

## ДЕТОНАЦИОНЕН СИНТЕЗ НА УЛТРАДИСПЕРСЕН ДИАМАНТ

Людмил Марков

*Институт за космически изследвания и технологии – Българска академия на науките  
e-mail: lmarkov@space.bas.bg*

**Ключови думи:** *Детонационен синтез, нанодиамант*

**Резюме:** *В представената работа са разгледани въпросите свързани с фазовия преход на въглерода във въглеродсъдържащи съединения в условията на детонационен процес. Показани са конкретни примери на мартензитното превръщане във въглерода.*

## DETONATION SYNTHESIS OF ULTRADISPERSED DIAMOND

Ludmil Markov

*Space Research and Technology Institute – Bulgarian Academy of Sciences  
e-mail: lmarkov@space.bas.bg*

**Keywords:** *Detonation synthesis, nanodiamond*

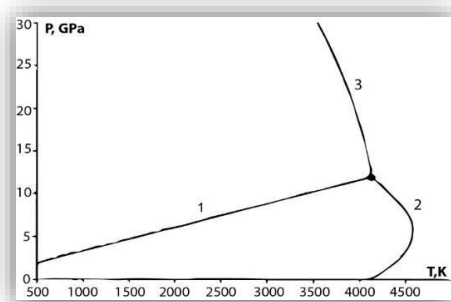
**Abstract:** *After detonation, the carbon undergoes a polymorphic transformation under the action of the shock wave and diamond and diamond-like structures are formed. There are two possible mechanisms for the synthesis: athermic (marthensite), and diffusion-limited.*

### Въведение

Въглеродът от ВВ при детонация на кондензирани ВВ претърпява в детонационната вълна полиморфно превръщане с образуване на фази на високо налягане-диамант. Частта на диамантите във въглеродната фракция на продуктите на детонация е различна за различните ВВ (т.е. зависи от природата, размера на частиците на ВВ, от количествения и качествения състав на ВВ, от различните добавки) и освен това зависи и от факторите характеризиращи процеса на съхраняване (запазване) на диаманта получен в химическата зона (налягането и природата на газа, запълващ камерата, теглото на заряда и обема на взривната камера [1].

### Теория на метода

Механизмът на прехода на въглерода от въглеродсъдържащи ВВ в диамант е: получаване на свободен въглерод в ПД и преходът му при достигане на определено налягане и температура в диамантена непроводяща фаза. Смесените заряди, състоящи се от пресована смес от праховете на ВВ и въглеродна добавка (графит, сажди), при детонационен синтез на диаманти формират различни структури на диаманти, което както изглежда е проява на различните механизми на превръщане на въглерода в диаманти, а именно- мартензитен дифузионен или кристализация на стопилка [2, 3]. Свободния въглерод в ПД претърпява полиморфно превръщане в диамант при пряко протичащи в еднокомпонентна система (директно, т.е. без участие на други вещества) фазово превръщане. Свободния въглерод може да бъде във вид на графит, сажди, кластери от въглеродни атоми. Фазовите преходи протичат при условия (P,T) съответстващи на термодинамичната устойчивост на диаманта или течния въглерод P до 60 GPa и T = (2–5).10<sup>3</sup> K - фиг.1. Това са фазови преходи от I род.



Фиг. 1. Фазова диаграма на въглерода

- 1 - линия на равновесието графит - диамант;
- 2 - линия на топене на графита;
- 3 - линия на топене на диаманта.

По механизма на растеж на новата фаза фазовите преходи се класифицират на:

1. Дифузионни, наречени още "нормални", съпроводени от процеси на преместване на атоми на значителни разстояния.

2. Баздифузионни (мартензитни), осъществяващи се чрез закономерно престрояване на решетката, при което атомите не си сменят местата (един до друг), а кооперативно се преместват на разстояния, непревишаващи между атомите. Те се характеризират още с голяма скорост на зараждане и растеж, повърхностен релеф и др.

При високи налягания чрез преки ФИ словесните структури се превръщат в тетраедрични. При това се счита, че при ниски T, се образува хексогенален диамант (лонсдейлит), а при високи T-кубичен диамант. Рязка температурна граница няма-често се образуват кубичен и хексагонален. При високи налягания термодинамически стабилни структури са кубическия диамант, хексагоналния диамант няма области на термодинамическа стабилност на фазовите диаграми [4, 5].

