

COMPARATIVE ANALYSIS OF PROPERTIVES HIGHLY DISPERSIVE POWDERS OF DIAMOND SYNTHESIZED BY THE DETONATION METHOD

Tatsy V.Ph.^{*}, **Ananin A. V.**, **Dremin A.N.**, **Zhukov A.N.**, **Rogacheva A.I.**

Institute of Problems of Chemical Physics Russian Academy of Science,
Semenov b-d, 5, Chernogolovka, 142432 Russia

Introduction

Within last decades of the past century a new dynamic method of diamond synthesis was growing known—detonation synthesis (DS). At present the method is used to produce highly dispersive powders of detonation diamonds (DD) of basically three types: DDG –DD produced from graphite; DDS – DD produced from carbon soot, and UDD – ultra-dispersive DD produced from chemically combined carbon of molecular explosives. Principle difference the syntheses of DDG and DDS, on the one hand, and UDD, on the other, consists in the following. In the first case graphite or carbon soot mixed with explosives are transformed into diamond, and in the second – carbon of molecules of explosives of negative oxygen balance.

Results and discussion

Physico-chemical properties of the DDs depend on the initial carbon type and dispersion as well as on the conditions of synthesis and isolation and can vary over wide limits.

Properties of diamond's powders have been studied using X-ray, radiospectral, atom emission spectral, mass spectral, electronic microscopically, TG, DTA, EPR, adsorption and chemical methods of analyses.

DDs (GDD and SDD) are polydispersive gray powders with particles' size from 0,005 and till up 5 μm . For example, a typical faction composition of GDD synthesized from natural graphite (S1 trade mark) of Zaval'ev's deposit is the following: 1/0 – 60 \div 70 %, 2/1 – 30 \div 40 %, and 5/2-smaller than 3 %. On the other hand, UDDs' particle size is substantially (three orders of magnitude) smaller.

SDDs exhibit the more perfect crystal structure in comparison with these of GDDs and UDDs. Only GDDs contain lonsdaleite from 10 till 30 %. Crystal lattice of all DDs is significantly strained and moreover its microstrains in magnitude are comparable with the compression strength of diamond's crystal. Limiting values of a root-mean square displacements of atoms from their

equilibrium position are indicative of a high concentration of point defects within the lattice. The crystal lattice's constant corresponds to data known for natural diamonds.

It follows from electron microscopy data [1] that SDDs have rounded or polyhedron grain form of 20 \div 80 nm sizes (in the plane of image) e.g. they contain from one to some coherent scattering areas (CSA). The grains are accumulated into aggregates, electron diffraction patterns of which show Debye point-rings. GDD diamonds are inhomogeneous in morphology and substructure compared to SDD diamonds.

Three main structure forms may be highlighted here:

- aggregates of rounded grains of 50 nm average size;
- plane particles of micron sizes and fibrous structure consisting of grains up to 10 nm size;
- fine particles but large on the image plane conserving the form and signs of layered structure of the initial graphite (lonsdaleite may be observed only in particles of this type). The part of the above mentioned structure's forms is different in relation to conditions of the detonation synthesis.

The results of measurements of the concentration of paramagnetic centers (CPC) correlate with the data of substructure's research [2]. EPR spectra contain an intense individual symmetric line. Nitrogen as an impurity is not observed. CPCs GDDs is substantially larger than within SDDs and depend on both the synthesis' conditions and the value of samples' specific surface. It is possible to suggest relying on the findings that PCs in SDDs are localized largely within its particles body whereas in GDDs PCs are contained both within its particles body and on their surface.

DDs' specific surface changes over a wide range. It depends on the kind and coarseness of a material under transformation, on the detonation synthesis' conditions as well as on the method of DD's isolation from detonation's solid products.

