

Особливості формування нанодисперсної зеренної структури в процесі *РТ*-спікання порошку гексагонального алмазу (лонсдейліту)

Г. С. Олейник^{1*}, А. В. Котко¹, Ю. М. Солонін¹, О. О. Бочечка^{2*},
А. І. Чернієнко², Є. М. Луцак²

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України
03142, Київ, Україна, вул. Кржижановського, 3
*E-mail: oleynik@ipms.kiev.ua

²Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України
04074, Київ, Україна, вул. Автозаводська, 2
*E-mail: obochechka@gmail.com

Представлено результати електронно-мікроскопічного дослідження частинок порошку лонсдейліту з домішками кубічного алмазу та полікристалічних зразків на його основі, одержаних під тиском $P = 7,7$ ГПа в інтервалі температур 1700—1900 °С. Для частинок лонсдейліту характерна в основному потрійна текстура $[11\bar{2}0]_L$ різного ступеня досконалості. Встановлено структурні механізми перетворень в частинках лонсдейліту, які обумовлюють формування нанозеренної структури під час спікання. Початкова стадія — механічне диспергування частинок та внаслідок пластичної деформації скидоутворенням, що сприяє їх фрагментації без порушення суцільності. Названі процеси призводять до руйнування текстури в частинках. Починаючи з 1700 °С проходить фазове перетворення лонсдейліт \rightarrow кубічний алмаз з орієнтаційним співвідношенням площин $(111)_A \parallel (001)_L$. Воно реалізується в межах рейок як елементів субструктури лонсдейліту. За температури 1900 °С розмір виявлених елементів структури (зерен) складає 5—15 нм. В подальшому проходить самоасоціація таких зерен (самозбірка) в агрегати розмірами до 70 нм, а також процес коалесценції зерен в агрегатах з утворенням монокристалічного стану. Наступна стадія формування зеренної структури обумовлена утворенням меж між зернами та розвитком збіральної рекристалізації. Після спікання ($T = 2100$ °С) розмір зерен в зразках не перевищує 100 нм. Встановлено, що перетворення в лонсдейліті проходять структурними механізмами, які характерні для вюрцитних модифікацій нітриду бору та карбиду кремнію (сильне розупорядкування в напрямку базисної осі, пластична деформація скидоутворенням, формування багатошарових політипів в процесі фазового перетворення гексагональної фази в кубічну).

Ключові слова: лонсдейліт, частинки, спікання, фрагментація, зерна, коалесценція.

Вступ

Для отримання нанодисперсних алмазних матеріалів (без зв'язки) на даний час можна виділити кілька підходів, які реалізовано в лабораторно-дослідних умовах спікання в умовах високих тисків та температур. І. Спікання мікропорошків алмазу в умовах пластичної фрагментації порошкових частинок внаслідок паралельного мікродвійникування [1]. Товщина двійників в частинках порошку становить 2—20 нм. Твердість одержаного матеріалу сягає $H_v = 120$ ГПа, а в'язкість руйнування—
© Г. С. Олейник, А. В. Котко, Ю. М. Солонін, О. О. Бочечка,
А. І. Чернієнко, Є. М. Луцак, 202

18,7 МПа·м^{1/2}. В цьому випадку може бути ефективним використання попередньої обробки порошків в ударних хвилях. За даними [2], в процесі спікання таких порошків проходить сильне подрібнення частинок внаслідок пластичної фрагментації та первинної рекристалізації.

II. Спікання в умовах високих P і T вихідних нанодисперсних порошків детонаційного синтезу (УДА) [3, 4].

III. Спікання в умовах високих P і T вихідних наноструктурованих порошків на основі кубічного алмазу і (або) поєднання кубічного і гексагонального (лонсдейліт з ґраткою типу вюртциту) алмазу [5]. Такі порошки отримують в основному в умовах ударно-хвильової обробки вихідного вуглецю (головним чином графіту). Було показано [3—5], що спіканням порошків УДА і складу (кубічний алмаз + лонсдейліт) можуть бути отримані нанодисперсні (розміри зерен не більше 100 нм) матеріали, проте в їх локальних обсягах проходить зворотне фазове перетворення алмаз → графіт. Тільки японськими дослідниками вперше в процесі спікання добре упорядкованого графіту отримано нанодисперсний матеріал на основі кубічного алмазу з розміром зерен 10—30 нм. Твердість такого матеріалу сягає 120—140 ГПа за Кнуппом [6—8]. Проведений нами аналіз досліджень мікроструктури зазначеного матеріалу дозволяє зробити висновок, що формування нанодисперсної структури проходить в умовах послідовного протікання фазових переходів графіт → лонсдейліт і лонсдейліт → кубічний алмаз. Однак автори робіт [6—8] не розглядають структуроутворення матеріалів на вказаних стадіях фазоутворення. До того ж матеріали із вказаними характеристиками дисперсності та твердості зазвичай отримують в умовах екстремально високих тисків і температур ($P = 15—18$ ГПа, $T = 2200—2500$ °C).

В роботах [9, 10] показано високу ефективність одержання нанодисперсних надтвердих матеріалів на основі кубічного алмазу з використанням вихідної фази в формі оніонів вуглецю. Розмір зерен в таких матеріалах не перевищує 20 нм, а мікротвердість H_v сягає 200—215 ГПа.

Методи дослідження

Метою даної роботи є вивчення механізмів структурно-фазових перетворень в лонсдейліті в умовах високих тисків і температур та встановлення ролі таких перетворень у формуванні зеренної структури компактного матеріалу під тиском $P = 7,7$ ГПа в інтервалі 1700—2100 °C. Для одержання зразків використовували порошок лонсдейліту, синтезованого з порошку графіту в умовах високого квазігидростатичного стиснення. Вміст кубічного алмазу в порошку складав ~20% (мас.).

Мікроструктурні дослідження модельних зразків проведено методами просвічувальної електронної мікроскопії в поєднанні з мікродифракцією з використанням таких об'єктів дослідження, як тонкі фольги, вугільні репліки, отримані від природних зламів зразків, і тонкі відколоті частинки, витягнуті на репліку з поверхні руйнування зразків. Об'єкти дослідження порошку лонсдейліта були одержані внаслідок розміщення частинок на вуглецеву плівку.

Результати дослідження та їх обговорення

Далі розглянемо окремо структурні особливості частинок вихідного порошку і еволюцію структурних перетворень в процесі спікання такого алмазу.