Мартензитния механизъм на фазов преход на въглерода е характерен за ниски температури при ударно свиване, а ре конструктивният- за превръщания при високи температури. Разка граница между условията за проявяване на този или другия механизъм няма: мартензитния механизъм заедно с реконструктивния може да се осъществява при високи температури, ако изходната структура е достатъчно свършена и обратното, реконструктивните процеси са възможни в типичните условия на проява на мартензитния механизъм, ако изходната фаза има силно дисперсна структура. Тъй като мартензитните превръщания стават чрез кооперативно преустрояване на изходната решетка, то характерен признак за него е закономерната ориентировка на изходната и образуващата се фаза. Принципната възможност за колективно преустрояване на решетките се получава от разглеждането на геометрията на изходните и образуващите се структури. За мартензитно образуване на тетраедрична фази е необходимо свиване на слоестите структури по оста C, разцепване на плоските слоеве чрез гофриране или надлъжно огъване. Разцепването на графитоподобните слоеве става чрез закономерни, взаимно свързани премествания на атомите от равнината на слоя по двете направления на оста C.

При ударното свиване графитът може да се превърне не само в кубичен диамант, но и в хексагонален (лонсдейлит), но при всички случаи изходният графит трябва да притежава свършена кристална структура, тъй като превръщането се осъществява чрез кооперативно преустрояване на изходната решетка. Съществена роля в кинетиката на фазовите превръщания имат високите напрежения на преплъзване, ускоряващи процеса на превръщането, а понякога водещи и до понижаване на необходимото налягане.

Образуване на метастабилна фаза лонсдейлит, при температури и времена недостатъчни за интензивното протичане на дифузионните процеси, се дължи на кристалографски особености на мартензитното преустрояване на изходната слоеста структура на графита под въздействието на високите налягания.

Образуването на хексагоналната тетраедрична ваза, т.е. лонсдейлит изисква по-малки енергетични разходи, отколкото образуването на кубическата фаза- диамант.

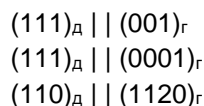
Под въздействие на високите налягания връзките в слоевете на графита могат да се деформират не само чрез чисто свиване, но и чрез приплъзване, т.е. чрез придвижване на атомите в направления, перпендикулярни на равнината на слоя, довеждайки до неговото

разцепване. Възможни са два вида деформация на отместване-чрез "гофриране" и "надлъжно огъване" на слоевете. Ако номерираме атомите в хексагоналния пръстен на графичния слой от 1 до 6, то деформацията може да се представи по следния начин.

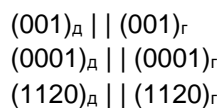
При надлъжното огъване атомите 1 и 4 в една страна, а атомите 2, 3, 5, 6-в противоположна, като хексагоналните пръстени се деформират нееднородно: разстоянията 1–4 не се променят, а разстоянията 6–2 и 5–3 се скъсяват. При гофрирането в противоположни направления се преместват четните и нечетните атоми на въглерода, като деформацията на пръстена е еднаква във всички направления.

Деформацията на отместване, водеща до разцепването на плоските слоеве на графита, е необходим елемент на кооперативното престрояване на слоестите структури в тетраедрични при мартензитните превръщания. Тази деформация, както следва от геометричното разглеждане на изходните и образуващите се фази, е около 10 %, а деформацията на свиване на слоестите структури по направлението на хексагоналната ос е около 40 %.

Ориентационните съотношения, които са наблюдавани при изучаването на преките фазови преходи във въглерода, позволяват да се определи видът на деформацията на отместване, която се осъществява в процеса на мартензитното превръщане. От това се вижда се вижда, че при механизъм на гофриране, плоските слоеве на графита се разцепват на два подслоя, съдържащи четни и нечетните атоми и представляващи равнините (001) при образуването на хексагоналната тетраедрична структура или равнините (111) при образуване на кубична структура. Тези равнини трябва да са успоредни на слоевете на графита (001). При образуването на кубичен диамант от графита по мартензитния механизъм на гофриране трябва да се наблюдават следните ориентационни съотношения:

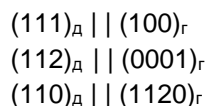


При образуване на хексагонална тетраедрична структура по механизма на гофриране, трябва да се наблюдават ориентационните съотношения:

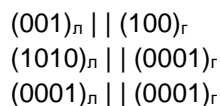


При осъществяване на мартензитен преход на графита с помощта на деформацията надлъжно огъване, изходните слоеве се разцепват така, че атомите 1, 2–6, 3–5 и 4 лежат в успоредни (паралелни) равнини на хексагоналната симетрия (111) - за кубични структури или (001) - за хексагонални структури, принадлежащи на тетраедричната решетка на образуващата се фаза. Тези равнини трябва да са перпендикулярни на слоевете на графита (001). Взаимно перпендикулярни трябва да са и хексагоналните оси на мартензитната и изходящата фаза.

При образуването на кубичен диамант в този случай трябва да са налице ориентационните:



При образуването на лонсдейлит:



За осъществяване на кооперативното преустройство на изходната решетка на графита в тетраедрична фаза чрез разглежданите по-горе деформации на отместване, т.е. за образуването в тези фази на закономерно редуващи се плътно опаковани равнини, в някои случаи е необходимо предварително образуване на междинни слоести структури. Междинните преобразувания на изходните решетки може да се окаже решаващ фактор, определящ вида на

деформацията на преместване, природата на образуващата се фаза и самата възможност за мартензитно преустройство при едни или други условия.