* Fax: (095) 785 7029 E-mail: tatsy@icp.ac.ru

DDs exhibit unexpectedly high thermal stability in vacuum. The graphitization's degree of GDD is 26 % at 1530 °C temperature during 5 hours and that of SDD – 12 % whereas the graphitization degree of the “static” diamonds (ASM 1/0) is 46 %. Lonsdaleite's thermal stability turned out to its reflection [100] in the ungraphitized diamond's diffractograms after its exposure at 800 K during 25 hours even increases in comparison with that of the initial sample.

DDs' samples after their rather careful purification contain less than 0,3 % mass. Of graphite (or black) and 0,05 – 0,5 % of mineral impurities. The main part of impurities is observed in located inclusions in size from m fractions to some m. On the mass-spectral analysis data the volatile impurities (from 0,01 % to 5 %) are presented in the chemisorbed hydroxyl and carboxyl groups above 10^{14} g/cm². This gives rise to cation-exchange properties of diamond powders in capacitance up to $3 \cdot 10^{-4}$ g-eq/g.

It has been proposed to interpret values of temperature's extremes (T_m) in the DTA's curve of diamond powders' oxidation by air's oxygen as a measure of their thermooxidizing stability. The fact experimentally proved of the linear dependence of T_m 's values on T_a temperature calculated according to Arrhenius equation provides the basis for the proposal. There exists the unified linear dependence between T_m and T_a for diamonds of the various genesis [3].

Through many years of work an extensive experimental material has been a massed relating to the oxidation of sub- and micropowders of diamond of various genesis including DDs and EDs of all types. It has been found that kinetic constants of the oxidation process of DDs and diamonds of any other genesis are related to each other by the so called compensating relationship: $\ln A = a + bE_a$, where A and E are constants of Arrhenius equation.

The approach let us to establish 12 compensating series for diamonds of various genesis including all types of DDs and explosive diamonds [4]. E_a (activation energy) for DDs is variable from 167 to 305 kJ/mol and A's variation ranges up to seven orders of magnitude. It follows

from calculations and the experiment that diamonds marked by high kinetic parameters are the most tolerant for oxidation. Experimental data available on initial materials and the detonation synthesis' conditions makes possible to produce such diamonds purposefully. Thus, for example, the higher values of constants are characteristic of SDDs' samples. The finding should be associated with their smaller defectness.

Conclusion

Results of the comparable analysis of properties of sub- and micropowders of diamond produced by the detonation synthesis method are presented. It has been shown that the properties can be change in a wide range and the synthesis can be performed purposefully.

This work was supported by the International Science and Technical Center, grant number 1799.

References

1. Kurdyumov A.V., Breusov O.N., Drobyshev V.N., Mel'nikova V.A., Tatsy V.Ph. On the crystal structure of diamonds of the detonation synthesis. FGV 1989, V. 25, N3, p. 126-129.
2. Tatsy V.Ph., Ananin A.V., Breusov O.N. and oth. Investigation of properties detonation diamonds synthesized with soot and graphite. V Symposium on detonation, Krasnoyorsk, 5-12 august 1991, v.2, p.306–310.
3. Breusov O.N., Tatsy V.Ph., Shunina I.G., The evaluation of the stability of diamonds' micropowders to oxidation through the temperature of DTA curve's maximum. Superhard materials 1989, N1, p. 25-28.
4. Tatsy V.Ph., Ananin A.V., Drobyshev V.N., Fisenko A.V. The effect of compensation at the oxidation of sub- and micropowders of diamond of various genesis. Transactions of the National Ukraine Academy of Mines. Dnepropetrovsk, 1999, N8, p. 49-56.

СОПОСТАВИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОРОШКОВ АЛМАЗА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ ДЕТОНАЦИОННЫМ МЕТОДОМ

Таций В.Ф.*, Ананьин А. В., Дрёмин А.Н., Жуков А.Н., Рогачёва А.И.

