

13. Новиков И. В. // Высокие давления в науке и технике: Тез. докл. XI Междунар. конф. AIRAPT.—Киев, 1987.
14. Shaw M. S., Johnson J. D. J. Appl. Phys., 1987, **62**, 5, 2080.
15. Eisenshitz R. Statistical Theory of Irreversible Processes.—London, 1958. Рус. пер.: Айзеншитц Р. Статистическая теория необратимых процессов.—М.: ИЛ, 1963.
16. Guire R. Mc., Ornellaas D., Akst I. Symp. H. D. P.—Paris, 1978. Рус. пер.: Макгайр Р., Орнеллас Д., Акст М. // Детонация и взрывчатые вещества.—М.: Мир, 1981.
17. Баум Ф. А., Орленко Л. П., Станюкович К. П. и др. Физика взрыва.—М.: Наука, 1975.
18. Бордзиловский С. А., Лобанов В. Ф., Карабанов С. М. ФГВ, 1983, **19**, 4, 136.
19. Петров Ю. И. Кластеры и малые частицы.—М.: Наука, 1986.
20. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы.—М.: Наука, 1986.
21. Ландау Л. Д., Либшиц Е. М. Статистическая физика.—М.: Наука, 1984.
22. Grandqvist C. G., Buhrman R. A. J. Appl. Phys., 1976, **47**, 2200.
23. Либшиц Е. М., Питаевский Л. П. Физическая кинетика.—М.: Наука, 1979.
24. Бабарэ Л. В., Дремин А. Н., Першин С. В. и др. ФГВ, 1969, **5**, 4, 528.
25. Якушева О. Б., Якушев В. В., Дремин А. Н. ЖФХ, 1977, **51**, 7, 1657.
26. Якушев В. В., Дремин А. Н., Набатов С. С. и др. ФГВ, 1979, **15**, 2, 132.
27. Аниничкин В. Ф., Дерендяев Б. Г., Контиг В. А. и др. ФГВ, 1988, **24**, 3, 121.
28. Першин С. В. // IV Всесоюз. совещ. по детонации: Докл.—Черноголовка, 1988.

Поступила в редакцию 21/XII 1988

УДК 548.3 : 539.26 : 666.233

О КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЕ АЛМАЗОВ ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

A. B. Курдюмов, O. N. Бреусов, B. N. Дробышев,

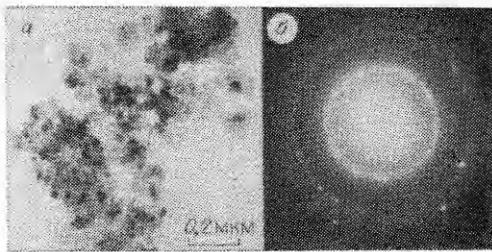
B. A. Мельникова, B. F. Таций

(Черноголовка)

Структура алмазов, образующихся при высокотемпературном сжатии графита, исследовалась в работах [1—6]. Основной структурной составляющей ультрадисперсных алмазов, исследованных в [1], являются плоские образования, сформированные из округлых зерен с размерами от 3 до 20 нм; зерна, в свою очередь, состоят из блоков с размерами 2—3 им. Вторая особенность алмазов [1] — отсутствие в них лонсдейлита. Обе особенности связаны с исключительно высокими температурами сжатия, в условиях которых образуется стабильная фаза высокого давления — алмаз. Авторы [2], оценившие температуру динамического сжатия в 3000—3400 К, также отмечают высокую дисперсность зерен (3—12 нм); судя по результатам работы [2], лонсдейлит в ультрадисперсных алмазах не обнаружен. Вместе с тем в [3, 4] зафиксировано присутствие в алмазе, синтезированном детонационным способом из графита, до 10 % лонсдейлита, что вызвано, по-видимому, более низкими температурами превращающихся частиц.

Данная работа посвящена комплексному структурному исследованию алмазных порошков, образующихся при детонационном сжатии графита и сажи и содержащих различное количество лонсдейлита. Алмазные порошки синтезировались по способу, описанному в [3], и, по данным рентгенофазового анализа, не содержали графита. Массовое содержание примесей, улетучивающихся при нагревании в вакууме до 1000 °C, не превышало 2—4 %; содержание несгораемого остатка, основную часть которого представлял стеклообразный диоксид кремния, — 0,1 %. Удельная поверхность детонационного алмаза, полученного из графита, составляла 20—25 м²/г, из сажи — 35 м²/г. Во всех исследованных образцах содержание алмаза, который мог бы образоваться из химически связанных углеродом, по-видимому, незначительно, так как такой алмаз характеризуется существенно большой удельной поверхностью, достигающей 400 м²/г. Этому, очевидно, способствовала и высокая температура выделения алмаза из продуктов детонации, которая должна обеспечивать выгорание ультрадисперсной фракции.

