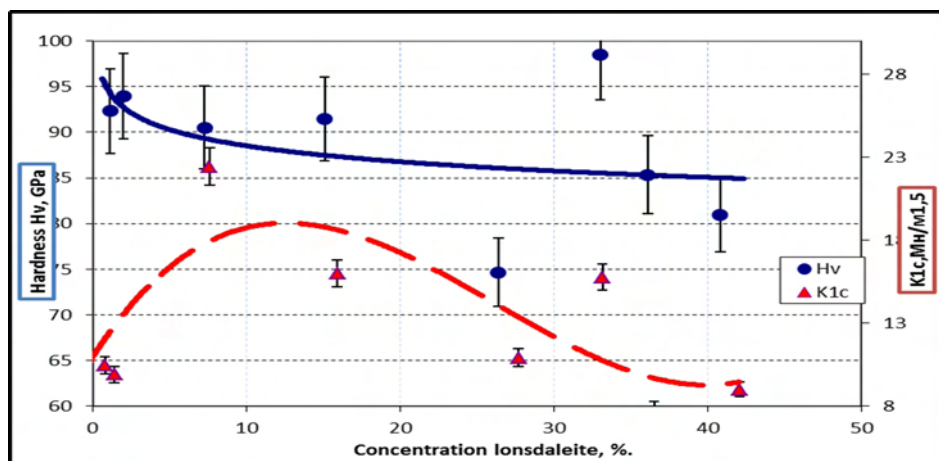


Рис. 4. Изменения в твердости и трещиностойкости в зависимости от содержания лонсдейлита

Основные различия механических свойств этих материалов, скорее всего, могут быть связаны с различной геометрией движения дислокаций в различных типах кристаллических решеток кубической и гексагональной.

Кроме того, содержание лонсдейлита, скорее всего, связано и с совершенством строения самого кристалла алмаза. Например, на рис. 5 показана зависимость размера блоков кристаллической решетки природных импактных монокристаллов алмазов прочностные характеристики которых приведены выше.

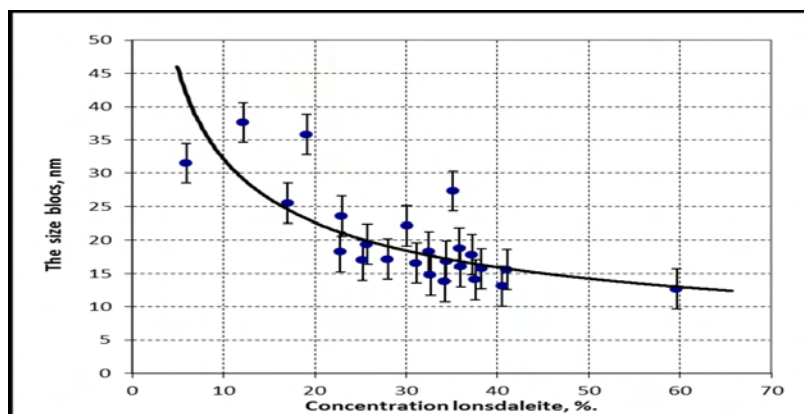


Рис. 5. Зависимость размера блоков от концентрации лонсдейлита в природных алмазах

Несколько сложнее обстоит дело с проявлениями лонсдейлита в комбинационном (Рамановском) рассеянии света. Отдельный пик колебаний его решетки до настоящего времени не был обнаружен. Однако существует мнение, что этот пик практически совпадает с пиком кубического алмаза. Поэтому присутствие лонсдейлита вызывает только некоторые смещения и уширения Рамановского пика алмаза.

На рис. 6 показаны экспериментальные данные [7] по соотношению между положением и шириной полосы комбинационного рассеяния в широком диапазоне природных и синтетических лонсдейлитосодержащих алмазов. Полученную картину авторы интерпретируют на основе изложенных выше представлений, что очень хорошо согласуется с более поздними данными (И. С. Исаенко, Т. Г. Шумилов, Е. Мейз) по форме и положению рамановских пиков (Рис. 7) в кумдыкольских монокристаллах лонсдейлита.