Институт проблем химической физики РАН,
пр-т. Семёнова, 5, г. Черноголовка, 142432 Россия

Введение

В последние десятилетия минувшего века стал известен и получил развитие новый динамический метод синтеза алмазов – детонационный синтез (ДС). В настоящее время этим методом производят высоко дисперсные порошки детонационных алмазов (ДА) в основном трёх типов: ДАГ – ДА, полученный из графита; ДАС – ДА, полученный из сажи и УДА – ультрадисперсный ДА, полученный из химически связанного углерода взрывчатых веществ (ВВ). Принципиальное различие в синтезе ДАГ и ДАС, с одной стороны, и УДА, с другой, состоит в следующем. В первом случае в алмаз превращаются графит или углеродная сажа, смешанные с ВВ, а в другом – углерод молекул ВВ с отрицательным кислородным балансом.

Результаты и обсуждение

Физико-химические свойства ДА зависят от вида и дисперсности исходного углеродного материала, условий синтеза и выделения и поэтому могут изменяться в широких пределах.

Свойства порошков алмаза исследовались с применением рентгеновского, рентгено-спектрального, эмиссионного спектрального, масс-спектрального, электронно-микроскопического, весового, дериватографического, ДТА, ЭПР, адсорбционного и химического методов анализа.

ДАГ и ДАС представляют собой полидисперсные порошки серого цвета с размерами частиц от 0.005 до 5 мкм. Например, типичный фракционный состав ДАГ, синтезированного из природного графита марки С1 Завальевского месторождения: 1/0 – 60-70%, 2/1 – 30-40% и 5/2 не более 3%. Размер частиц УДА существенно (на три порядка) меньше.

Алмазы ДАС имеют более совершенную кристаллическую структуру по сравнению с ДАГ и УДА. Причём только образцы ДАГ содержат лонсдейлит от 10 до 30%.

Кристаллическая решётка у всех ДА существенно напряжена и, более того, её микронапряжения по величине сопоставимы с прочностью кристаллов алмаза на сжатие. Также предельно высоки значения среднеквадратичных статических смещений атомов из положения равновесия и это свидетельствует о большой концентрации точечных дефектов в решётке. Постоянная кристаллической решётки соответствует известным данным для природных алмазов.

Электронная просвечивающая микроскопия [1] показала, что ДАС представляют собой зёрна округлой или полиэдрической формы с размерами 20-80 нм в плоскости изображения, то есть содержат от одной до нескольких областей когерентного рассеяния (ОКР). Зерна собраны в агрегаты, электронограммы которых состоят из точечных дебаевских колец. Алмазы ДАГ, в отличие от ДАС, неоднородны по своей морфологии и субструктуре. В их составе можно выделить три основные структурные формы:

- агрегаты округлых зёрен со средним размером 50 нм;
- плоские частицы микронных размеров и волокнистой структуры, состоящие из зёрен с размерами до 10 нм;
- крупные в плоскости изображения, но тонкие частицы, сохраняющие форму и признаки слоистой структуры исходного графита (лонсдейлит присутствует только в частицах этого вида). В зависимости от условий детонационного синтеза доля каждой из перечисленных структурных форм различна.

С данными исследований субструктуры согласуются результаты измерения концентрации парамагнитных центров (КПЦ) [2]. Спектры ЭПР содержат интенсивную одиночную симметричную линию. Примесный азот не наблюдается. КПЦ в ДАГ существенно выше, чем в ДАС и зависит как от условий синтеза, так и величины удельной поверхности

* Факс: (095) 785 7029 E-mail: tatsy@icp.ac.ru

образцов. На основании этого можно предположить, что в ДАС ПЦ локализованы преимущественно в объёме, тогда как в ДАГ ПЦ содержатся как в объёме, так и на поверхности частиц.

Удельная поверхность ДА изменяется в широких пределах. Она зависит от вида и крупности превращаемого материала, условий ДС и методики выделения ДА из твёрдых продуктов детонации.

