

ДЛИННОИМПУЛЬСНОЕ ВЗРЫВНОЕ КОМПАКТИРОВАНИЕ АЛМАЗНОГО ПОРОШКА

А. А. Дерibas, П. А. Симонов*, В. Н. Филимоненко**, А. А. Штерцер***

Институт гидродинамики им. М. А. Лаврентьева СО РАН, 630090 Новосибирск

* Институт катализа СО РАН им. Г. К. Борескова, 630090 Новосибирск

** Новосибирский государственный технический университет, 630063 Новосибирск

*** Конструкторско-технологический институт гидроимпульсной техники СО РАН,
630090 Новосибирск

Решалась задача получения объемных образцов путем взрывного компактирования синтетического алмазного порошка без связующих и каталитических добавок. В экспериментах использовался метод длинноимпульсного взрывного компактирования с применением многослойных зарядов взрывчатого вещества общей массой до 760 кг. Проведено подробное исследование физико-химических свойств полученных компактов. Показано, что длинноимпульсное взрывное компактирование позволяет при относительно низких давлениях нагружения достичь той же твердости образцов, какую получают при более высоких (на порядок) ударных давлениях с длительностью импульса ≈ 1 мкс. В отличие от короткоимпульсного нагружения, длинноимпульсное обеспечивает значительное снижение трещиноватости компактов.

ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее ранних известных нам работ, посвященных взрывному компактированию алмазного порошка, было опубликованное в 1987 г. исследование Акаши и Саваоки [1]. Они использовали промышленные синтетические алмазы с размером частиц $0,5 \div 60$ мкм, выпускаемые компанией «Дженерал Электрик». Порошки предварительно подпрессовывались в таблетки диаметром 12 мм и толщиной 5 мм, с плотностью 60% от теоретической. Контейнер с таблетками нагружали метанием на него пластины-ударника. Давление на периферии и в центре таблеток оценивалось теоретически в $33 \div 77$, $40 \div 90$, $48 \div 108$ ГПа при скоростях ударника 2,1; 2,5; 3,0 км/с соответственно. Длительность нагружения оценивалась величиной $1 \div 1,5$ мкс. У полученных образцов измеряли плотность и микротвердость, исследовали микроструктуру с применением рентгеновской дифрактометрии, оптической и электронной микроскопии. Сохраненные образцы имели множество трещин, а полученный при давлении 108 ГПа компакт распался на куски. Замечено увеличение трещиноватости при увеличении размера исходных частиц. В образцах, полученных при наименьшем давлении (77 ГПа), трещин меньше и их количество не зависит от размера частиц, но при этом микротвердость составляет ≈ 10 ГПа, в то время как в отдельных

точках образцов, подвергнутых максимальному давлению, фиксировалась микротвердость 84 ГПа. Это значение примерно соответствует твердости аналогичных компактов, полученных высокотемпературным статическим спеканием при высоком давлении. В максимально нагруженных образцах вблизи тыльной поверхности наблюдалась графитизация. Анализируя механизм процесса уплотнения, авторы [1] считают, что во время компактирования порошков с размером частиц не более 4 мкм уплотнение происходит за счет их пластической деформации, а при компактировании порошков с размером частиц $40 \div 60$ мкм — за счет их дробления. Если нагружать порошок с промежуточным размером частиц, то действуют оба механизма уплотнения. Механизм образования прочного компакта в [1] специально не рассматривался. Авторы ограничились утверждением, что при консолидации действуют те же механизмы, что и при уплотнении, а повышение температуры на поверхности частиц может привести к образованию связи алмаз — алмаз. Авторы работы [1] высказали предположение, что получить прочные компакты с твердостью до 80 ГПа можно, используя порошки с размерами частиц $2 \div 4$ мкм или $10 \div 20$ мкм при давлении 90 ГПа. Плотность этих компактов может составить 88,5 и 91% от монокристаллической в зависимости от размера исходных частиц.

В том же 1987 г. вышла в свет статья [2]. В ней описаны результаты экспериментов по ударному нагружению небольших контейнеров (диаметр 7 мм, высота 3 мм), заполненных алмазными порошками различных фракций ($100 \div 150$, $4 \div 8$ мкм, меньше 5 мкм), как естественных, так и синтетических. Давление соударения ударника с контейнером изменяли от 7,5 до 18,2 ГПа, длительность нагружения составляла 0,8 мкс. Варьировалась также начальная плотность порошка в пределах $38 \div 58$ % от плотности монокристалла. Только в одном случае из синтетического порошка с частицами размером $4 \div 8$ мкм и относительной начальной плотностью 50 % авторам удалось получить более или менее однородный компакт с ненулевой прочностью (при давлении 18,2 ГПа). Но сделать микрошлиф и измерить твердость им все же не удалось. Исходя из представления, что консолидация частиц происходит за счет плавления на их границах, авторы [2] стремились отыскать следы плавления, но успеха не достигли.

В работе [3] представлены результаты динамического компактирования синтетических порошковых алмазов с размером частиц $2 \div 4$ мкм. Генерируемое плоским ударником давление менялось в диапазоне $20,9 \div 23,8$ ГПа, начальная плотность порошка составляла 60 % от монокристаллической. Компакты получились трещиноватые и представляли собой диски диаметром 10 мм и толщиной 3 мм. Извлекать их из контейнеров приходилось с большой осторожностью. Исследование структуры границ между частицами показало, что возможны три случая: образование ультрамелких алмазов, присутствие раздробленных кристаллов и графита, присутствие только графита. По мнению авторов, ситуация зависит от геометрии исходной пористости. Отметим, что в [3] получен компакт с размером частиц $2 \div 4$ мкм, в то время как попытки авторов [2] скомпактировать порошок с размером частиц менее 5 мкм окончились неудачей. На наш взгляд, это связано с тем, что в [3] использовали более высокие давления, в то время как длительности импульса в [2] и [3] примерно одинаковы.

В работе [4] компактировали порошок с размером частиц менее 1 мкм при давлениях $60 \div 90$ ГПа с длительностью импульса ≈ 1 мкс. Удалось получить образцы высокой локальной плотности (до 94 % от монокристаллической) и твердости (до 68 ГПа). Вообще же эти ве-

личины сильно различались в разных местах компакта, минимальные плотность и микротвердость соответственно составляли 84 % и 16 ГПа. Образцы (диски диаметром 12 мм) были трещиноватые и при выемке из контейнера разваливались на куски, наибольший из них имел размер 4 мм. Существенное различие было замечено между образцами из исходных монокристаллических и поликристаллических порошков. При компактировании последних фиксируется появление графита, отсутствовавшего изначально.

В более поздних работах по взрывному нагружению порошковых алмазов исследователи уделяли большое внимание поиску добавок, улучшающих свойства компактов. Так, авторы работы [5] добавляли в исходный порошок графит, что позволило получить образцы из мелкозернистого порошка, который ранее они скомпактировать не могли [2]. При компактировании порошка с более крупными частицами добавка позволила получить более однородную структуру образца.