По-надолу са показани конкретни примери на мартензитното превръщане във въглерода.

Превръщането графит- диамант.

Възможността за преустройство на решетката на графита чрез премествания (в слоевете) в кубичен диамант е показана за пръв път от лейди Лонсдейл [6]. Предложеният механизъм разглежда свиване на решетката на графита под действие на високите налягания и образуване на междинна ромбоедрична структура с редуване на слоевете ABC. ABC..., тази трислойна структура при достатъчно сближаване на слоевете претърпява гофриране, в резултат на което се образува трислойна (в хексогенални оси) структура на кубичния диамант с редуване на сдвоените слоеве aa, vv, cc, aa ... В полза на този механизъм говорят следните експериментални факти:

1. Под действието на чисто механични въздействия хексагоналния графит частично се превръща в ромбоедричен.

2. Превръщането на графита в диамант е по-лесно при наличие на ромбоединичната модификация в изходната структура.

3. Зафиксирано е образуването на ромбоедричната модификация от хексагоналната при условия близки до условията на директния преход на графита в кубичен диамант. Важна роля в този процес на превръщане на графита по описания механизъм, по всяка вероятност ще имат политипните дефекти на подреждането, които представляват тънки области от ромбоедричната структура и са благоприятни места за зараждането на диаманта с кубична структура. Следователно фазовото превръщане на графит-диамант при свиване на висококристални сортове от графит се предшества от процеси на образуване на дефекти на подреждането.

Превръщането графит-лонсдейлит.

Най-вероятната схема на преобразуването на изходната решетка се основава на деформацията на плоските графитоподобни слоеве посредством тяхното "надлъжно огъване". За превръщането на графита в хексагонален диамант с помощта на такъв вид деформация е необходимо образуването на междинна графитоподобна структура с редуване на слоевете AB AB AB... чрез преместване на слоевете B в положението B на стойност  $1/6$  (0110). Така чрез надлъжно огъване, свиване на графитоподобната решетка по оста "C" се образува структурата на хексагоналния диамант.

В процеса на прякото превръщане на графит- диамант престрояването на изходната решетка както са показали структурните изследвания се осъществява чрез образуването на лонсдейлит като междинна структура. Първия етап в реда на превръщанията графит-лонсдейлит- диамант винаги се осъществява по мартензитния механизъм, описан погоре, за което свидетелстват следните експериментално установени закономерности:

1. Превръщането графит- лонсдейлит протича с голяма скорост.

2. Превръщанията протичат при температури, изключващи осъществяването на дифузионни процеси.

3. В лонсдейлит се превръщат само висококристалните видове графит.

4. Лонсдейлитът притежава високодефектна кристална структура.

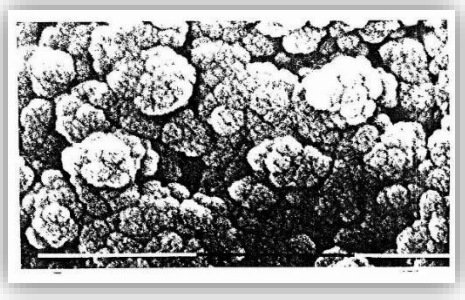
5. Изходните и образуващите се фази винаги са строго взаимно ориентирани, една спрямо друга.

6. Кристалите на лонсдейлита имат повърхностен релеф, което е най-характерният признак на реалната структура на мартензитните фази.

Дифузионния механизъм на фазов преход се състои от процеси на зародишобразуване и растеж.

### **Заклучение**

Свободния въглерод при детонация на ВВ се превръща в диамантена фаза, която е във вид на дребнозърнести частици (диамантени кластери) - фиг. 2. Засега механизмът на формирането им е все още проблематичен, въпреки че има различни хипотези и виждания по въпроса. Установено е, че синтеза на ултрадисперсните диамантени частици се извършва в химическата зона на стационарната детонационна вълна.



Фиг. 2. СЕМ, маркер - 1  $\mu\text{m}$

Дезинтегрирането на гроздовидните структури от агрегирани диамантени частици се осъществява по два метода: химически и физически, с последваща обработка с ултразвук.

#### **Литература:**

1. Дробышев, В. Н., Детонационный синтез сверхтвердых материалов, ФГВ, 1983, № 5, с.158.
2. Орлов, Ю. П., Минералогия алмаза, М. Наука, 1984.
3. Козлова, О. Г., Рост и морфология кристалов, М. Изд-во МГУ, 1972.
4. Семенов, А. В., Кристаллография, 1981, 26, 219.
5. Ставер, А. М. и др., ФГВ, 1984, 20, 5, 100.
6. Балан, Т. А., А. В. Бочко и др., Структурные исследования продуктов ударного сжатия графита, Сверхтвердые материалы, 1983, № 3, с. 19.