

## Исследование структуры, фазового состава и показателя прочности монокристаллов синтетического алмаза после обработки в жидком азоте

Хайдаров Бактыяр Камбаралиевич, научный сотрудник  
Хайдаров Камбарали, канд. физ.-мат. наук, зав. лаб. сверхтвёрдых материалов  
Институт физики им. акад. Ж. Жеенбаева  
Национальной академии наук Кыргызской Республики, г. Бишкек  
Макаров Владимир Петрович, докт. физ.-мат. наук, профессор  
Кыргызско – Российский (Славянский) университет им. Б.Ельцина, г. Бишкек

**Аннотация.** В работе приводятся результаты исследований влияния обработки жидким азотом на структуру, фазовый состав и показатель прочности монокристаллов синтетического алмаза. На рентгенограммах образцов обнаружено явление астеризма, связанное с дроблением исследованных монокристаллов под действием низких температур. Выявлено, что фазовый состав, период кристаллической решетки и показатель прочности монокристаллов СА, практически не изменяются после обработки жидким азотом.

**Ключевые слова:** монокристалл алмаза, криогенная обработка, структура, фазовый состав, прочность.

**DOI:** 10.5281/zenodo.3242089

Синтетические алмазы (СА) благодаря своим уникальным свойствам применяются практически во всех отраслях промышленности. Основные физико-механические свойства монокристаллов СА зависят как от наличия в них структурных дефектов так и воздействия на них различных внешних сред. Нами ранее было показано увеличение показателя прочности поликристаллов СА после низкотемпературных обработок [1. с. 105-109]. В данной работе приводятся результаты исследований по влиянию обработки в жидком азоте на структуру, фазовый состав и показатель прочности монокристаллов СА.

**Подготовка образцов и методика экспериментов.** Монокристаллы СА были выращены в системе: «углерод (графит)+металл-катализатор» при высоких давлениях и температурах, соответствующих области термодинамической стабильности алмаза. В качестве металл – растворителя использовался сплав, состоящий из Ni и Mn. Образцы монокристаллов СА соответствовали по статической прочности шлифпорошкам марки АС100 и АС80 [2], имели зернистость 400/315 мкм для АС100 и 630/500 мкм – АС80. Подготовка образцов к исследованию заключалась в механическом дроблении продуктов прессования, химическом обогащении, классификации по зерновому составу и визуальном разделении светло-желтых и темных кристаллов. Полученные таким образом образцы монокристаллов СА показаны на рис. 1.

Габитус монокристаллов СА, как видно из этой фотографии, меняется от куба до кубооктаэдра. Для исследований были отобраны порошки зернистостью 630/500 мкм и 400/315 мкм.

Для осуществления низкотемпературных обработок монокристаллов СА использовался жидкий азот (ЖА). Образцы в эластичном пакете полностью опускались в сосуд Дьюара с ЖА на 5, 10, 20, 30 минут. Время отсчитывали после момента окончания кипения.

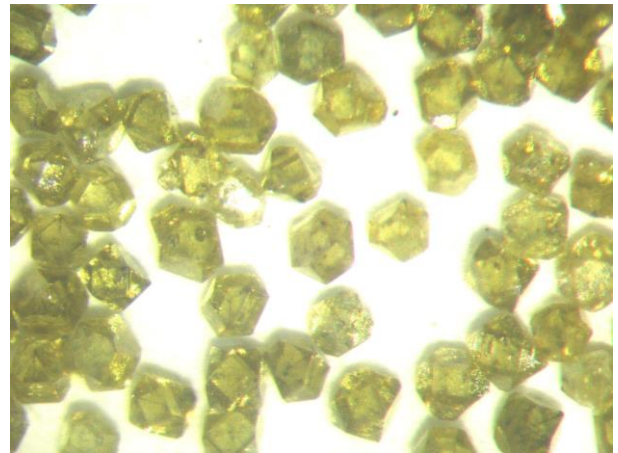


Рис. 1. Исследованные монокристаллы СА.