Рис. 1. Микроструктура (а) и электронограмма (б) частиц алмаза, полученного из сажи.



Структурные исследования проводили методами рентгенографии и просвечивающей электронной микроскопии. Дифрактометрическая запись рентгенограмм проводилась на установке ДРОН-2 в монохроматизированном кобальтовом излучении, фоторегистрация — в камере РКУ-114 М в медном фильтрованном излучении. Электронно-оптические исследования образцов после отмычки от неалмазных форм углерода проведены в микроскопе JEM-100 CX. Результаты рентгенофазового анализа исследованных алмазов приведены в таблице. Наличие в них лонсдейлита фиксируется по линии 100 — единственной «чистой» линии, не накладывающейся по линии алмаза. Остальные «чистые» линии лонсдейлита размыты настолько сильно из-за высокой концентрации в нем дефектов упаковки, что рентгенографически зарегистрировать их не удается [7]. Относительное количество лонсдейлита определялось по интегральной интенсивности линии 100 по методике [7].

Как видно из таблицы, алмазы, полученные из графита, содержат 10—20 % лонсдейлита, тогда как в алмазах, образующихся из сажи, лонсдейлит отсутствует. Подобный результат получен в [8] при ударном сжатии графита и сажи и объясняется тем, что высококристаллический графит при высоких давлениях испытывает мартенситное превращение, первой стадией которого является образование лонсдейлита, а сажа, обладающая неупорядоченной турбостратной структурой, испытывает реконструктивное диффузионное превращение. Более высокие температуры детонационного синтеза, по сравнению с ударным, приводят к превращению лонсдейлита в алмаз в большей степени (при ударном сжатии графита относительное содержание лонсдейлита достигает 40—50 % [8]).

Установлено, что линии на рентгенограммах алмазов, полученных из графита и содержащих лонсдейлит, значительно шире, чем от алмазов, образовавшихся из сажи. В таблице приведены размеры областей когерентного рассеяния (ОКР), определенные по интегральной ширине линий 220 и 311 (B) в предположении отсутствия вклада деформации решетки в измеренную величину B. Такое приближение вполне оправданно, поскольку размеры ОКР (D), определенные по разным линиям, весьма близки между собой. Полученные величины D следует, однако, рассматривать лишь как усредненную характеристику степени дефектности структуры в целом, поскольку субструктур алмазов, содержащих лонсдейлит (как показали электронно-микроскопические исследования), неоднородна. Результаты этих исследований подтверждают и дополняют рентгенографические данные о фазовом составе и степени дефектности структуры детонационных алмазов. Установлено, что алмазы, полученные из сажи, представлены зернами округлой или полиэдрической формы с размерами в плоскости изображения 20—80 нм, т. е. содержат от одного до нескольких ОКР. Зерна собраны в конгломераты, электронно-

Результаты рентгенографического анализа детонационных алмазов

Образец	Исходный УГМ	Массовое содержание лонсдейлита, %	Размеры ОКР алмаза, нм	
			D ₂₂₀	D ₃₁₁
ДАГ-17,5	Коллоидный графит С-1	20	7,5	7,0
ДАГ-15	Коллоидный графит С-0	20	—	—
ДАГ-32	Графит ОСЧ-7-4	10	8,0	7,6
ДАС-37	Сажа ПМ 15 ТС	0	—	—
ДАС-30	То же	0	18	20

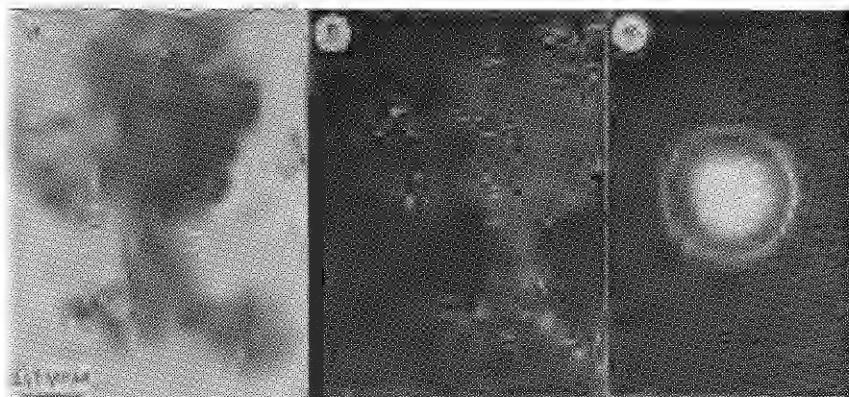


Рис. 2. Светло- (а) и темнопольное (б) изображения безлонсдейлитной частицы алмаза, полученного из графита, и ее электронограмма (в).