ДА имеют неожиданно высокую термостабильность в вакууме. Степень графитизации ДАГ при 1800К в течение 5 часов составляет 26%, а более совершенного по кристаллической структуре ДАС – 12%, в то время как степень графитизации статического алмаза АСМ 1/0 – 46%. Также неожиданно высокой оказалась термостабильность лонсдейлита. После выдержки в течение 25 часов при 1800К интенсивность его отражения [100] на дифрактограмме неграфитизировавшегося алмаза даже несколько увеличилась по сравнению с исходным образцом.

Образцы ДА, прошедшие достаточно тщательную очистку, содержат менее 0.3 масс.% графита (или сажи) и 0.05-0.5 масс.% минеральных примесей. Основная часть примесей находится в виде локализованных включений размером от долей мкм до нескольких мкм. Летучие примеси по данным масс-спектрального анализа представлены хемосорбированными гидроксильными и карбоксильными группами в количестве свыше $10^{14}/\text{см}^2$. Это приводит к появлению у порошков ДА катионообменных свойств с ёмкостью до 3×10^{-4} г-экв./г и реальной возможности их ионообменного загрязнения.

Температурные значения экстремумов (T_m) на экзотермах окисления порошков алмаза кислородом воздуха мы предложили считать мерой их термоокислительной стойкости. Основанием для этого послужил экспериментально доказанный факт линейной взаимосвязи температурных значений T_m и температуры T_a , рассчитанной по уравнению Аррениуса. Существует единая линейная зависимость между T_m и T_a для алмазов самого разнообразного генезиса [3].

За многие годы работы нами накоплен обширный экспериментальный материал относительно кинетики окисления суб- и микропорошков алмаза различного генезиса. Выяснилось, что кинетические константы процесса окисления ДА и алмазов любого другого генезиса связаны между собой так называемой компенсационной зависимостью:

$\ln A = a + b E_a$, где A и E – константы уравнения Аррениуса.

Такой подход позволил нам установить 12 компенсационных рядов для алмазов различного генезиса, в том числе для всех типов ДА и взрывных алмазов [4]. E_a (энергия активации) для ДА изменяется от 167 до 305 кДж/моль, а различия в величинах предэкспонента A достигают семи порядков. Расчёты и эксперимент показывают, что наиболее устойчивы к окислению алмазы, характеризующиеся высокими кинетическими параметрами. Результаты экспериментальных исследований, накопленные по исходным материалам и условиям ДС позволяют получать такие алмазы целенаправленно. Так, например, для образцов ДАС характерны в среднем более высокие значения констант, что, по-видимому, следует связывать с их меньшей дефектностью.

Выводы

Представлены результаты сопоставительного анализа свойств суб- и микропорошков алмаза полученных детонационным методом синтеза. Показано, что свойства могут изменяться в широких пределах и синтез можно осуществлять целенаправленно.

Работа выполнена при поддержке Международного научно-технического центра (проект N 1799).

Литература

1. Курдюмов А.В., Бреусов О.Н., Дробышев В.Н., Мельникова В.А., Таций В.Ф. О кристаллической структуре алмазов детонационного синтеза. ФГВ 1989, т.25, №3, с.126–129.
2. Таций В.Ф., Ананьин А.В., Бреусов О.Н. и др. Исследование свойств детонационных алмазов, синтезированных из сажи и из графита. 5-ое Всесоюзное совещание по детонации. Красноярск, 5-12 августа 1991 г. Сб. трудов, том 2, с.306-310.
3. Бреусов О.Н., Таций В.Ф., Шунина И.Г. Оценка стойкости алмазных микропорошков к окислению по температуре максимума на ДТА-кривых. Сверхтвёрдые материалы 1989, N1, с.25–28.
4. Таций В.Ф., Ананьин А.В., Дробышев В.Н., Фисенко А.В. Компенсационный эффект при окислении суб- и микропорошков алмаза различного генезиса. Сборник научных трудов Национальной горной академии Украины, Днепрпетровск, 1999, N8, с.49–56.