Исследование структурных и фазовых изменений в образцах СА после воздействия на них ЖА проводилось структурно-чувствительным методом рентгеновского анализа. Рентгенографические исследования структуры монокристаллов СА проводились с помощью метода Лауэ, при котором на кристалл, ориентированный под определённым углом по отношению к рентгеновскому лучу, падает пучок немонахроматического излучения, где содержится непрерывный спектр длин волн, поэтому какая-то из волн, имеющихся в спектре, удовлетворяет условию Вульфа-Брэгга. Съёмку проводили "на просвет" в камере КРОС в излучении кобальта без вращения образца. Была использована диафрагма диаметром 2 мм. Расстояние от кристалла до фотопленки составляло 13 мм. Для получения симметричной интерференционной картины образец ориентировали плоской гранью перпендикулярно рентгеновскому излучению. Чтобы получить наиболее полную информацию из центральной части рентгенограммы использовали заглушку, поглощающую первичный пучок. Заглушка представляла собой медную пластинку диаметром 10 мм и толщиной 0,2 мм. Ее наклеивали на кассеты с фотопленкой.

Визуальные наблюдения проводились с помощью бинокулярного стереографического микроскопа МБС-10. Разделение монокристаллических СА зер-

нистостью 630/500 мкм на две группы, отличающиеся прозрачностью и цветом, отмеченное выше, осуществлялось также на микроскопе МБС-10. Одна из групп состояла из желтовато-прозрачных, другая - темно-серых и темных кристаллов.

Прочность кристаллов СА определялась на установке ДА-2М, конструкции Института сверхтвердых материалов НАН Украины. Эта установка предназначена для определения среднего арифметического разрушающего усилия для партии из 50 штук (пробы) единичных зерен алмазных порошков созданием статической нагрузки между двумя плоскопараллельными пластинами из электрокорунда. Точность измерения величины разрушающего усилия единичного зерна СА для всех исследованных диапазонов не хуже  $\pm 3\%$ , а для одной пробы зерен из 50 штук -  $\leq \pm 10\%$ .

**Экспериментальные результаты и их обсуждение.** Рентгенограммы Лауэ исходного и обработанного жидким азотом в течение 30-минут образцов монокристаллов СА, представлены на рис.2 (а) и (б), соответственно.

На рентгенограммах образцов, подвергнувшихся воздействию низких температур, не трудно заметить появление явления астеризма, заключающееся в том, что вместо округлых интерференционных пятен появляются штрихи или „хвосты” различной длины, направленные к центру рентгеновского снимка.

Возникновение астеризма можно объяснить отражением рентгеновского излучения от участка кристалла, который деформирован или разделен на разориентированные блоки. Нами была оценена величина этой разориентировки для исследованных монокристаллов СА.

В несовершенном кристалле нормали к определенному семейству плоскостей перестают быть параллельными между собой. В связи с этим возникла задача определения пространственного распределения этих нормалей для данного объема образца. Для этой цели используются лауэграммы [3].

Нами в предположении, что нормали к известным плоским сеткам  $\{hkl\}$  для кристалла заключены в некоем конусе с вершиной в точке  $S_0$  и углом  $\beta$  при вершине, выведена формула для вычисления угла разориентировки блоков ( $\alpha$ ) в угловых единицах:

$$\alpha = \Delta\ell R / 4(R^2 + \ell^2),$$

где,  $\Delta\ell$  - длина штриха, мм; R - радиус, равный 13 мм и  $\ell$  - расстояние от центра съёмки до штриха, мм.

Значения угла  $\alpha$  исследованных образцов монокристаллов СА, вычисленные по вышеприведенной формуле, представлены в табл.1.

В результате получено, что угол разориентировки блоков меняется от 17,7' для исходных образцов и до  $\sim 36'$  - образцов, обработанных при температуре ЖА (77 К) при временах выдержки 10 и 20 минут.