В [6] описаны результаты применения таких добавок, как кремний, карбид кремния, карбид и нитрид титана, никель и кобальт. В опытах варьировалось содержание компонентов в смесях, размер частиц и давление, генерируемое ударом плоской пластины по контейнеру. Показано, что, используя добавки, можно сохранить достаточно высокую твердость (до 50 ГПа при добавке SiC, Si, TiC) и значительно снизить трещиноватость компакта. В 1987 г. Саваока и Акаши запатентовали способ получения композиционного материала алмаз + SiC путем динамического нагружения смеси порошков алмаза, графита и кремния [7]. Синтез карбида происходит за время сжатия смеси в ударной волне, что обеспечивает прочное соединение частиц, твердость композита составляет 47 ГПа. Если же компактировать смесь порошков алмаза и карбида кремния, то удается добиться твердости лишь 22 ГПа.

В работе [8] в качестве добавки в алмазный порошок применяли твердый сплав ВК6 (карбид вольфрама + 6 % кобальта). Образцы с объемным содержанием алмаза 47 % уступали по прочности на сжатие горячепрессованным образцам из чистого ВК6 (511 МПа против 3400 МПа), но имели износостойкость в 40 раз больше.

Предпринимались также попытки компактировать алмазные порошки с предваритель-

ным нагревом. Так, в работе [9] было показано, что нагрев до 600 °С позволяет несколько уменьшить трещинообразование в образцах.

В работе [10] нагружали алмазный порошок в цилиндрическом контейнере контактными зарядами со скоростью детонации 7,6 км/с. Использовался так называемый метод динамико-статического сжатия, когда в контейнере, благодаря его особой конструкции и наличию специального вещества, претерпевающего во время взрыва превращение, образуется остаточное статическое давление, сохраняющееся в течение длительного времени. Авторы [10] утверждают, что в контейнере в течение часа поддерживалось давление 1,5 ГПа. В результате был получен брикет с плотностью 3,32 г/см³ и микротвердостью 50 ГПа. К сожалению, в сделанной в виде очень краткого сообщения публикации не содержится сведений о структуре, трещиноватости и других свойствах компакта, также отсутствуют подробности проведения эксперимента.

Следует отметить, что во всех, кроме [10], вышеприведенных публикациях авторы использовали, по-существу, одну и ту же экспериментальную схему плоского нагружения с метанием пластины-ударника на контейнер с порошком. Амплитуда давлений в разных экспериментах менялась в широких пределах (10 ÷ 90 ГПа), но длительность импульса везде была ≈ 1 мкс. В то же время некоторые исследователи, в частности Перссон с коллегами [11], указывали на необходимость увеличения длительности нагружения в целях устранения графитизации алмаза и сообщали о попытках провести эксперименты с увеличением длительности импульса до 4 мкс. Подобные эксперименты были проведены исследователями из ВНИИ экспериментальной физики (г. Саров) [12]. Ультрадисперсный алмазный порошок с размером частиц 4 ÷ 6 нм нагружали метанием на контейнер стального ударника диаметром 29,3 мм и толщиной 50 мм, разогнанного до скорости ≈ 500 м/с. Оценки авторов показывают, что давление в образце было ≈ 10 ГПа и длительность импульса составляла 10 мкс. Цельный макрокомпакт получен не был, но размеры частиц после нагружения значительно возрастали — от 1 до 600 мкм. Этот факт говорит о том, что процесс соединения кристаллитов идет уже при относительно небольших (по сравнению с прочностью алмаза) давлениях и фактор времени играет весьма важную роль в этом процессе.

Очевидно, что проведение экспериментов с длительным (десятьки и сотни микросекунд) действием взрывной нагрузки представляет значительный интерес.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

В большинстве рассмотренных работ авторы придерживаются широко распространенной концепции о том, что для получения прочного компакта необходимо выделение энергии на границах деформируемых частиц, достаточной для расплавления их периферийной области и тем самым обеспечивающей их схватывание [1–9]. Обычно полагают, что для металлических порошков нужно расплавить поверхностный слой толщиной ≈ 1,5 мкм. Если распространять эту идею на порошки из тугоплавких высокопрочных материалов, то требуются настолько высокие давления ударного нагружения, что, как правило, компакты разрушаются в волнах разгрузки. Вместе с тем в работе [13] показано, что при надлежащих условиях нагружения прочное соединение между частицами имеет место и в твердом состоянии. Автор работы [14], хотя и является сторонником идеи проплавления поверхности частиц, все же отмечает, что для обеспечения соединения частиц в керамических порошках может быть достаточно приложения высоких давлений и поверхностного нагрева без плавления.

В 1995 г. нами была предложена концепция «холодной» сварки для получения прочного и однородного компакта [15–18]. Используется представление о том, что, подобно холодной сварке давлением, схватывание происходит на приведенных в контакт чистых поверхностях в твердом состоянии при достаточно длительной выдержке под нагрузкой. Время выдержки существенно зависит от скорости совместной деформации соединяемых тел. В [17, 18] вводится понятие самоподдерживающейся волны сварки (схватывания), которая возникает на первичных очагах схватывания (активных центрах) и ее фронт распространяется вдоль поверхности контакта со скоростью $\sim \gamma/\eta$, где γ — поверхностная энергия, а η — вязкость материала. Этот фронт, подобно замку-молнии, «сшивает» контактные поверхности. Процесс не связан с диффузией, а по терминологии [19] является так называемой самоподдерживающейся топомхимической реакцией. Роль активных центров обычно играют места выхода дислокаций

на свободную поверхность. Совместная деформация играет важную роль в выносе поверхностных загрязнений из зоны контакта. Этот процесс подробно рассмотрен в [20].

Основное различие между холодной сваркой и сваркой плавлением состоит в том, что последняя протекает значительно быстрее и при более высоких ударных давлениях. Оценки показывают, что прочное соединение путем холодной сварки может быть достигнуто, если длительность импульса нагружения достигает, как минимум, десятков микросекунд. Чтобы избежать трещинообразования, давление должно быть меньше, а время больше, чем при компактировании способом сварки плавлением. Такой подход требует использования больших зарядов ВВ (десятки и сотни килограмм).

Исходя из идеи холодной сварки были разработаны конструкции и схемы взрывного нагружения. Используемый в экспериментах метод динамического нагружения мы назвали длинноимпульсным взрывным компактированием, чтобы подчеркнуть важность фактора времени в процессе соединения частиц. Отметим, что использование больших зарядов взрывчатого вещества (ВВ) позволяет также растянуть «хвост» разгрузки в профиле давления, что снижает растягивающие усилия в компакте и также должно способствовать снижению его трещиноватости.

2. ЭКСПЕРИМЕНТЫ ПО КОМПАКТИРОВАНИЮ

2.1. Алмазные порошки

Использовались алмазные порошки марки «Muralex», производимые компанией «Du Pont de Nemour» ударно-волновым синтезом из смеси графита и меди. Порошки были двух типов — с размером частиц 9 и 30 мкм. Частицы представляют собой поликристаллы с размером кристаллитов не более 10 нм (по литературным данным). Дебаграммы исходных порошков показывают присутствие, наряду с алмазом, аморфного углерода. Можно предположить, что частицы алмаза покрыты тонким слоем этого материала.