Всі частинки в вихідному алмазі мають форму плоскопаралельних пластинок, тобто успадковують кристаломорфологію частинок вихідного графіту. Розміри частинок в розвиненій поверхні складають 3—5 мкм, а їх товщина — 50—100 нм. Товщину частинок визначено на мікроструктурах руйнування в поздовжньому перерізі модельних зразків, які отримані спіканням за температури $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$. Монофазні частинки (на основі гексагонального алмазу) в більшості випадків характеризуються потрійною текстурою $[11\bar{2}0]_L$ різного ступеня вираженості. Частинки в розвинутій — призматичного типу $(11\bar{2}0)$ — поверхні мають признаки, характерні для ялинкової будови (рис. 1), і три- або чотирирівневу субструктуру. Подібна субструктура властива для частинок алмазу (з вмістом лонсдейліту), синтезованого в умовах обробки графіту в ударних хвилях. Схематичне зображення такої субструктури, за даними [5], наведено на рис. 2. Типові ознаки такої субструктури наступні: розорієнтовані між собою області в частинці (1) знаходяться в вигляді пакетів (2), складених паралельними рейками (3), які, в свою чергу, мають пластинчасту (мікродоменну) субструктуру (4). Характерний вигляд мікродоменної субструктури в частинці лонсдейліту наведено на рис. 3.

На мікроелектронограмі (МЕГ) (рис. 1, б), яка ілюструє потрійну текстуру лонсдейліту, ряди $10l$ представлені у вигляді суцільних тяжів, що вказує на сильне розупорядкування гексагонального алмазу в напрямку осі $[001]$. Це підтверджується і типом МЕГ на рис. 3, де на тяжах $10l$ видно дифузно розмиті вузлові відображення лонсдейліту. Виявлення пластинчастої субструктури в окремих рейках і їх пакетах в цілому (рис. 3) свідчить про те, що розупорядкування обумовлено наявністю високої щільності базисних дефектів упаковки. Подібне розупорядкування та наявність мікродоменної субструктури характерні також для ізоелектронних аналогів лонсдейліту — нітриду бору та карбіду кремнію з алмазоподібними ґратками типу вюртцита, деформованих в умовах високих тиску і температури [11, 12]. Такий структурний стан супроводжує зазвичай фазове перетворення вюртцит \rightarrow сфалерит в указаних сполуках.

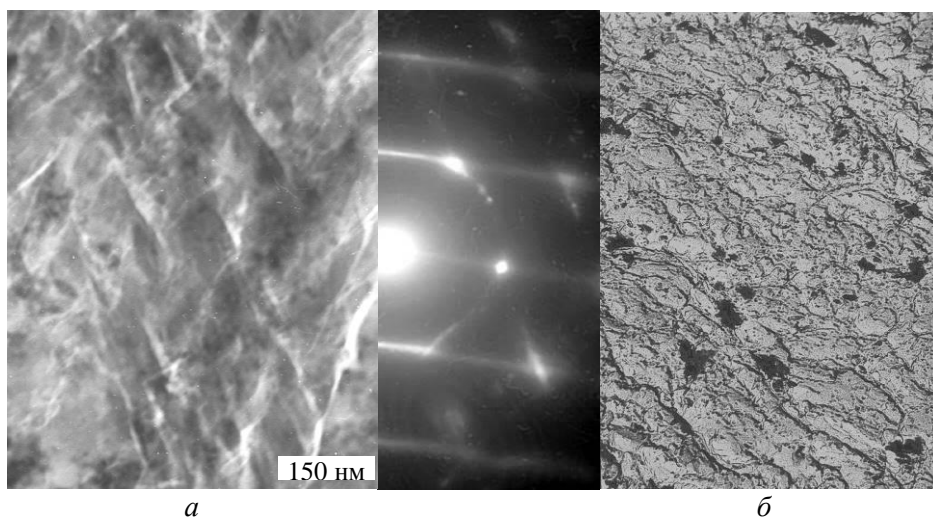


Рис. 1. Типове зображення ялинкової субструктури в частинці лонсдейліту з потрійною текстурою $[11\bar{2}0]_L$ і МЕГ від частинки (а) та мікрорельєфу на розвиненій пласкій поверхні такої частинки (б).

Рис. 2. Схема субструктури частинки (1) лонсдейліту з багаторівневою субструктурою в призматичній площині типу (1120): пакети рейок (2), розорієнтованих на кути 120° ; рейки (3); елементи субструктури в рейках (1), \sim — межі азимутально розорієнтованих ділянок в частинці.

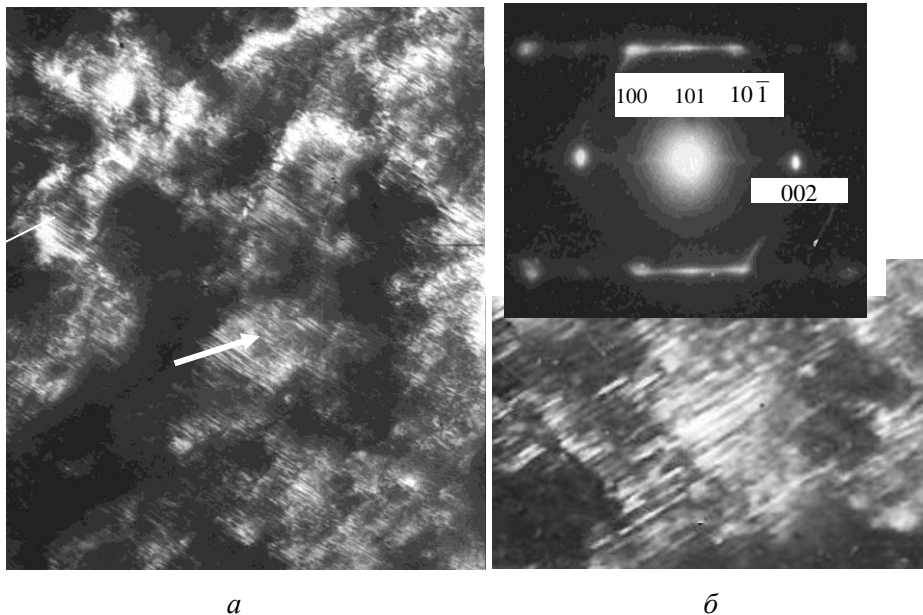
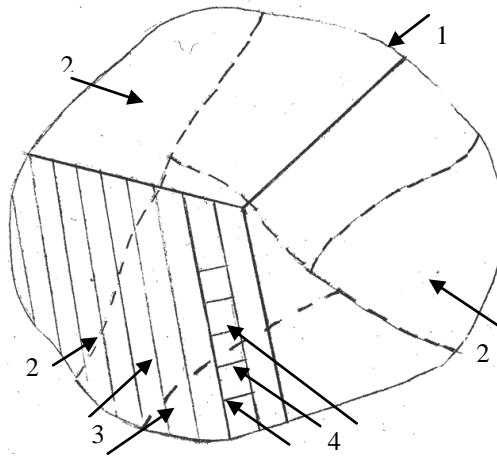