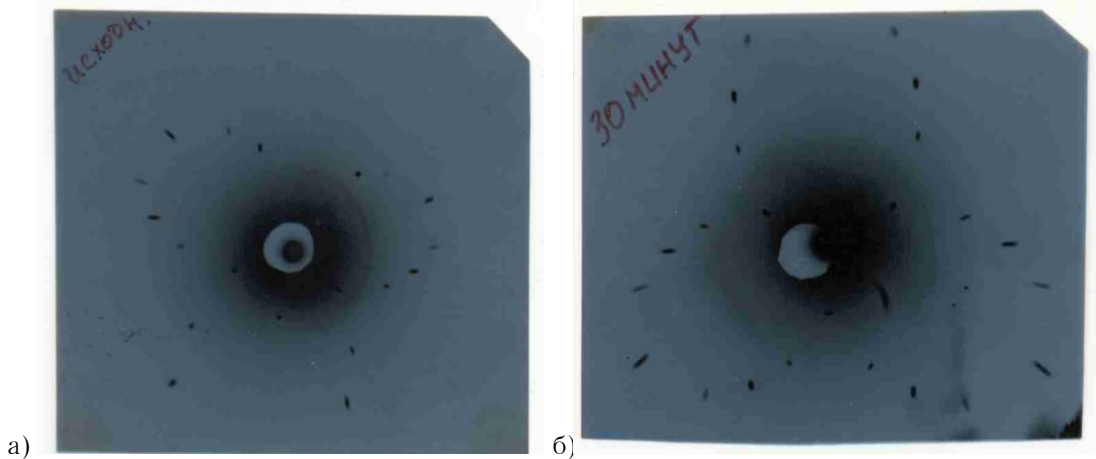


Рис.2. Рентгенограммы Лауэ монокристаллов СА.

а)- исходный кристалл; б) - образец, обработанный в ЖА ( $t_{\text{выд}} = 30$  минут).

Таблица 1. Угол разориентировки исследованных образцов монокристаллов СА, обработанных ЖА при различных временах выдержки

№ п.п.	Время выдержки образцов в ЖА, мин.	$\ell$ , мм	$\Delta\ell$ , мм	$\alpha$ , угловые минуты
1.	Исходные образцы	33,0	2,0	17,7
2.	5,0	33,0	4,0	35,5
3.	10,0	33,2	4,0	36,0
4.	20,0	33,3	4,0	36,0
5.	30,0	33,5	3,0	26,0

Раздробление монокристаллов СА на блоки можно понять, если предположить, что за счет термических напряжений, возникающих в образцах при резких и значительных изменениях температуры вследствие больших различий коэффициентов термического расширения (КТР) алмаза и металлических и графитного включений, содержащихся в мо-

нокристаллах СА, и происходит измельчение кристаллических блоков в монокристаллах алмаза.

**Рентгенофазовый анализ.** Для фазового анализа исследованных образцов монокристаллов СА применялся метод Дебая. В табл.2 дается расчет данной рентгенограммы. Период решётки алмаза  $\alpha = 0,3565 \pm 2 \cdot 10^{-4}$  нм. Присутствие на рентгенограмме

только одной линии графита говорит о его небольшом количестве.

Результаты расчета рентгенограммы образцов монокристаллов СА, обработанных ЖА в течение 20 минут, представлены в табл.3.

Таблица 2. Результаты расчета рентгенограммы исходных образцов монокристаллического алмаза

№	2 L	$\theta$ , град.	$\alpha(\beta)$	$d_{\text{нкл}}$	HKL	Фаза
1	50,50	24,92	$\alpha$	2,12	100	графит
2	52,0	25,67	$\alpha$	2,06	111	алмаз
3	90,0	44,80	$\alpha$	1,270	220	алмаз
4	113,0	56,37	$\alpha$	1,074	311	алмаз
5	164,45	82,22	$\beta$	0,817	311	алмаз

Таблица 3. Результаты расчета рентгенограммы образцов монокристаллического алмаза, подверженного низкотемпературной обработке