2.2. Взрывчатые вещества

В экспериментах (всего было проведено 13 взрывов) использовались двух- и трехслойные заряды из следующих взрывчатых веществ.

1. Аммонит 6ЖВ — порошкообразное ВВ, содержащее 20 % тротила и 80 % аммиачной селитры. Насыпная плотность $\approx 1 \text{ г/см}^3$, скорость детонации $D_H = 4,2 \text{ км/с}$ в слое толщиной 40 мм и $D_H = 5 \text{ км/с}$ в слое толщиной более 50 мм. Зависимость скорости детонации от диаметра цилиндрического заряда можно найти в [21].

2. Смеси аммонита 6ЖВ с гранулированной аммиачной селитрой в массовом соотношении 1 : 1 и 1 : 2. Насыпная плотность $\approx 1 \text{ г/см}^3$, зависимость скорости детонации от толщины слоя приведена в [22]. Например, для смеси в соотношении 1 : 2 $D_H = 3 \text{ км/с}$ в слое толщиной 80 мм.

3. Порошкообразный гексоген. Плотность $\approx 1 \text{ г/см}^3$, $D_H = 6,2 \text{ км/с}$.

4. Пластифицированное ВВ на базе гексогена. Плотность $1,6 \text{ г/см}^3$, $D_H = 7,6 \text{ км/с}$.

5. Углениты Э-6 и 12ЦБ — ВВ на базе нитроглицерина с плотностью 1,1 и $1,35 \text{ г/см}^3$ ($D_H = 1,9$ и $2,2 \text{ км/с}$ соответственно).

2.3. Контейнеры сохранения

Алмазные порошки помещались в медные ампулы, которые вставлялись в центральную

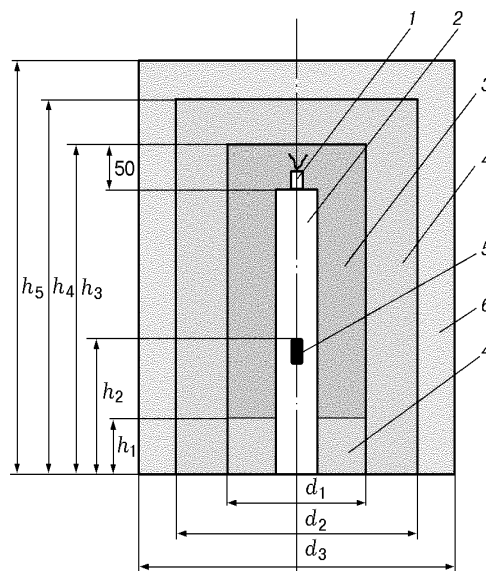


Рис. 1. Экспериментальная сборка:

1 — детонатор, 2 — стальной контейнер, 3 — гексоген (80 кг), 4 — аммонит/селитра 1 : 1 (320 кг), 5 — ампула с алмазным порошком, 6 — угленит (360 кг); $d_1 = 350 \text{ мм}$, $d_2 = 620 \text{ мм}$, $d_3 = 780 \text{ мм}$, $h_1 = 200 \text{ мм}$, $h_2 = 750 \text{ мм}$, $h_3 = 1000 \text{ мм}$, $h_4 = 1200 \text{ мм}$, $h_5 = 1500 \text{ мм}$; высота контейнера 950 мм, диаметр 86 мм

часть стальных цилиндрических контейнеров. В экспериментах № 1–10 использовались контейнеры с наружным диаметром 42 мм; ампулы имели внутренний и наружный диаметры 5,8 и 14 мм соответственно. В опытах № 11–13 наружный диаметр стальных контейнеров составлял 86 мм, ампулы имели внутренний и наружный диаметры 10 и 14 мм соответственно. Высота порошковой засыпки была 20 и 30 мм в опытах № 1–10 и № 11–13 соответственно. При заполнении ампул порошки подвергали подпрессовке на стотонном прессе.

2.4. Описание экспериментов

На рис. 1 в качестве примера представлена схема одного из экспериментов по нагружению зарядом ВВ суммарной массой 760 кг. По этой схеме изготавливали образцы № 11–13. Остальные экспериментальные сборки практически подобны показанной на рис. 1. Данные по всем опытам приведены в табл. 1. На рис. 2 показаны фотографии образцов из экспериментов № 5 и № 11. Не распадающиеся на отдельные части при механической обработке ампул цельные образцы были извлечены из контейнеров, нагружавшихся в опытах № 4, 5, 9–13.

3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ КОМПАКТОВ

3.1. Определение плотности и пористости

Поскольку образцы нагружались в медных ампулах, они содержали некоторое количество меди, которую удаляли следующим образом. Вначале образцы выдерживали в течение 8 ч в царской водке (смесь соляной и азотной кислот 3 : 1 (по объему)). Затем для экстракции солей меди образцы подвергали кипячению в большом количестве дистиллированной воды,

после чего для удаления воды их кипятили в ацетоне. Далее образцы сушили на воздухе при 120 °С до достижения ими постоянной массы.

Компакты взвешивали, затем помещали в наполненные ацетоном пробирки и вакуумировали водоструйным насосом для удаления воздуха из пор. Ацетон при этом кипятили в течение ≈ 1 мин. Ацетон использовали благодаря его свойству легко смачивать гидрофобные поверхности. Затем пробирки охлаждали до комнатной температуры, образцы вынимали из пробирки и быстро помещали в полипропиленовый контейнер, калиброванный на объем 1,5 см³. Избыток ацетона удалялся периодическим продуванием контейнера воздухом, при этом контролировалось наличие пленки жидкости между стенкой контейнера и поверхностью образца. Как только пленка исчезала, контейнер с образцом взвешивали и вычисляли массу и объем заключенного в порах образца ацетона, плотность которого брали 0,7908 г/см³. После этого контейнер открывали, заливали ацетоном до калибровочной метки, закупоривали и взвешивали, чтобы вычислить объем образца. Если массу компакта обозначить через W , а его объем — через V , то плотность компакта в целом, с учетом пор, определяется как $\rho_1 = W/V$. Если объем открытых пор обозначить через V_p , то плотность твердого (алмазного) остова есть $\rho_2 = W/(V - V_p)$, а процент открытых пор будет $P_0 = (V_p/V) \cdot 100\%$. Кроме открытых пор в компакте существуют закрытые поры, куда не мог проникнуть ацетон. Принимая плотность совершенного кристалла алмаза равной 3,515 г/см³, можно вычислить скрытую пористость по формуле $P_c = (1 - \rho_2/3,515) \cdot 100\%$. Эту величину можно назвать скрытой пористостью весьма условно, так как здесь могут присутствовать не только закрытые поры, но и менее плотные, чем алмаз, формы углерода.