Рис. 3. Типова мікродоменна субструктура в пакетах рейок частинки лонсдейліту в площині $(11\bar{2}0)$ — загальний вигляд (а) та збільшений фрагмент області, вказаної на (а) стрілкою, і МEG від такого фрагмента (б).

Описану будову частинок лонсдейліту зумовлено мартенситним механізмом фазового перетворення графіт \rightarrow лонсдейліт. Механізми перетворення графіту в алмаз гексагональної і кубічної модифікацій детально розглянуті в роботі [13]. Додатковим підтвердженням такого механізму перетворень в процесі синтезу використаного нами порошку лонсдейліту може служити також ялинковий мікрорельєф, що виявляється на розвиненій поверхні частинок (рис. 1, б) в ході дослідження реплік від поперечних зламів модельних зразків, отриманих спіканням за температури 1300°C .

Наперед зазначимо, що в полікристалічних зразках, отриманих в указаному інтервалі температур спікання, містяться локальні області, де проходить фазовий перехід алмаз \rightarrow графіт з утворенням останнього в розупорядкованому стані. Однак в даній роботі розглядаються тільки

механізми структурних перетворень в алмазній складовій зразків, що визначають формування нанозеренної структури. Тому детальне дослідження перетворення алмаз \rightarrow графіт в рамках даної роботи не проводилося.

Аналіз структурних перетворень в частинках лонсдейліту (як монофазних, так і в поєднанні з кубічним алмазом) за природою механізмів розвитку дозволяє виділити кілька етапів, що здійснюються за різних температур спікання.

Починаючи з $T = 1300\text{ }^{\circ}\text{C}$ і більш активно за температур $\geq 1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ проходить ущільнення зразків, що визначається укладанням частинок-пластинок розвиненими площинами паралельно одна однієї. У цьому випадку має місце руйнування, тобто механічне подрібнення або фрагментація частинок, а також пластична формозміна елементів субструктури (рейок) частинок — їх вигини і злами без порушення суцільності, що зумовлює появу розорієнтованих областей. Останнє здійснюється за рахунок деформації незакономірним поворотом (чи скидоутворенням), що є також характерним для деформації вюртцитних нітриду бору та карбіду кремнію в умовах високих тиску та температури [11, 12]. Морфологічні зміни субструктури частинок в ході реалізації першого механізму фрагментації добре виявляються на світлопольних електронно-мікроскопічних зображеннях частинок (порівн. рис. 1 і 4), зміни другого — на темнопольних зображеннях: на рис. 5 видно різні морфологічні різновиди вигинів як пакетів в цілому, так і одиничних рейок в них.

На цьому етапі структуроутворення проходить руйнування кристалографічної текстури в частинках (порівн. МEG на рис. 1 і 4) і має місце початкова стадія фазового перетворення лонсдейліт \rightarrow кубічний алмаз. На рис. 4 на фрагменті тяжа $10l$ (вказано стрілкою) видно системи точкових відображень. Це є свідченням того, що вказане перетворення

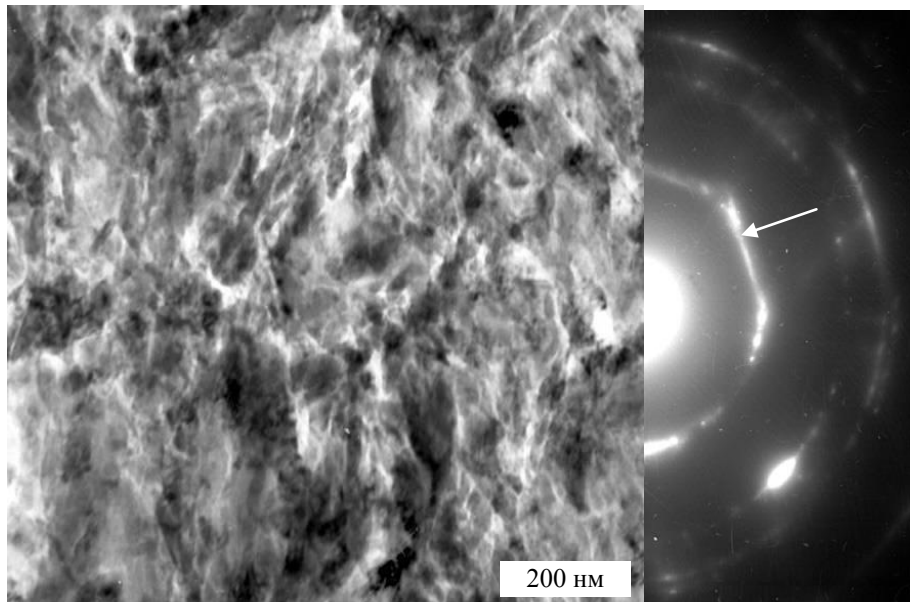
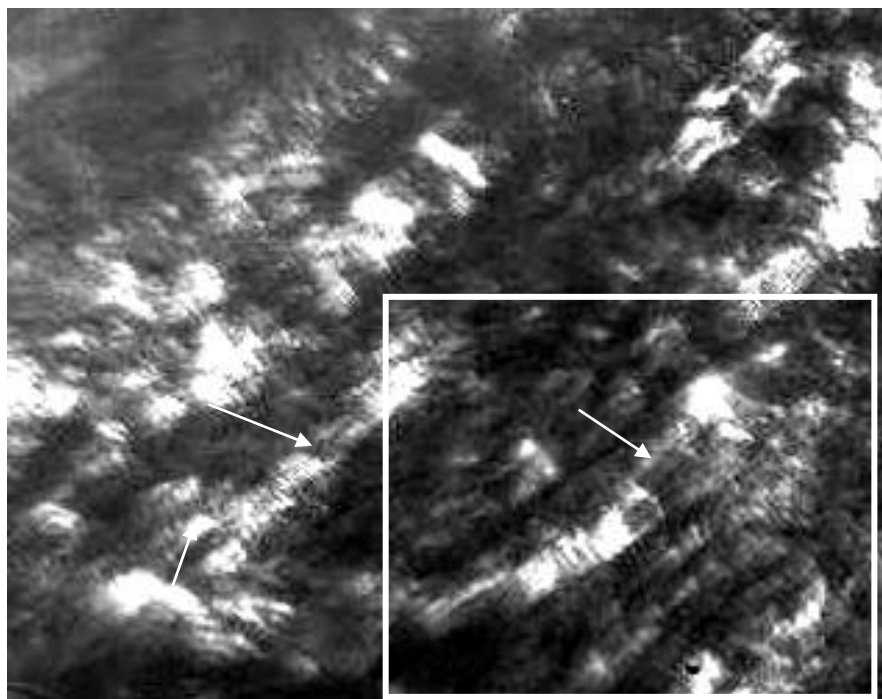
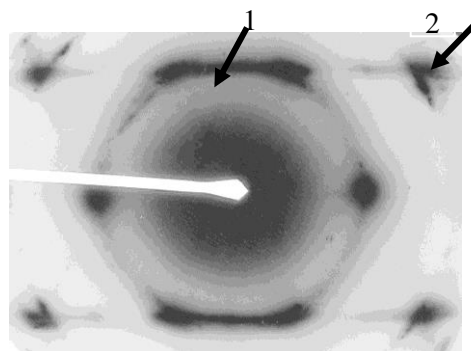