№	2 L	$\theta$ , град.	$\alpha(\beta)$	$d_{\text{нкл}}$	HKL	Фаза
1	50,0	24,67	$\alpha$	2,114	100	графит
2	57,50	65,42	$\alpha$	2,085	111	алмаз
3	92,50	46,05	$\alpha$	1,243	220	алмаз
4	113,5	56,62	$\alpha$	1,071	311	алмаз
5	163,36	83,635	$\alpha$	0,892	400	алмаз

Сравнение результатов таблиц 2 и 3 показывает, что фазовый состав и период кристаллической решетки монокристаллов СА практически не изменяются после обработки жидким азотом. Период решетки, охлажденного в ЖА, монокристаллического алмаза  $\alpha = 0,3566 \pm 2 \cdot 10^{-4}$  нм.

**Прочность кристаллов.** Результаты измерений статической прочности на сжатие образцов СА на примере зернистостей 400/315 и 630/500 мкм представлены в табл. 4. Здесь в первом столбце указаны зернистость порошка монокристаллов  $\langle D \rangle$  в мкм,

во втором -  $t_{\text{выд}}$  в минутах, в третьем – разрушающая нагрузка  $P$ , в ньютонах, в четвертом – разрушающее напряжение, ( $\sigma$ ), в ГПа, которое вычисляли по формуле:

$$\sigma = P / S = P / \langle D \rangle^2,$$

где  $S$  – средняя площадь сечения монокристаллов СА для данной зернистости,  $\langle D \rangle$  - средний линейный размер образцов для этой же фракции, а в пятом столбце – внешний габитус и цвет исследованных образцов СА.

Таблица 4. Прочностные характеристики монокристаллов СА различных зернистостей при различных временах выдержки в жидком азоте

Зернистость, мкм	$t_{\text{выд}}$ , мин	$P$ , Н	$\sigma$ , ГПа	Габитус и цвет
400/315	Исходные образцы	116±25	0,905	Светло-желтые, прозрачные кубооктаэдрические монокристаллы
	5	107		
	10	128		
	20	123		
	30	109		
630/500	Исходные образцы	202±48	0,706	Желтые прозрачные кубооктаэдрические монокристаллы
	5	194		
	10	225		
	20	211		
	30	188		
630/500	Исходные образцы	96±23	0,336	Техножелтые кубические и кубооктаэдрические монокристаллы
	5	87		
	10	102		
	20	80		
	30	78		

Анализ таблицы 4 показывает, что при 10 минутной выдержки в жидком азоте наблюдается увеличение разрушающей нагрузки  $P$  (Н) для всех исследованных образцов. Однако, эта величина находится в пределах погрешности измерений.

Значения разрушающего напряжения для образцов каждой зернистости указаны в табл. 4 только для исходных образцов, не подвергавшихся воздей-

ствию низких температур, поскольку эта величина является приближенным показателем. Потому что не было возможности определить площадь контакта измеряемого образца с пластинами из электрокорунда.

**Выводы:**

1. Выявлено, что низкотемпературная обработка приводит к образованию блочной структуры в монокристаллах синтетического алмаза.

2. Определены углы разориентировки блоков, которые меняются от 17 до 36 угловых минут в зави-

симости от условий обработки образцов жидким азотом.

3. Получено, что показатель прочности, фазовый состав и период кристаллической решетки монокристаллов синтетического алмаза, практически не изменяются после обработки жидким азотом.

#### **Литература:**

1. Хайдаров Б.К. Влияние низкотемпературных обработок на показатель прочности поликристаллов синтетического алмаза карбонадо. Научный журнал “Физика”, 2017 №1, Бишкек. – 126 с.

2. Порошки алмазные. Технические условия. – ГОСТ 9206 – 88Е. – М: Изд. стандартов – 1987. – 45с.

3. Ramachandran G. N., Srinivasan R., Fourier methode in crystallography, N. Y., 1970.