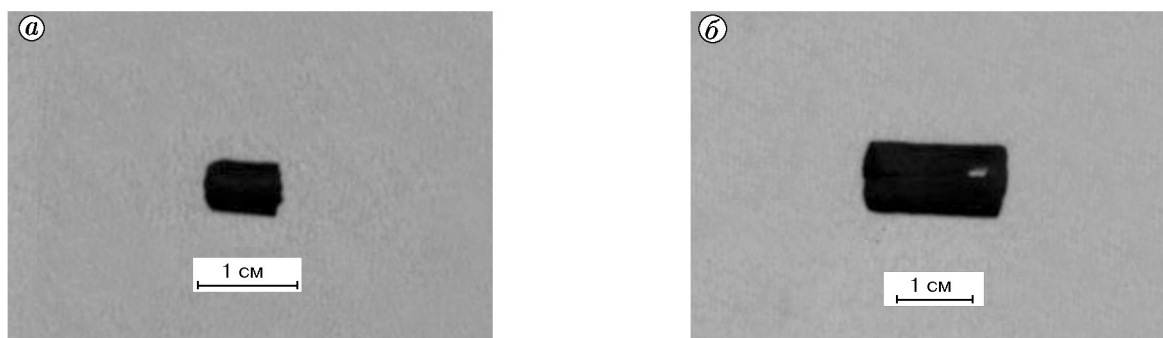


Рис. 2. Образцы 5 (а) и 11 (б)

Таблица 1

Номер опыта	Параметры заряда		p_w , ГПа	τ , мкс	d , мкм	ρ_{00} , %	Описание образцов
	Слои ВВ и их толщина, мм (отсчет слоев от контейнера)	m , кг					
1	Аммонит, 40 Гексоген, 80 А+АС 1 : 2, 80	65	5,0	184	9	42	Рассыпается на мелкие серые куски
2	Гексоген, 40 Аммонит, 40 А+АС 1 : 2, 80	65	10,0	160	9	43	Рассыпается на мелкие черные куски
3	Гексоген, 95 А+АС 1 : 2, 65	60	10,0	141	9	43	Как в опыте № 2
4	Гексоген, 120 А+АС 1 : 2, 65	80	10,0	150	9	40	1 кусок, масса 0,35 г
5	Гексоген, 140 А+АС 1 : 2, 75	120	10,0	173	9	42	1 кусок, масса 0,26 г
6	Гексоген, 100 Пластик, 4 А+АС 1 : 2, 110	120	10,0	198	9	44	2 куска, масса 0,19 г
7	Гексоген, 100 Пластик, 50 А+АС 1 : 2, 65	142	10,0	140	9	44	2 куска, масса 0,19 г
8	Гексоген, 140 А+АС 1 : 2, 75	120	10,0	173	30	39	3 куска, масса 0,40 г
9	Как в опыте № 8	120	10,0	173	30	38	3 куска, масса 0,65 г
10	Гексоген, 130 А+АС 1 : 2, 85	130	10,0	186	30	47	1 кусок, масса 0,54 г
11	Гексоген, 132 А+АС 1 : 1, 135 Угленит, 80	760	10,0	425	30	52	1 кусок, масса 2,60 г
12	Как в опыте № 11					53	1 кусок, масса 0,96 г
13	Как в опыте № 11					51	1 кусок, масса 2,21 г

Примечание. А+АС — смесь аммонита 6ЖВ с аммиачной селитрой, m — общая масса заряда, p_w — давление на стенке контейнера, τ — длительность импульса, d — размер частиц, ρ_{00} — исходная относительная плотность порошка.

Таблица 2

Номер образца	ρ_1 , г/см ³	ρ_2 , г/см ³	P_0 , %	P_c , %	P'_c , %	$P = P_0 + P_c$, %
5	2,637	3,239	18,6	7,9	22,1	26,5
8	2,583	2,932	11,9	16,6	46,6	28,5
9	2,859	3,421	16,4	2,7	7,5	19,1
10	2,989	3,406	12,2	3,1	8,7	15,3
11	2,841	3,388	16,2	3,6	10,2	19,8
12	2,863	3,243	11,5	8,0	22,5	19,5
13	2,803	3,369	16,8	4,2	11,7	21,0

В величину P_c , очевидно, вносит свой вклад и дефектность алмазного кристалла. Для сравнения введем величину P'_c , вычисляемую в предположении, что кроме открытых пор присутствуют компоненты каких-либо модификаций, имеющих плотность графита.

Результаты измерений и вычислений приведены в табл. 2. Заметим, что большие значения P'_c представляются малореальными и, по видимому, внутри образцов имеются как пустоты, так и включения менее плотных, чем алмаз, фаз. Для выяснения соотношения между этими факторами нужны дополнительные исследования. Из табл. 2 видно, что минимальную суммарную пористость $P = P_0 + P_c$ и максимальную плотность алмазного остова имеют образцы № 9, 10.

3.2. Оптическая и сканирующая электронная микроскопия

Оптическая и электронная микроскопия выявили ярко выраженную неоднородность в микроструктуре компактов: обнаружено наличие двух компонентов — А и В. Основной объем занят компонентом А, представленным в виде блоков размером $0,1 \div 0,2$ мм, а поверхность блоков покрыта тонкой (толщиной ≈ 10 мкм)

пленкой из компонента В. На рис. 3 показана поверхность такого блока. Основное поле занято компонентом В, но имеется углубление, в котором виден компонент А (при двух разных увеличениях). Компонент А имеет шероховатую, рыхлую структуру. При большом увеличении различимы отдельные частицы размером $0,5 \div 5$ мкм независимо от размеров частиц исходных порошков (9 или 30 мкм). Материал компонента А легко крошится при надавливании иглой. Размер шероховатости на сколах частиц, составляющих компонент А, порядка $0,1 \div 0,2$ мкм, что может свидетельствовать о неоднородностях такого же размера внутри самих частиц.

Компонент А серого цвета, а покрывающий его компонент В имеет черный цвет и блестящую стеклоподобную поверхность. Внутренняя структура В неразличима даже при большом увеличении, однако можно предположить, что она состоит из плотно сросшихся чешуек, ориентированных компланарно по поверхности слоя В. Этот компонент значительно более устойчив к механическому воздействию, чем компонент А. Царапание иглой не оставляет на нем никаких следов. Морфология поверхности различна: выделяются относительно гладкие участки, участки с наплывами и выпуклостями, микрошероховатые участки с множеством «вплавленных» частичек алмаза. Обычно эта поверхность покрыта сеткой микротрещин, ширина которых составляет примерно $0,5 \div 2$ мкм.

Слой компонента В одной стороной прочно соединен с блоком компонента А, а вторая сторона обычно является стенкой, разделяющей блоки трещины. Это хорошо видно на рис. 4, где показана граница между компонентами В и А. При большом увеличении видно, как пленка из компонента В «прорастает» в объем компонента А. На рис. 5 можно наблюдать чешуйку алмаза — элемент структуры компонента В из зоны границы между А и В.

3.3. Измерения микротвердости

Подготовка образцов заключалась в образовании плоскости путем предварительной обработки их вручную абразивным кругом из белого электрокорунда с размером частиц $150 \div 200$ мкм и окончательной обработки на алмазном круге с размером частиц $60 \div 75$ мкм. Ручная обработка позволяла избежать нежелательных изменений поверхности.