Рис. 4. Субструктура частинки лонсдейліту на стадії механічного диспергування і загальна МEG (див. рис. 1).



a

Рис. 5. Мікродоменна субструктура частинки алмазу (загальний вигляд окремого фрагмента — *a*), обумовлена пластичною формозміною її рейкових (показано стрілкою) складових; МEG (*б*), отримана від виділеної ділянки: (стрілками вказані область посилення тяжа $10l$ (1) та його віялоподібне розщеплення (2) внаслідок наявності розорієнтованих областей в рейках.



б

проходить з формуванням багатошарових політипів як проміжної фазової складової. Відзначимо, що посилення тяжа зумовлено його розщепленням внаслідок розорієнтації фрагментів, утворених у ході деформації рейок по механізму скидоутворення. На розвиток такого перетворення в частинках лонсдейліту вказує і аналіз МEG (рис. 5, *б*): видно, що в ряду $10l$ в області відображення 100 виявляється локальне посилення і далі проходить віялоподібне розщеплення ряду. Це свідчить про нахилання окремих рейок або поєднання нахилання зі зміщенням відносно базисної осі. Подібні процеси мають місце у ході *PT*-спікання вюртцитного нітриду бору [12].

Розвиток зазначеного фазового перетворення підтверджується також характером еволюції мікропластинчастої субструктури в рейках частинок лонсдейліту. На рис. 6 наведено типове зображення такої субструктури на подальшій стадії фазового перетворення за температур 1800—1900 °С. На рис. 6 в цілому (і на фрагменті зі збільшеним зображенням) видно, що в процесі фазового перетворення мікропластинчаста субструктура лонсдейліту трансформується в глобулярну на основі алмазу. Наведена МEG

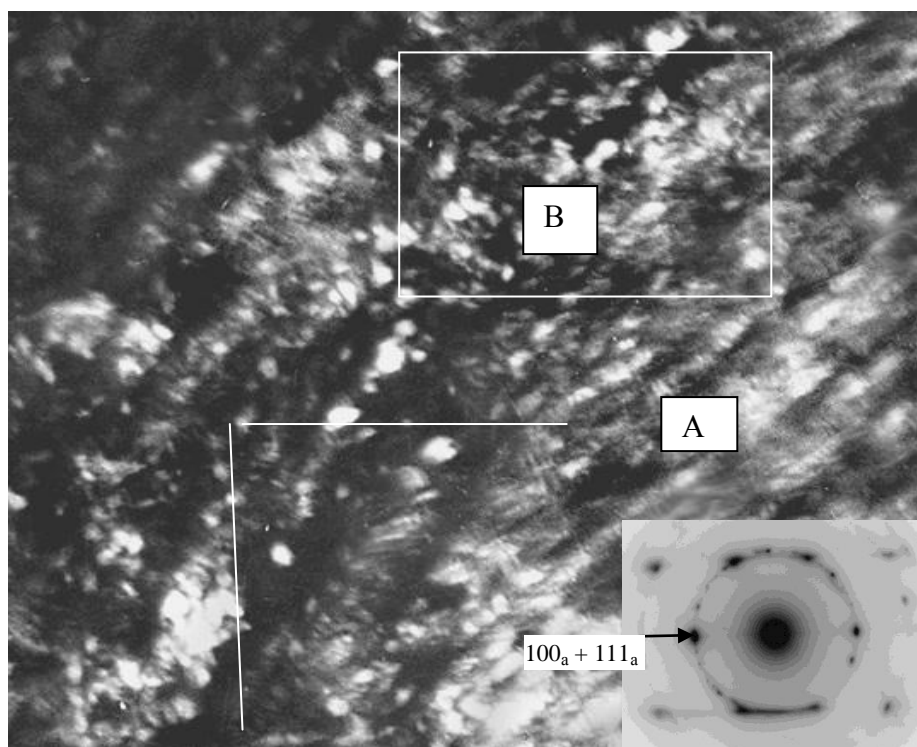


Рис. 6. Зображення фрагмента субструктури (темне поле в сумісному відображенні $001_{\text{л}} + 111_{\text{л}}$, що складається з розупорядкованого лонсдейліту (A) і двофазної (лонсдейліт + кубічний алмаз) області (B), а також МЕГ від виділеної ділянки.

