

СТРУКТУРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В УЛЬТРАДИСПЕРСНОМ АЛМАЗЕ ПРИ ТЕРМИЧЕСКИХ И ТЕРМОБАРИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЯХ

Быков А.И., Зауличный Я.В., Исаева Л.П.,
Клочков Л.А., Ковалев А.В., Лобунец Т.Ф.,
Морозова Р.А., Олейник Г.А., Рогозинская А.А., Тимофеева И.И., Томила Т.В.
Институт проблем материаловедения НАН Украины,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142 Украина

Введение

Сегодня не вызывает сомнений актуальность исследований, направленных на решение задачи получения нанозернистых алмазных поликристаллов из порошков ультрадисперсного алмаза (УДА) детонационного синтеза. Сложность процесса спекания таких порошков в значительной степени обусловлена наличием на поверхности частиц неалмазного углерода и сорбированных примесей [1]. Подготовка порошка к спеканию включает обычно различного рода его предобработки. В настоящей работе рассмотрены результаты изучения структурных изменений в порошке УДА при отжиге в среде водорода, вакууме и при спекании в условиях высоких давлений.

Материалы и методы

В качестве исходного использовали порошок УДА взрывного синтеза, производимый фирмой «Алит», Украина. Температура обработки порошка в среде водорода изменялась в интервале 600 – 1000 °С. Длительность цикла составляла 30 минут. Для анализа состояния неалмазного углерода в УДА и эволюции алмазной фазы при газотермической обработке и последующих температурно-силовых воздействиях применены: рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия, инфракрасная и рентгеновская спектроскопия, а также адсорбционно – структурный анализ.

Результаты и обсуждение

Установлено, что большинство частиц УДА имеют правильную огранку: основная составляющая – это тетраэдры и прямоугольные призмы, часто со сглаженными вершинами. Диапазон размеров частиц 1-7 нм. В наиболее крупной составляющей частиц содержатся микродвойники по плоскостям (111), толщиной не более 1 нм. В конгломератах частиц, которые имеют форму хлопьев, есть включения в форме тонких (не более 50-100 нм) пластинок с микро-

доменной субструктурой. Алмаз в таких областях находится в сильно разупорядоченном состоянии. На рентгенограммах от порошка наблюдается галло при $2\theta \sim 18^\circ$, что указывает на присутствие в исследуемом порошке сильно разупорядоченной неалмазной формы углерода [2]. Из анализа ИК-спектров поглощения и рентгеновских $СК_\alpha$ -полос от порошка следует, что имеет место взаимодействие поверхностных атомов частиц порошка с хемосорбированными атомами и молекулами CO_2 , O_2 и др.

Установлено, что газотермическая предобработка порошка УДА в среде водорода приводит к изменению некоторых характеристик структурного состояния алмаза и неалмазного углерода. Об этом свидетельствует уменьшение интенсивности линии отражения (331) алмаза, усиления линии отражения (002) графита, ослабления галло при $2\theta \sim 18^\circ$. ИК-исследованиями установлено влияние такой обработки на структурное состояние функционального покрова на частицах УДА. Выявленные изменения в ИК-спектрах можно объяснить переориентацией мономерных звеньев ароматических соединений вдоль связи C-O-C или их упаковкой в кластеры – фрагменты углеродных структур sp^2 -гибридизации.

Сравнение рентгеновских $СК_\alpha$ -эмиссионных спектров исходного порошка УДА и после обработки в водороде показало изменения формы $СК_\alpha$ -полос после обработки. Это можно объяснить взаимодействием поверхностных и приповерхностных атомов алмазных частиц с примесями, в частности с адсорбированным кислородом. Из анализа $СК_\alpha$ -полос также следует, что в результате обработки порошка УДА в среде водорода он очищается от хемосорбированных примесей. Эти результаты подтверждаются и исследованием пористой структуры алмазных порошков адсорбционно-структурным методом.

Установлено, что дифференциальное деление пор по размерам в исходном и обработанном порошке практически совпадают, то есть водородная обработка влияет не столько на пористую структуру, сколько на состояние поверхности.

Исследование спекания порошка проведено при давлении 7,5 ГПа в температурном интервале 1400 – 1900 °С. Спекали как исходный порошок УДА, так и порошок после водородной обработки в интервале температур 600-1000 °С. Анализ результатов свидетельствует, что в интервале температур спекания 1600-1900 °С изменения происходят главным образом с неалмазной формой углерода. С ростом температуры спекания на дифрактограммах образцов интенсивность галло на $2\theta \sim 18^\circ$ увеличивается, а уровень фона понижается (Рис).

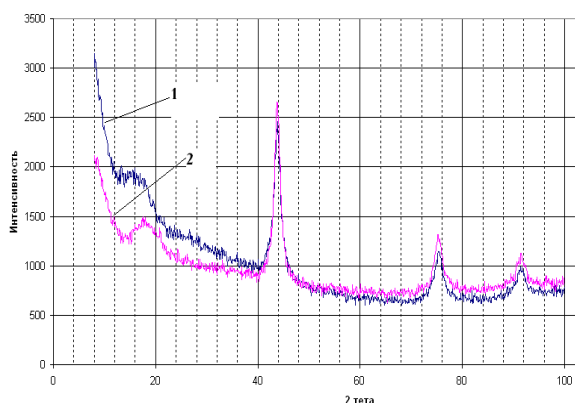


Рис. Дифрактограммы спеченных УДА при $P=7,5$ ГПа и $T=1600$ °С (1); 1900 °С (2)

Появление при более высоких температурах линии графита сопровождается уменьшением интенсивности галло, что указывает на переход неупорядоченной неалмазной формы углерода в упорядоченную графитовую. Различие в выявленных изменениях спеченных образцов из исходного порошка и обработанного в водороде состоит в количественной доле неалмазного углерода.

На дифрактограммах образцов, полученных при $T \geq 1600$ °С, а также

микроэлектроннограммах от монолитных участков образцов отражения (111) алмаза заметно сужаются. Это является свидетельством релаксационных перестроек в системе ультрадисперсных частиц. Исследованиями методом просвечивающей электронной микроскопии установлено, что в образцах имеет место образование сростков частиц, объединенных по морфологически плоским поверхностям их огранки. При этом частицы в сростках являются слабо разориентированными. Эти данные указывают на то, что в указанных условиях спекания УДА проходит начальная стадия собирательной рекристаллизации.

Выводы

1. Установлено, что обработка порошка УДА в среде водорода способствует частичной очистке поверхности его частиц от неалмазного углерода, а также хемосорбированных примесей.

2. Рассмотрены особенности эволюции структуры частиц УДА. Показана роль неалмазной формы углерода в процессах структурообразования нанозеренного алмазного поликристалла.

3. При спекании порошка как в состоянии поставки, так и после отжига в водороде проходит превращение исходного неалмазного углерода в графит. Начальная стадия релаксационной перестройки в системе частиц при спекании проходит путем объединения частиц по морфологически плоским поверхностям их огранки.

Литература

- 1 Даниленко В.В. Синтез и спекание алмаза взрывом. - Москва: Энергоатом, 2003. - 271 с
- 2 А.Е.Алексенский, М.Д.Байдакова, А.Я.Вуль, В.И.Сиклицкий Структура алмазного нанокластера. // ФТТ, 1999, 41, вып.4, с.740-743

Работа выполнена при финансовой поддержке УНТЦ (Проект № 1745).