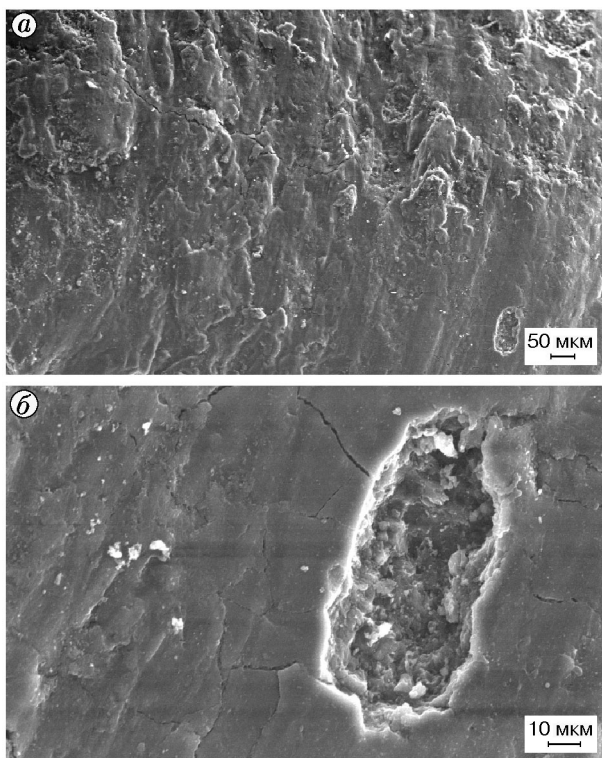


Рис. 3. Компоненты А и В

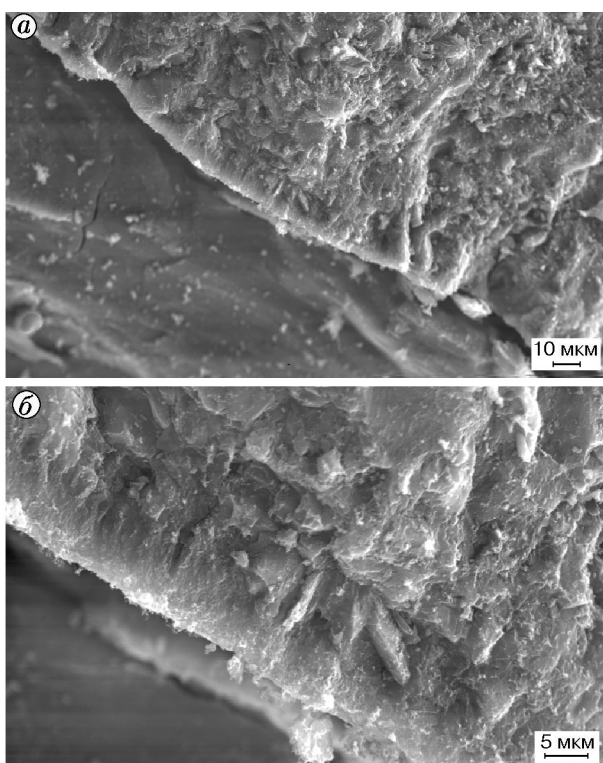


Рис. 4. Граница между компонентами А и В

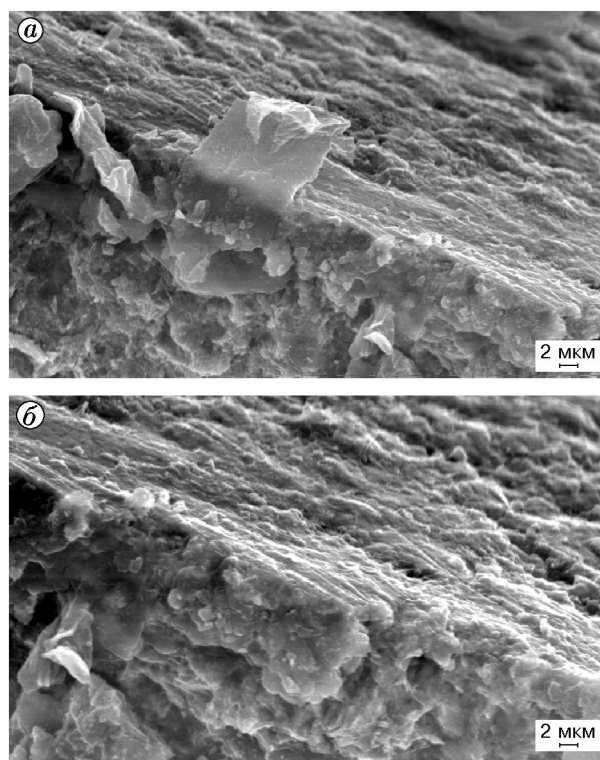


Рис. 5. Частицы алмаза в компоненте В

Для измерения микротвердости по Виккерсу (H_V) использовали прибор ПМТ-3 с объективом 40-кратного увеличения и винтовым 15-кратным микрометром. Нагрузка при измерении составляла 200 г. При выбранном увеличении видимое поле наблюдается как серо-черное с блестящими областями, представляющими компонент В.

Результаты измерений приведены в табл. 3. Видно, что максимальной микротвердостью обладают имеющие минимальную пористость образцы № 9, 10.

Таблица 3

Номер образца	H_V , ГПа
9	$26,04 \pm 2,06$
10	$28,06 \pm 3,02$
11	$1,20 \pm 0,24$
12	$6,70 \pm 3,10$
13	$6,68 \pm 2,97$

3.4. Электронная микроскопия высокого разрешения

Использовались микроскопы JEM-100СХ и JEM-2010. Исследуемый образец растирали в агатовой ступке и изготавливали спиртовую суспензию. Из этой суспензии материал осаждался на покрытую коллодием медную сетку-подложку с помощью ультразвукового диспергатора. Затем сетка помещалась в камеру микроскопа.

Фотографирование велось при увеличении 120000 и 600000. Изображения имеют преимущественно пятнистый характер, по-видимому, из-за микроблочной структуры частиц алмаза и наличия дефектов малой протяженности, локально искажающих кристаллическую решетку (рис. 6). Некоторые фрагменты имеют полосчатую структуру (рис. 7), обычно наблюдаемую у изогнутых монокристаллов или кристаллов большой толщины. Спайность микроблоков частиц алмаза иногда нарушается из-за их растрескивания. На некоторых снимках видны микротрещины длиной до 50 нм и шириной ≈ 2 нм (рис. 8).