підтверджує наявність в виділеній ділянці розупорядкованого лонсдейліту (ряди $10l$ у вигляді суцільних тяжів) та присутність двофазних мікрообластей (лонсдейліт + кубічний алмаз). Останнє підтверджується наявністю здвоєного кільцевого відображення, що зумовлено поєднанням кілець $002_{\text{л}}$ і $111_{\text{а}}$. На рис. 6, а також 7, а виявляється розмірна неоднорідність зерен навіть у межах одиничних рейок. Видно, що утворені на початковому етапі зерна алмазу мають діапазон розмірів 5—15 нм. На збільшеному зображенні окремої області зерен з такою неоднорідністю (рис. 7, б) спостерігаються групи асоційованих зерен з суцільними межами між ними.

Аналіз структури асоційованих зерен вказує на те, що їх формування проходить в результаті розвитку процесу самозбірки (або самоорганізації) наночастинок, які утворюються в рейках вихідної фази в результаті фазового перетворення лонсдейліт \rightarrow алмаз. Як показано в роботі [4], такий процес здійснюється у ході спікання ультрадисперсного алмазу детонаційного синтезу за умови розміру вихідних частинок 2—7 нм. У цьому разі формуються кристали правильної огранки — додекаедри і ікосаедри. Як видно на рис. 7, б, в, асоціати зерен мають морфологічно плоскі поверхні ограновування. Виявлення асоціатів на темнопольних зображеннях (рис. 7, в) вказує на те, що зерна в них мають близьку орієнтацію.

Фазове перетворення лонсдейліт \rightarrow алмаз в об'ємі полікристалічних зразків, спечених за температур 1800—1900 °С, проходить сильно неоднорідно, що визначає і неоднорідність мікроструктури в цілому. Типовими

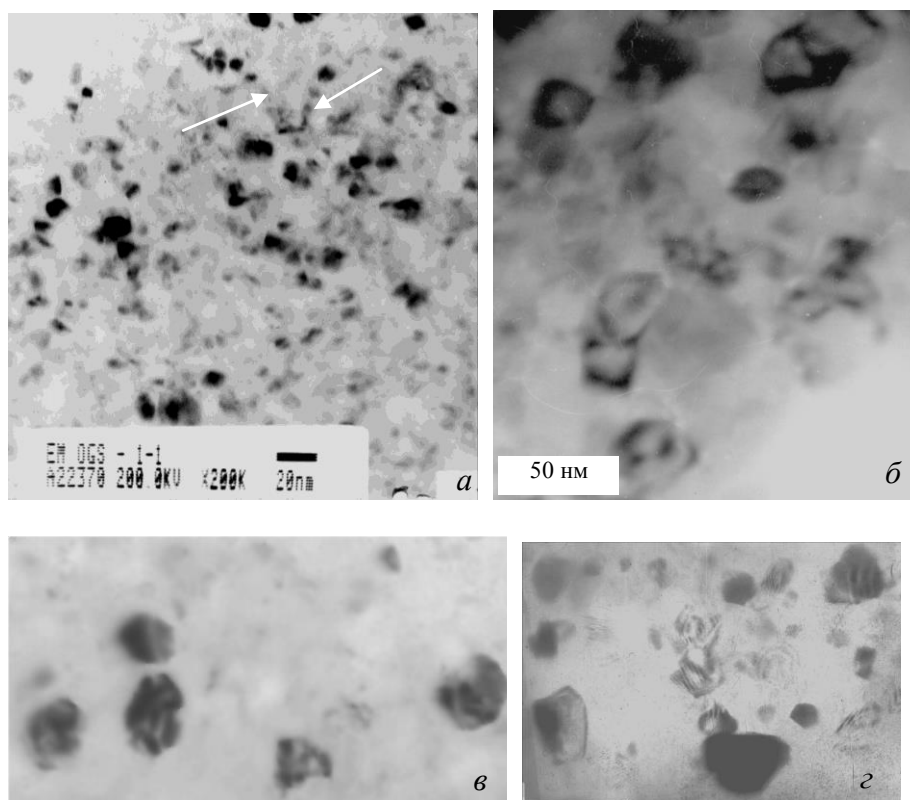
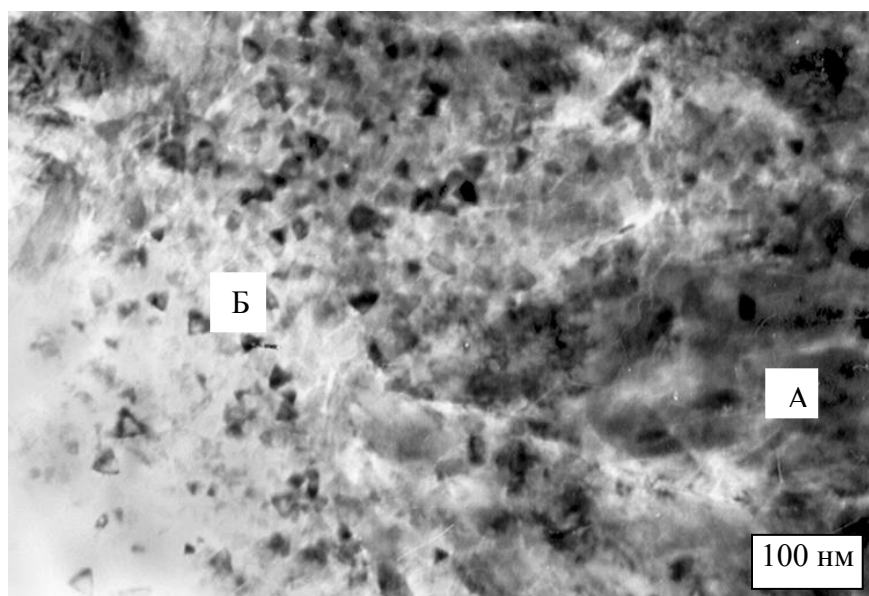


Рис. 7. Зображення окремого фрагмента зеренної структури, яка утворюється в процесі фазового переходу лонсдейліт \rightarrow кубічний алмаз внаслідок перебудови мікродоменої субструктури лонсдейліту: *а* — загальний вигляд (стрілками вказано ланцюжки зерен, які утворилися в окремих рейках вихідного лонсдейліту); *б* — групи асоційованих зерен з межами сполучення; *в* — групи асоційованих зерен у вигляді поліедрів; *г* — монокристалічні зерна, утворені на основі асоційованих груп (*а*, *в*, *г* — темнопольні зображення в сумісному рефлексі — $001_{\text{л}} + 111_{\text{а}}$; *б* — світлопольне).