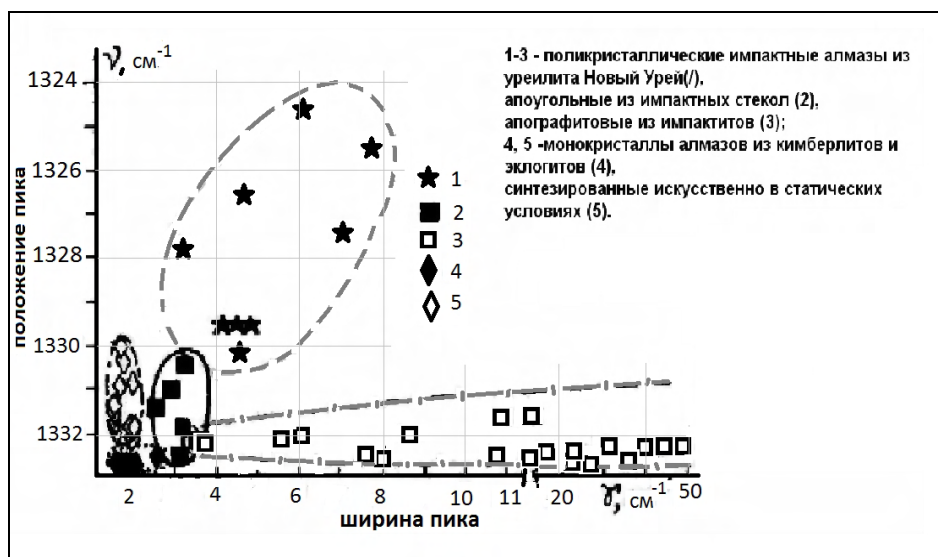


Рис. 6. Положение и ширина пика Рамана в алмазах различного происхождения

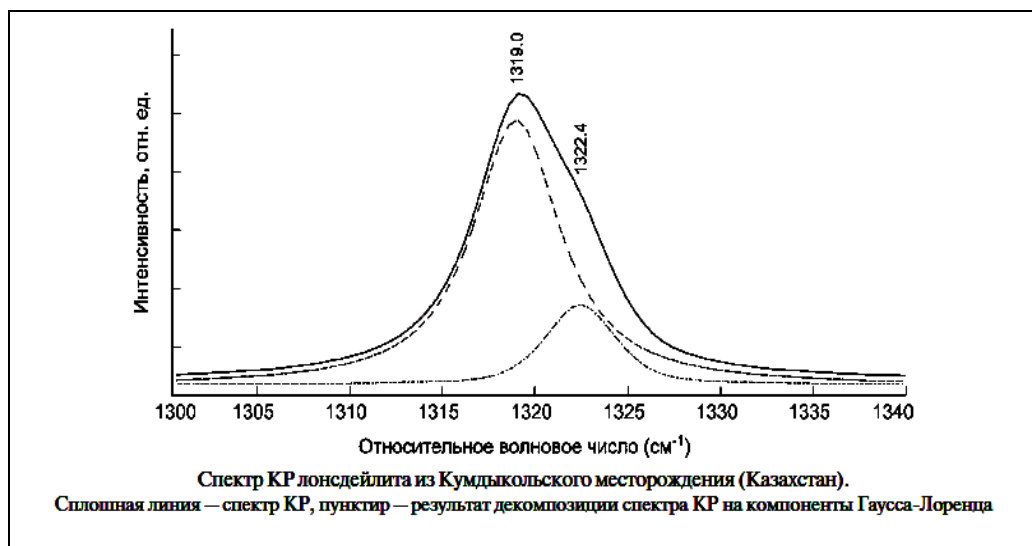


Рис. 7. Пик Рамана в кристаллах лонсдейлита

Все это позволяет считать, что формирование лонсдейлитной фазы является сложным и возможно неоднозначным процессом, на который могут влиять не только термодинамические факторы (статический синтез), но и, в случае ударных воздействий, динамика перехода алмазов в нормальные РТ условия. При различных режимах таких переходов могут быть реализованы самые различные механизмы образований лонсдейлита с участием сверхзвуковой (бездислокационной) деформации, мартенситных превращений и т.д.