Электроннограммы всех образцов были получены в одинаковых условиях — при одном и

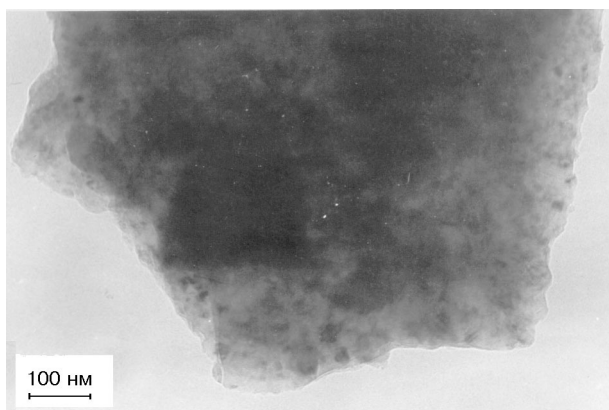


Рис. 6. Микроблоки в структуре алмаза ($\times 120000$)

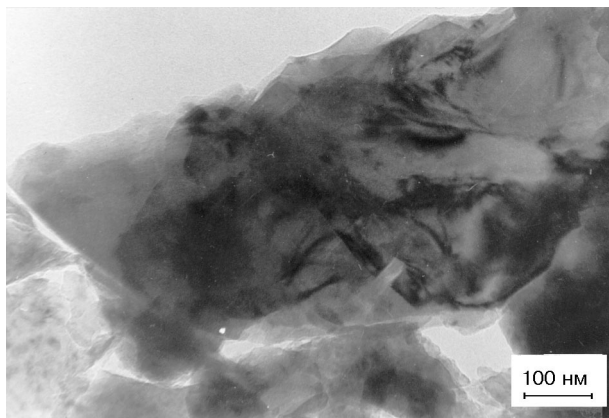


Рис. 7. Полосчатая микроструктура ($\times 120000$)

том же увеличении и размере диафрагм 60 нм. Кольцевой характер расположения рефлексов свидетельствует о микроблочной структуре частиц алмаза. Во всех образцах также фиксируются рефлексы, характерные для графитоподобных форм углерода: двойниковые — состоящие из двух пятен, ориентированных радиально друг относительно друга. Образец № 7 выглядит на электронограмме как монокристалл, т. е. размер блоков у него более 60 нм. По кольцевым рефлексам в этом образце фиксируется присутствие аморфного углерода. Рефлексы графита расположены таким же образом, как и рефлексы алмаза, что указывает на структурную связь графитоподобной фазы с кристаллитом алмаза.

Электронно-микроскопические изображения образцов получены при увеличении $600000 \div 2300000$. На рис. 9 видно, что структурно упорядоченные области алмаза малы и

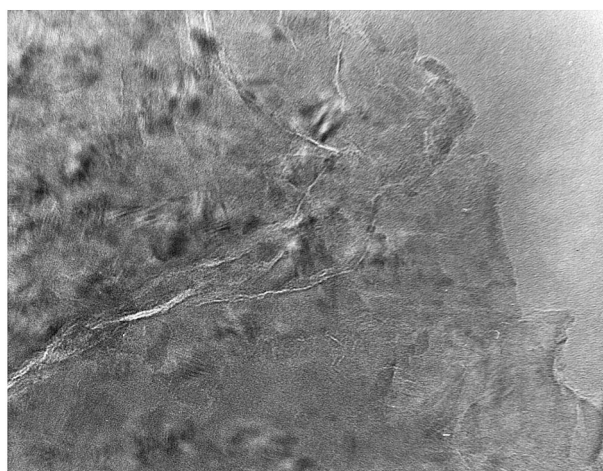


Рис. 8. Микротрещины длиной 50 нм и шириной 2 нм ($\times 600000$)

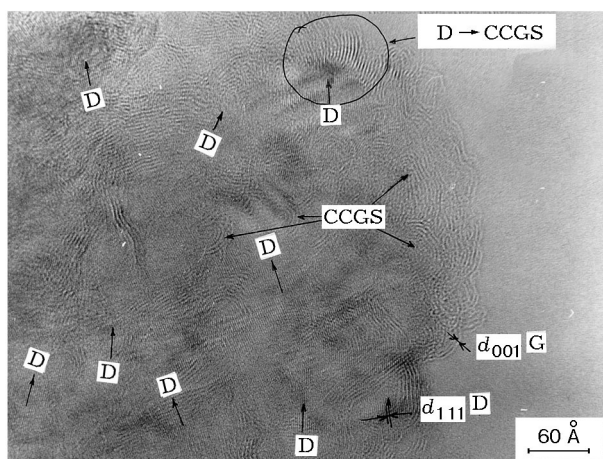


Рис. 9. Образец № 3. Различные формы углерода ($\times 2300000$):

CCGS — замкнутые искривленные графитоподобные структуры, D — алмазы, G — графит

разориентированы. Слева видны обозначенные символом CCGS фрагменты — замкнутые искривленные графитоподобные структуры [23]. Буквой D на снимке обозначены алмазы, G — графит. Структуры CCGS настолько разупорядочены, что становятся похожими на образования аморфного углерода. Кроме упомянутых форм углерода в компактах также обнаружены графит, углеродные нанотрубки и фуллерены.

На рис. 10 показан довольно крупный монокристалл алмаза размером 40 нм с высокой концентрацией дефектов (точечный контраст) и микронапряжений (полосчатый контраст).

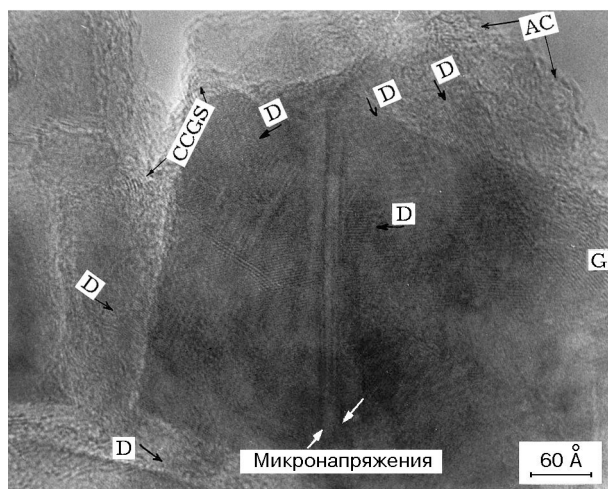


Рис. 10. Образец № 9. Структура частицы ($\times 2300000$):

CCGS — замкнутые искривленные графитоподобные структуры, D — алмазы, AC — аморфный углерод, G — графит

3.5. Рентгенографические исследования

Рентгенографические исследования проводились на дифрактометре URD-6. Использовалось монохроматизированное излучение $\text{Cu-K}\alpha$, плоский графитовый монохроматор был установлен на отраженном пучке. Рентгенограммы снимались методом сканирования по точкам в интервале углов $2\theta = 10 \div 100^\circ$ с шагом сканирования $0,1^\circ$ и временем накопления 60 с в каждой точке. Съемка велась с отшлифованной поверхности, положение которой относительно первичного пучка строго контролировалось. Для сравнения один образец был растерт, и съемка проводилась по стандартной методике с шагом сканирования $0,05^\circ$. Сравнение полученных по обоим методикам результатов показало хорошее согласие.