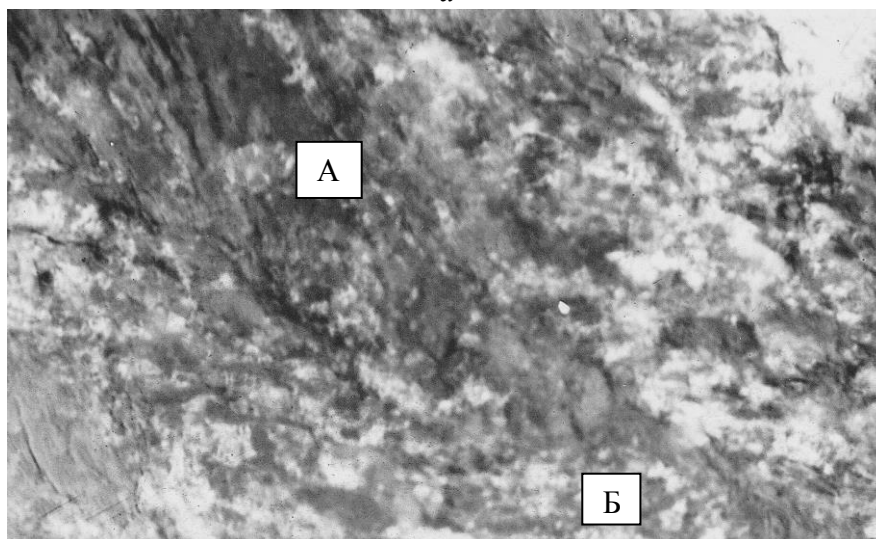
є два різновиди неоднорідностей: локальні області нанозеренної будови в оточенні фрагментованих частинок лонсдейліту (рис. 8, *а*) і області, в яких межують ділянки рейкової субструктури, характерної для вихідного стану частинок (див. рис. 1, *а* і 2, *а*), з областями (рис. 8, *б*), де виявляються мікроструктурні особливості перебудови такої субструктури, обумовлені фазовим перетворенням лонсдейліт \rightarrow алмаз (див. рис. 6).

Основною складовою зразків, спечених за температури 2000 °С, є області нанозеренної структури: діапазон розмірів зерен становить 50—70 нм. Аналіз МЕГ від областей таких зерен свідчить про наявність в них кубічного алмазу і лонсдейліту (рис. 9).

Тільки зразки, спечені за температури 2100 °С, практично повністю складаються з кубічного алмазу і мають добре виражену зеренну структуру (рис. 10), діапазон розмірів зерен не перевищує 100 нм. У деяких зернах виявляються двійники, які зазвичай характерні для кубічного алмазу. Як видно на рис. 9, в окремих областях структури між зернами з плоскими поверхнями огранки спостерігаються тонкі границі. Це дозволяє зробити висновок, що деяке укрупнення зерен з ростом температури спікання (від 2000 до 2100 °С) обумовлено як формуванням монокристалічних



a



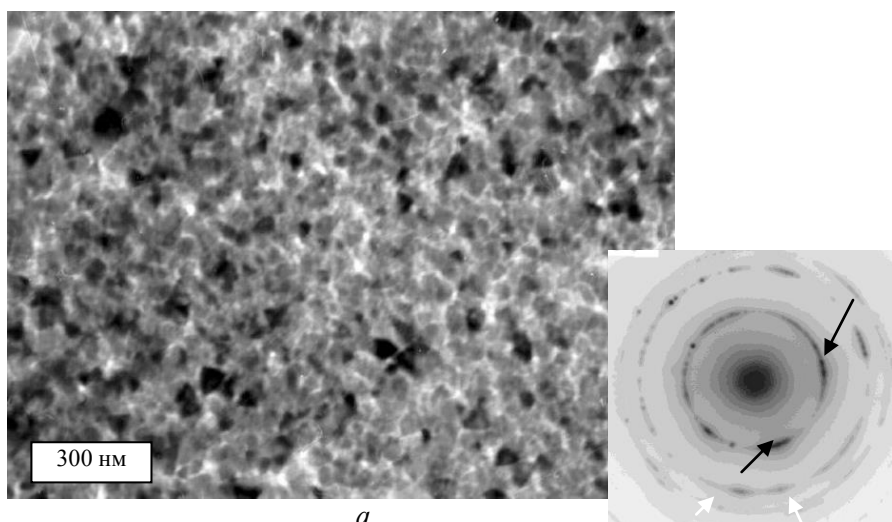
б

Рис. 8. Зображення типових областей в двофазних полікристалах: *a* — локальна неоднорідність, де області рейкової субструктури, які є характерними для лонсдейліту або початкової стадії його перетворення в алмаз (А), межують з областями нанозеренної структури (Б); *б* — області ламінарної будови А (фрагменти збережених пакетів рейок, що містяться у вихідній субструктурі лонсдейліту (див. рис. 1, *a*)) в поєднанні з областями нанозеренної будови Б.

зерен на основі асоціатів які утворюються за температури менше 2100 °С (див. рис. 7, *з*), так і розвитком збиральної рекристалізації за температури 2100 °С.

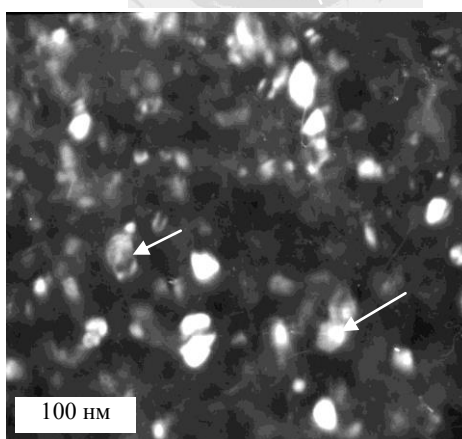
Висновки

Аналіз результатів електронно-мікроскопічного дослідження еволюції структурно-фазових перетворень в процесі спікання порошку лонсдейліту (з незначним вмістом кубічного алмазу) дозволяє зробити висновок, що



a

Рис. 9. Загальний вигляд зеренної структури зразків, отриманих спіканням вихідних порошків лонсдейліту за температури 2000 °С (*a*) і типова МЕГ (*б*, стрілками вказано фрагменти кільця, де поєднано відображення 002_л і 111_а), темнопольне зображення у сумісному відображенні (*в*, стрілками вказано зерна з суцільними тонкими межами сполучення між ними).