Особый интерес представляют процессы, происходящие при отжиге лонсдейлитосодержащих алмазов, как с точки зрения фазовых превращений, так и перестройки структурных составляющих. На рис. 8–9 показаны трансформации рентгенограмм при отжиге в вакууме двух марок детонационных алмазов при температурах до 1000°С.

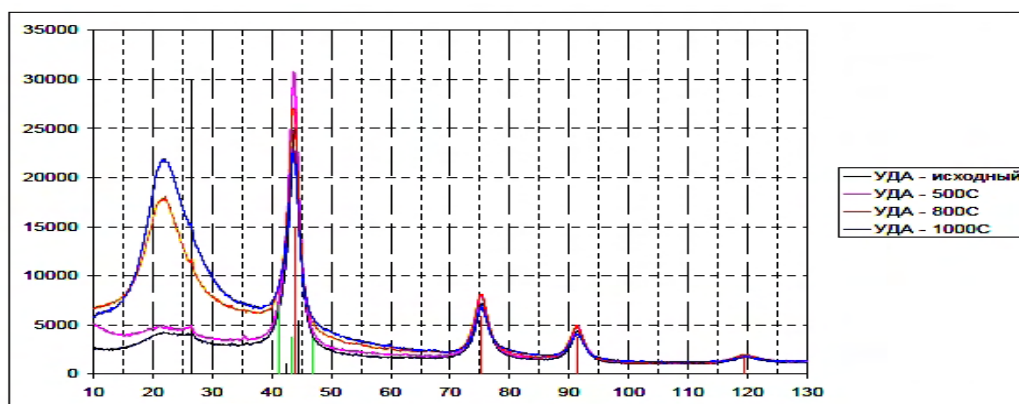


Рис. 8. Трансформация рентгенограмм наноалмазов при отжиге в вакууме

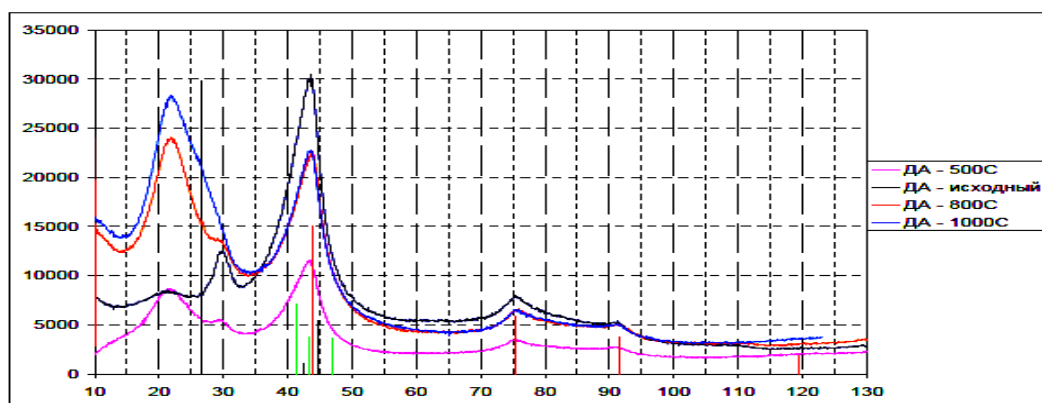


Рис. 9. Трансформация рентгенограмм наноалмазов при отжиге в вакууме

Как показал анализ этих рентгенограмм при низких температурах (500°С) отжига наблюдается в основном окисление графита исходных порошков. Концентрация лонсдейлита практически не изменяется (табл. 3). При более высоких температурах наблюдается сильный рост широкого пика в районе 22° (~4,04 Å), что, скорее всего, связано с трансформацией неалмазных форм углерода.