Параметры решетки рассчитывались методом наименьших квадратов с использованием положений максимумов трех наблюдавшихся рефлексов алмаза (111), (220), (311). Размеры области когерентного рассеяния (ОКР) и микроискажений рассчитывали методом Вильямсона — Холла с использованием полуширины дифракционных пиков в приближении статически изотропной формы частиц. Некоторые другие известные методы, считающиеся более точными, нельзя было использовать из-за частичного наложения пиков алмаза на пики других наблюдавшихся фаз.

Таблица 4

Номер образца	a , Å	Размер ОКР, Å	ε
3	3,572	60	0,0010
4	3,570	85	0,0035
5	3,572	95	0,0045
6	3,569	70 ÷ 120*	?
7	3,574	60	0,0015
8	3,570	125	0,0040
9	3,574	115	0,0035
10	3,573	110	0,0035
11	3,571	120	0,0040
12	3,573	110	0,0030
13	3,573	100	0,0035

Примечание. Параметр решетки a определяли по трем линиям, размер ОКР и микроискажения ε — по полуширинам двух пар рефлексов 111/220 и 111/311, в таблице приведены средние значения. Оценки размеров ОКР и величины ε по парам линий 111/220 и 111/311 существенно различаются.

Относительно фазового состава образцов можно сказать следующее. Почти на всех дифрактограммах помимо пиков алмаза фиксировались пики графита, иногда меди. Во всех образцах наблюдается размытый дифракционный пик 42° , значительно перекрывающийся с рефлексом (111) алмаза. Возможно, что он связан с какой-то неграфитовой формой углерода.

В табл. 4 приведены параметры решетки, размеры ОКР и величины микроискажений решетки (относительные вариации межплоскостных расстояний $\varepsilon = \Delta d/d$).

3.6. Химический анализ

Рентгенофлуоресцентный анализ. Для определения качественного и количественного состава примесей в объеме компактов использовали рентгенофлуоресцентный анализ, позволяющий получить необходимые данные без химического и механического разрушения образцов. Исследование образца № 13 с помощью прибора СПРУТ-001, оснащенного медным и молибденовым излучателями, показало присутствие следующих металлических примесей: 0,5 % меди, 10^{-2} % железа, 10^{-4} % хрома (предел чувствительности метода).

Таблица 5

Номер образца	O/C	Si/C	Na/C	N/C	Fe/C	Cu/C	S/C	Прочие
3	0,10	0,018	0,0054	0,012	< 0,0020	< $9,0 \cdot 10^{-3}$	0,0033	Cl/C 0,0064
4	0,12	0,013	0,012	0,012	< 0,0015	< $7,7 \cdot 10^{-4}$	He изучалось	He изучалось
5	0,11	0,0095	0,0074	0,0064	< 0,0011	< $4,4 \cdot 10^{-4}$	0,0046	V/C < 0,010
6	0,14	0,024	0,012	0,013	< 0,0028	< $2,1 \cdot 10^{-3}$	0,0070	He изучалось
7	0,10	0,047	0,0055	He изучалось	He изучалось	< $2,3 \cdot 10^{-3}$	He изучалось	V/C < 0,0066
8	0,17	0,014	0,0015	0,015	— // —	< $6,9 \cdot 10^{-4}$	0,0080	Cl/C 0,0050
12	0,074	0,013	0,0014	0,012	< 0,0017	< $1,3 \cdot 10^{-3}$	0,0029	V/C 0,021

Примечание. В таблице приведены значения отношений массы примесей к массе углерода.

Рентгеновская фотоэлектронная микроскопия. Спектры снимались на приборе VGESCALAB. Образцы закреплялись на танталовом держателе в обойме из танталовой фольги. Были исследованы образцы № 3–8, 12. На их поверхности обнаружены кислород, кремний, натрий, азот, железо, медь, сера. Относительное содержание этих элементов в поверхностном слое до глубины ≈ 100 нм приведено в табл. 5. Расхождение данных по содержанию меди, полученных рентгенофлуоресцентным анализом и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией, можно объяснить тем, что после ударного воздействия медь с поверхности образцов удалялась разными методами, а во внутренних частях компактов содержание меди осталось высоким.

3.7. ИК-фурье-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния

Исследования проводились с целью идентификации химических соединений на поверхности компактов.

Для съемки инфракрасных спектров изготавливали таблетки из растертых образцов и наполнителя (KBr). Использовался прибор Bomem MB-102. Оказалось, что спектры всех изученных образцов мало отличаются друг от друга, но значительно отличаются от известных спектров алмазов различного происхождения. Здесь, в частности, отсутствуют интенсивные полосы с $\lambda > 1200$ см⁻¹. А наличие

широкой линии при $\lambda = 3425 \div 3450$ см⁻¹, а также одного из компонентов более слабой линии при $\lambda = 1630$ см⁻¹ обусловлено присутствием воды, адсорбированной компактом или наполнителем из воздуха. Отметим, что в спектрах всех исследованных компактов отсутствует линия при $\lambda = 1340 \div 1390$ см⁻¹, характерная для графитоподобных соединений. Из этих результатов следует вывод, что ИК-спектроскопия и спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) не выявляют фазу графита в компактах. Возможно, это связано с тем, что графитоподобные формы имеют сильно разупорядоченную структуру, к которой чувствителен метод КР-спектроскопии.

В ИК-спектрах всех компактов фиксируется также ряд линий, соотношение интенсивностей которых во всех компактах практически постоянно. Следовательно, их можно отнести к индивидуальному соединению, присутствующему на поверхности компактов. Предпринятая попытка расшифровки этих линий показала, что они могут соответствовать колебаниям C–C в карбидах металлов, например в TiC и WC. Поскольку линии самого алмаза на ИК- и КР-спектрах не фиксируются, это может означать, что вся поверхность компактов на глубину ≈ 10 нм занята этими «карбидоподобными» соединениями.

Интенсивность указанных линий меняется от образца к образцу. Для оценки количества карбидоподобного соединения можно использовать отношение интенсивности линии главного

дублета ($1085 \div 1095 \text{ см}^{-1}$) к единице массы вещества. Оказалось, что содержание карбидоподобной фазы в компактах коррелирует с содержанием компонента В. Это позволяет сделать предварительный вывод о том, что карбидоподобное соединение обеспечивает наиболее прочное соединение частиц алмаза при компактировании. Отметим, что карбидоподобная фаза в В имеет сильно искаженную микронапряжениями структуру, о чем свидетельствует перераспределение интенсивностей линий в дублетах и появление слабых сателлитов.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные параметры нагружения и свойства компактов, полученных в наших экспериментах и работах других авторов приведены в табл. 6. Анализ и сравнение полученных результатов с литературными данными позволяет сделать ряд выводов.

1. Использование сравнительно небольших давлений ($p = 10 \text{ ГПа}$) при значительных длительностях импульса нагружения ($\tau > 170 \text{ мкс}$) позволяет достичь примерно той же твердости компактов (образцы № 9 и 10), какая была получена при давлениях $76 \div 90 \text{ ГПа}$ и

длительности импульса $1,5 \text{ мкс}$ (образцы № 8 и 9 из [4]).