б

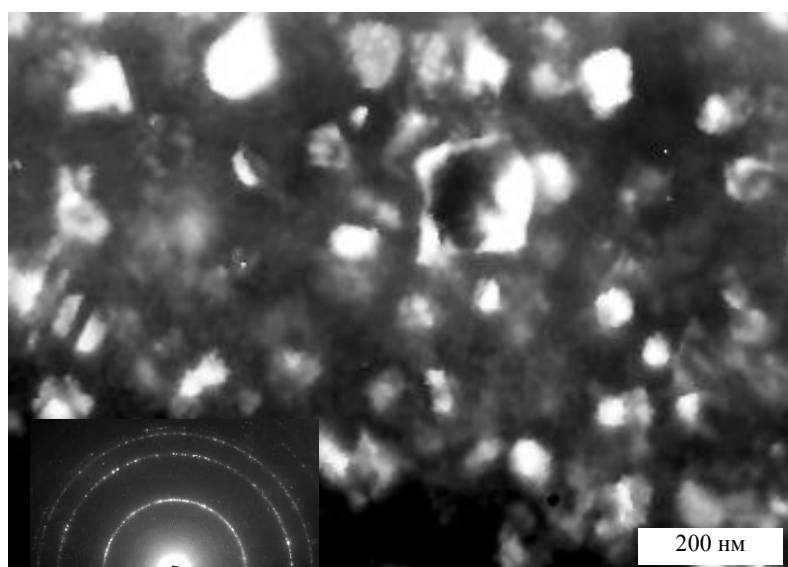


Рис. 10. Зображення зеренної структури, типової для зразків, отриманих спіканням за температури 2100 °С, та відповідна МЕГ.

структурування в інтервалі 1700—2100 °С визначається такою сукупністю структурних перетворень. 1. Диспергування вихідних частинок лонсдейліту як внаслідок механічного руйнування, так і за рахунок пластичної фрагментації елементів субструктури пакетів і рейок частинок в результаті деформації шляхом скидоутворення без порушення суцільності. Ці процеси сприяють руйнуванню кристалографічної текстури частинок. 2. Кристалоорієнтоване фазове перетворення лонсдейліт → кубічний алмаз здійснюється в межах рейок (як елементів субструктури лонсдейліту). Помітне фазове перетворення реалізується вже за температур 1800—1900 °С. Його розвиток проходить неоднорідно як в окремих областях частинок, так і в об'ємі зразків. Це приводить до утворення двофазного стану зразків. Діапазон розмірів зерен утвореної фази за вказаної температури становить 5—15 нм. На цій стадії проходить також формування асоціатів (груп) зерен по типу самозбірки. 3. Наступне укрупнення зерен за температур 2000—2100 °С визначається розвитком процесів коалесценції зерен в асоціатах з утворенням монокристалного стану, формуванням границь між окремими зернами і розвитком збиральної рекристалізації. Розміри зерен після спікання за температури 2000 °С не перевищують 70 нм, а після 2100 °С — 100 нм.

Встановлено, що структурні перетворення в лонсдейліті реалізуються механізмами, які характерні для його ізоелектронних двохатомних сполук (нітриду бору та карбіду кремнію вюртцитних модифікацій). Це розупорядкування в напрямку базисної вісі з утворенням мікродоменної субструктури, формування багаточастинкових політипів у ході фазового перетворення вихідних гексагональних модифікацій в кубічні, пластична деформація скидоутворенням.

Одержані в даній роботі результати свідчать про можливість отримання на основі вихідних порошків лонсдейліту за умови $P = 7,7$ ГПа в інтервалі $T = 2000—2100$ °С нанодисперсних матеріалів як двофазних (лонсдейліт + кубічний алмаз), так і монофазних (кубічний алмаз).

Список літератури

1. Liu J., Zhan G., Wang Y., Yan X., Liu F., Wang P., Lei L., Peng F., Kou Z., Xe D. Superstrong micro-grained polycrystalline diamond compact through work hardening under high pressure. *Appl. Phys. Lett.* 2018. Vol. 112. P. 61901.
2. Олейник Г.С., Ярош В.В., Даниленко Н.В. Влияние ударной предобработки исходных порошков алмаза на формирование микроструктуры поликристаллических материалов на его основе. *Сверхтвердые материалы*. 2000. № 1. С. 12—21.
3. Бочечка О.О. *Фізико-хімічні основи спікання алмазних порошків під дією високого тиску та високої температури*. К.: Наук. думка, 2019. 238 с.
4. Олейник Г.С., Котко А.В. Самоорганизация частиц ультрадисперсного алмаза в условиях нагрева при высоком давлении. *Письма в ЖТФ*. 2008. Т. 34, № 15. С. 55—61.
5. Олейник Г.С., Котко А.В., Трофимова Л.Н. Особенности формирования зеренной структуры в компактных материалах на основе исходных порошков алмаза динамического синтеза. *Электронная микроскопия и прочность материалов*. К.: Ин-т пробл. материаловедения НАН Украины. 2006. Вып. 13. С. 160—170.
6. Irifune T., Kurio A., Sakamoto S., Inoue T., Samiya H. Ultrahard polycrystalline diamond from graphite. *Nature*. 2003. Vol. 421. P. 599—600.

7. Samiya H., Irifune N. Microstructure and mechanical properties of hardness nano-polycrystalline diamonds. *Sci. Technical. Rev.* 2008. No. 66. P. 85—92.
8. Samiya H., Irifune N., Kurio F., Sakamoto S., Inoue T. Microstructure features of polycrystalline diamond synthesized directly from graphite under static high pressure. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 445—450.
9. Huang Q., Yu D., Xu W., Ma Y., Wang Y. Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability. *Nature*. 2014. Vol. 510 (7504). P. 250—243.
10. Tang H., Yan X., Yu P., Hu Q., Wang Y., Wu L., Zou Q., Ke Y., Zhao Y. Revealing the formation mechanism of ultrahard nanotwinned diamond from onion carbon. *Carbon*. 2018; doi: 190.1016/j. carbon. 2017.123.027.
11. Олейник Г.С., Даниленко Н.В. Пластическая фрагментация кристаллов 2HBN и 6HSiC при термобарической обработке. *Кристаллография*. 2002. № 6. С. 906—913.
12. Олейник Г.С. Структурные превращения при формировании сверхтвердых материалов на основе исходных порошков вюртцитного нитрида бора. *Сверхтвердые материалы*. 2012. № 1. С. 3—26.
13. Курдюмов А.В., Слесарев В.Н., Островская Н.Ф. Особенности структуры и механизм формирования лонсдейлита. *Докл. АН СССР*. 1980. Т. 255, № 6. С. 1382—1385.