Таблица 3. Результаты рентгеновского анализа наноалмазов до и после отжига в вакууме

| % | Т, С° | УДА | | |
|---|-------|----------------------|---------------------------|------------------------|
| | | Содержание алмаза, % | Содержание лонсдейлита, % | Content of graphite, % |
| 1 | - | 63 | 27 | 10 |
| 2 | 500 | 68 | 25 | 7 |

На прессустановке ДО-137А в камере высокого давления типа «тороид» были исследованы процессы спекания наноалмазов в области термодинамической стабильности алмаза. Изготовлены сверхтвердые материалы с применением алмазных порошков динамического синтеза, полученных по различным технологиям, а также композиционные алмазосодержащие материалы, полученные спеканием наноалмазов в смеси с алмазами статического синтеза в присутствии жидкой фазы пропитывающего материала. Отработаны оптимальные режимы спекания опытных образцов. Контроль качества опытных образцов осуществляли по плотности спеченных поликристаллов, как физической характеристике, определяющей износостойкость. Экспериментально установлено, что плотность спеков из алмазов динамического синтеза различных марок возрастает с увеличением давления. Следует отметить, что

плотность спеков возрастает с увеличением содержания лонсдейлита в исходных порошках, как следствие перехода лонсдейлита в кубический алмаз в процессе спекания в области термодинамической стабильности алмаза (таблица 4). Экспериментально установлено также, что прочность и износостойкость композиционного материала увеличивается с увеличением его плотности.

Таблица 4. Результаты рентгеновского анализа наноалмазов до и после спекания

| Образец | Фаза | Концентрация | |
|---------|------------------|---------------|------------------|
| | | % до спекания | % после спекания |
| 1 | Кубический алмаз | 39,5 | 69,5 |
| | лонсдейлит | 60 | 30 |
| | Графит | 0,5 | 0,5 |
| 2 | Кубический алмаз | 23,5 | 63,5 |
| | лонсдейлит | 75 | 35 |
| | Графит | 1,5 | 1,5 |

Заключение

В настоящей работе показано, что лонсдейлит является самостоятельной гексагональной фазой алмаза, проявляющейся в рентгеновской дифракции и комбинационном рассеянии света.

Механические свойства алмаза и лонсдейлита близки. Лонсдейлит часто встречается во многих видах природных и синтетических алмазов в количествах от долей процента до примерно 95%. Присутствие лонсдейлита существенно влияет на структуру кристаллов алмаза (блочность, и т. д.), на физико-механические характеристики и улучшает спекаемость наноалмазов в области термодинамической стабильности алмаза. Отжиг в вакууме наноалмазов, содержащих лонсдейлит, до 1000°C не вызывает фазовых превращений лонсдейлита.

Результати досліджень наявності лонсдейліта в наноалмазах, природних і синтетичних алмазах і його вплив на властивості алмазу.

Ключові слова: алмаз, лонсдейліт, структура, властивості.

Result on the studies the lonsdaleite abundance in the nanodiamond, the natural and the synthetic diamonds and his influence on the diamond property.

Key words: diamond, Lonsdale, structure, properties.

Литература

1. Курдюмов А.В. и др. Кристаллическая структура лонсдейлита, образующегося при высоких статистических давлениях // Физика и техника высоких давлений. – К.: «Наукова думка», 1981.
2. А.В. Курдюмов, и др. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора: Справочник. – М: Металлургия, 1994.
3. Товстоган В.М. и др. Фазовый анализ системы алмаз – лонсдейлит – графит // Сверхтвердые материалы. – 1979. – № 1.
4. Налетов А. М., Харлашина Н. Н. Особенности текстуры природных лонсдейлитосодержащих алмазов. // Геохимия – 1990. – № 8.
5. Структура и свойства лонсдейлитосодержащих алмазов / А. М. Налетов, В. И. Непша, Ю. А. Клюев и др. // Тр. ВНИИАлмаза. – 1985. – С. 75–83.
6. Колчманов Н. А., Клюев Ю. А., Журавлев В. В., Ножкина А. В. Физико-механические свойства алмазов динамического синтеза и возможности использования их в промышленности // ВНИИАЛМАЗу 60 лет: Юбилейный сборник. – М.: ОАО «Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента», 2007.
7. Решетняк Н. Б., Езерский В. А. Комбинационное рассеяние света в природных алмазах // Минерал. Журнал. – 1990. – 12, №5.

Поступила 29.06.11