2. Микроструктурные исследования показали наличие в материале компакта двух компонентов — менее прочного А и более прочного В. ИК- и КР-спектроскопия показали, что более твердый компонент В содержит фазу углерода с карбидоподобными связями атомов.

3. Электронная микроскопия высокого разрешения выявила в компактах присутствие различных форм углерода: алмаз, графит, замкнутые искривленные графитоподобные структуры, нанотрубки, аморфный углерод, фуллерены.

4. Графитизации на частицах компактируемого порошка не зафиксировано, что, по видимому, является одним из важных преимуществ метода длинноимпульсного взрывного компактирования.

5. Наличие монокристаллов размером 40 нм (см. рис. 10) позволяет выдвинуть предположение о том, что в процессе нагружения происходит рост исходных монокристаллов, из которых состоят поликристаллические частицы порошка. Для проверки справедливости этого принципиального положения необходимы дополнительные исследования.

Таблица 6

Номер образца	p , ГПа	τ , мкс	ρ_{00} , %	ρ_f , %	H_V , ГПа	Графитизация
8	10,0	173	39	71,5	Нет данных	—
9	10,0	173	38	80,9	$26,04 \pm 2,06$	—
10	10,0	186	47	84,7	$28,06 \pm 3,02$	—
11	10,0	425	52	80,2	$1,20 \pm 0,24$	—
12	10,0	425	53	80,5	$6,70 \pm 3,10$	+
13	10,0	425	51	79,0	$6,68 \pm 2,97$	+
891 [2]	10,8	0,8	50	Компакты получены, свойства не поддаются измерению		
907 [2]	10,8	0,8	50			
8 [4]	76,0	1,5	52 ± 2	85,0	26,0	+
9 [4]	90,0	1,5	52 ± 2	86,0	31,0	+
10 [4]	76,0	1,5	52 ± 2	87,0	39,5	+
11 [4]	76,0	1,5	52 ± 2	84,0	36,5	+
12 [4]	90,0	1,5	52 ± 2	84,0	41,5	+

Примечание. Для наших экспериментов (строки 1–6) указано давление на стенке контейнера; для опытов других авторов (строки 7–13) указано расчетное давление в порошке. Здесь ρ_{00} — начальная плотность, ρ_f — конечная плотность.

Вывод 5 совпадает и с мнением авторов [24], проводивших компактирование ультрадисперсных алмазов ударными волнами с давлением не более $10 \div 15$ ГПа. Подчеркивается, что образование жидкой фазы для соединения не обязательно.

Работа выполнена при поддержке Лоуренсовской Ливерморской национальной лаборатории Калифорнийского университета в рамках контракта с Департаментом энергетики США. Авторы выражают глубокую благодарность госпоже Джанет Хаубер за постоянное внимание к работе и оказанную поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Akashi T., Sawaoka A. Shock consolidation of diamond powders // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. P. 3276–3286.
2. Potter D. K., Ahrens T. J. Dynamic consolidation of diamond powders into polycrystalline diamond // Appl. Phys. Lett. 1987. V. 51, N 5. P. 317–319.
3. Sawai S., Kondo K. Characterization of the grain boundary in shock-compacted diamond // J. Amer. Ceram. Soc. 1988. V. 71, N 4. P. 185–188.
4. Kondo K., Sawai S. Fabricating nanocrystalline diamond ceramics by a shock compaction method // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73, N 7. P. 1983–1991.
5. Potter D. K., Ahrens T. J. Shock consolidation of diamond and graphite mixtures to fused polycrystalline diamond // J. Appl. Phys. 1988. V. 63, N 3. P. 910–914.
6. Sawai S., Kondo K. Essential factors for shock compaction of diamond composites // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73, N 8. P. 2428–2434.
7. High density compacts at high hardness materials: US Patents 4.655.830 and 4.695.321. 1987 / Sawaoka A., Akashi T.
8. Novikov N. V., Maistrenko A. L., Trefilov V. I. and Kovtun V. Structure and properties of shock-wave sintered diamond composites // Industrial Diamonds Rev. 1993. N 5. P. 278–281.
9. Shi-Shian Shang, Hokamoto K., Meyers M. A. Hot dynamic consolidation of hard ceramics // J. Mater. Sci. 1992. V. 27. P. 5470–5476.
10. Бацанов С. С., Вазюлин В. А., Копанёва Л. И. и др. Ударное прессование алмазного порошка // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, № 4. С. 139.
11. Joshi V. S., Persson P.-A., Thadhani N. N. Effect of impurities on transient heat conduction in shock compaction of diamond powders // Proc. of the EXPLOMET'95 Intern. Conf., 1995, El Paso, TX, USA. Netherlands: Elsevier, 1995. P. 37–44.
12. Lin E. E., Medvedkin V. A., and Novikov S. A. Compaction of ultradisperse diamonds by weak shock wave // Ibid. P. 89–92.
13. Raybould D. The properties of stainless steel compacted dynamically to produce cold interparticle welding // J. Mater. Sci. 1981. V. 16, N 3. P. 589–598.
14. Ferreira A. and Meyers M. A. Method for determining pressure required for shock compaction of powders // Proc. of the EXPLOMET'90 Intern. Conf., 1990 / M. Meyers, L. Murr, K. P. Staudhammer (Eds). New York: Marcel Decker Inc., 1992. P. 361–370.
15. Deribas A. A. The problem of obtaining dense and strong compacts in explosive loading of powders // Proc. of the EXPLOMET'95 Intern. Conf., 1995, El Paso, TX, USA. Netherlands: Elsevier, 1995. P. 23–28.
16. Shtertser A. A. Cold-welding model of dynamic consolidation of solids // Ibid. P. 133–138.
17. Штерцер А. А. О возможном механизме схватывания твердых тел // Трение и износ. 1995. Т. 16, № 4. С. 745–751.
18. Shtertser A. A. Welding wave on the contact spot of solids // Tribology Intern. 1998. V. 31, N 4. P. 169–174.
19. Красулин Ю. Л. Взаимодействие металла с полупроводником в твердой фазе. М.: Наука, 1971.
20. Штерцер А. А. О ротационных компонентах деформации при динамических нагружениях металлических тел // Физика горения и взрыва. 1998. Т. 34, № 2. С. 129–133.
21. Дремин А. Н. и др. Исследование детонации промышленных ВВ // Физ.-техн. проблемы разработки полезных ископаемых. 1971. № 1.
22. Дерibas А. А. Физика упрочнения и сварки взрывом. Новосибирск: Наука, 1981.
23. Kuznetsov V. A., Chuvilin A. I., Butenko Yu. V., et al. Closed curved graphite-like structures formation on micron-size diamond // Chem. Phys. Lett. 1998. V. 289. P. 353–360.
24. Долгушин Д. С., Анисичкин В. Ф., Комаров В. Ф. Ударно-волновое компактирование ультрадисперсных алмазов // Физика горения и взрыва. 1999. Т. 35, № 3. С. 143–145.

Поступила в редакцию 10/X 1999 г.,
в окончательном варианте — 28/XII 1999 г.