References

1. Liu J., Zhan G., Wang Y., Yan X., Liu F., Wang P., Lei L., Peng F., Kou Z., Xe D. Superstrong micro-grained polycrystalline diamond compact through work hardening under high pressure. *Appl. Phys. Lett.* 2018. Vol. 112. P. 61901.
2. Oliinyk H.S., Yaroshch V.V., Danylenko M.V. Vplyv udarnoi poperednoi obrobky vykhidnykh poroshkiv almazu na formuvannia mikrostruktury polikrystalichnykh materialiv na yoho osnovi [Influence of the shock pretreatment of initial diamond powders on the formation of the microstructure of polycrystalline materials based on it]. *Nadtverdi materialy*. 2000. No. 1. P. 12—21 [in Russian].
3. Bohechka O.O. *Fizyko-khimichni osnovy spikannia almaznykh poroshkiv pid diiei vysokoho tysku ta vysokoi temperatury* [Physico-chemical fundamentals of sintering of diamond powders under the action of high pressure and high temperature]. Kiev: Nauk. dumka, 2019. 238 p. [in Ukrainian].
4. Oliinyk H.S., Kotko A.V. Samoorhanizatsiia chastynok ultradispersnoho almazu v umovakh nahrivu pry vysokomu tysku [Self-organization of ultrafine diamond particles under the conditions of high pressure heating]. *Lysty v ZhTF*. 2008. Vol. 34, No. 15. P. 55—61 [in Russian].
5. Oliinyk H.S., Kotko A.V., Trofimova L.M. Osoblyvosti formuvannia zeren struktury v kompaktnykh materialakh na osnovi vykhidnykh poroshkiv almazu dynamichnoho syntezy [Features of formation of the grain structure in compact materials based on initial diamond powders obtained by dynamic synthesis]. *Elektronna mikroskopiia i mitsnist materialiv*. Kiev: In-t probl. materialovedeniia NAN Ukrainy. 2006. Issue 13. P. 160—170 [in Russian].
6. Irifune T., Kurio A., Sakamoto S., Inoue T., Samiya H. Ultrahard polycrystalline diamond from graphite. *Nature*. 2003. Vol. 421. P. 599—600.
7. Samiya H., Irifune N. Microstructure and mechanical properties of hardness nano-polycrystalline diamonds. *Sci. Technical. Rev.* 2008. No. 66. P. 85—92.
8. Samiya H., Irifune N., Kurio F., Sakamoto S., Inoue T. Microstructure features of polycrystalline diamond synthesized directly from graphite under static high pressure. *J. Mater. Sci.* 2004. Vol. 39. P. 445—450.
9. Huang Q., Yu D., Xu W., Ma Y., Wang Y. Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability. *Nature*. 2014. Vol. 510 (7504). P. 250—243.

10. Tang H., Yan X., Yu P., Hu Q., Wang Y., Wu L., Zou Q., Ke Y., Zhao Y. Revealing the formation mechanism of ultrahard nanotwinned diamond from onion carbon. *Carbon*. 2018; doi: 190.1016/j. carbon. 2017.123.027.
11. Oliinyk H.S., Danylenko M.V. Plastychna frahmentatsiia krystaliv 2NBN i 6NSiC pry termobarychnii obrobtsi [Plastic fragmentation of 2HBN and 6HSiC crystals during thermobaric treatment]. *Krystalohrafiia*. 2002. No. 6. P. 906—913 [in Russian].
12. Oliinyk H.S. Strukturni peretvorennia pry formuvanni nadtverdykh materialiv na osnovi vykhidnykh poroshkiv viurttsytnoho nitrydu boru [Structural transformations in the formation of superhard materials based on the wurtzitic boron nitride initial powders]. *Nadtverdi materialy*. 2012. No. 1. P. 3—26 [in Russian].
13. Kurdiumov O.V., Sliesariiev V.N., Ostrovska N.F. Osoblyvosti struktury ta mekhanizm formuvannia lonsdeilita [Features of the structure and mechanism of formation of lonsdaleite]. *Dop. AN SRSR*. 1980. Vol. 255, No. 6. P. 1382—1385 [in Russian].

Features of formation of nanodisperse granular structure during P-T sintering of hexagonal diamond (lonsdaleite) powder

G. S. Oleynik, A. V. Kotko, Yu. M. Solonin, O. O. Bochechka,
A. I. Chernienko, E. M. Lutsak

Results of an electron microscopic investigation of particles of lonsdaleite powder with additives of cubic diamond and polycrystalline specimens based on it at $P = 7,7$ GPa in the temperature range 1700—1900 °C are presented. Lonsdaleite particles are characterized by a predominantly ternary texture $[1120]_I$ of different degree of perfection. Structural mechanisms of transformations in lonsdaleite particles, which cause the formation of nanograined structure in sintering, have been established. The initial stage is the mechanical dispersion of particles and dispersion as a result of plastic faulting deformation, which promotes their fragmentation without breakdown of continuity. The indicated processes lead to the destruction of texture in particles. Beginning from 1700 °C, the lonsdaleite → cubic diamond phase transformation with the orientation ratio $(111)_A(001)_I$ occurs. It is realized within rods as elements of the substructure of lonsdaleite. At 1900 °C, the size of detected elements of the structure (grains) is 5—15 nm. Beginning from 2000 °C, the self-association of such grains into aggregates with sizes up to 70 nm and the subsequent process of coalescence of grains in aggregates with the formation of the monocrystalline state occur. The next stage of formation of the granular structure is caused by the formation of grain boundaries and development of collective recrystallization. After sintering at $T = 2100$ °C, the grain size in specimens does not exceed 100 nm. It has been established that the transformation in lonsdaleite proceeds by structural mechanisms that are characteristic of wurtzite modifications of boron nitride and silicon carbide (strong disordering in the direction of the basal axis, plastic faulting deformation, and formation of multilayer polytypes during the hexagonal-to-cubic phase transformation).

Keywords: lonsdaleite, particles, sintering, fragmentation, grains, coalescence.