грамм от которых содержат точечные дебаевские кольца (рис. 1); отражений лонсдейлита не обнаружено.

Алмазы, полученные из графита, в отличие от предыдущего случая, неоднородны по своей морфологии и субструктуре. В их составе можно выделить:

1) конгломераты окружных зерен алмаза, подобные алмазом, полученным из сажи (см. рис. 1); средний размер зерен 50 нм;

2) плоские частицы микронных размеров с «волокнистым» контрастом на электронно-микроскопическом изображении (рис. 2, а), состоящие из зерен с размерами 10 нм (судя по темнопольному изображению, рис. 2, б). Электронограммы таких частиц содержат сплошные дебаевские кольца (рис. 2, в), свидетельствующие о малых размерах кристаллических зерен; лонсдейлит в таких частицах также отсутствует;

3) наиболее крупные в плоскости изображения, но весьма тонкие частицы (рис. 3), сохраняющие форму и признаки слоистого строения исходного графита. Частицы содержат одно или несколько зерен алмаза; лонсдейлит присутствует только в частицах этого вида. На электронограмме (рис. 3, б) правильная система рефлексов соответствует ориентировке алмаза (110); остальные отражения соответствуют лонсдейлиту.

Относительное количество каждой из этих трех структурных составляющих в различных алмазах, полученных из графита, неодинаково. В алмазах, содержащих 10 % лонсдейлита, основную долю (50 %) составляют частицы первого вида, а в алмазах с 20 % лонсдейлита — второго и третьего вида (до 70 %).

Возможно, что формирование разнородных структурных состояний алмаза обязано проявлению различных механизмов превращения графита при детонационном сжатии. Частицы первого вида, характерные и для алмазов, полученных из сажи, могли образоваться из мелких частиц графита, которые успевали прогреться до более высоких температур за время синтеза. Частицы второго и третьего вида возникали, по-видимому, при более низких температурах, причем преимущественным мог быть мартенситный механизм превращений. Структура этих частиц подобна структуре алмазов, синтезированных при ударном сжатии графита [9].

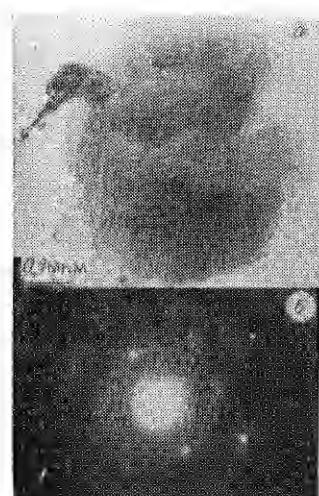


Рис. 3. Изображение (а) и электронограмма (б) лонсдейлитсодержащей частицы алмаза, полученного из графита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курдюмов А.В., Островская Н.Ф., Пилянкевич А.Н. и др. Сверхтвёрдые материалы, 1981, 3, 19.
2. Ставер А.М., Губарева Н.В., Лямин А.И. и др. ФГВ, 1984, 20, 5, 100.
3. Дробышев В.Н. ФГВ, 1983, 19, 5, 158.
4. Агадуров Г.А., Балуев А.В., Бреусов О.Н. и др. Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1977, 13, 4, 649.
5. Агадуров Г.А., Бреусов О.Н., Дробышев В.Н. и др. // Физика импульсных воздействий. – М.: ВНИИФТРИ, 1979, 44 (74), 157.
6. Апарников Г.Л., Бреусов О.Н., Груздов В.В. и др. Алмазы и сверхтвёрдые материалы, 1980, 8, 1.
7. Кочергинский Ю.А., Курдюмов А.В., Островская Н.Ф. Физика и техника высоких давлений. – 1982. – Вып. 10.
8. Балан Т.Р., Боримчук Н.И., Бочко А.В. и др. // Химическая физика процессов горения и взрыва. Детонация и ударные волны. – Черноголовка, 1986.
9. Балан Т.Р., Боримчук Н.И., Бочко А.В. и др. Сверхтвёрдые материалы, 1983, 3, 19.

*Поступила в редакцию 25/VI 1987,
после доработки – 6/X 1987.*

ВНИМАНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ!

Опубликованная в № 6, 1988 г. статья Б.Е. Гельфанда, С.М. Фролова, А.Н. Поленова, С.А. Цыганова "Возникновение детонации в областях с неоднородным распределением температуры и концентраций" должна на Международном семинаре по структуре газовых пламен (Новосибирск, 27–31 июля 1986 г.).