

高温高压下透明纳米聚晶金刚石的合成与微观形貌

张松朋¹, 但雅倩¹, 陈 旺¹, 江 皓¹, 崔思雯², 赵行斌¹, 朱品文², 崔 田¹, 马帅领¹

(1. 宁波大学物理科学与技术学院&高压物理科学研究院, 浙江 宁波 315211;

2. 吉林大学, 超硬材料国家重点实验室, 长春 130012)

摘 要: 透明陶瓷是一种具有广泛应用前景的新一代无机非金属材料, 而透明纳米聚晶金刚石具有极高的硬度和良好的透光性, 是透明陶瓷中极具代表的典型材料之一。本工作介绍了一种在高温高压条件下制备的超硬透明陶瓷—纳米聚晶金刚石, 并对其性能进行了 X 射线衍射、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、Raman 等测试分析。结果表明: 高温高压法是一种制备高性能透明陶瓷的有效途径, 石墨原材料可在 15 GPa、2 600 °C、保温 1 min 条件下转变为透明的纳米聚晶金刚石。同时, 样品腔的温度梯度导致样品透明度不均匀, 温度的升高有利于增加纳米聚晶金刚石的透明度。形貌测试分析结果表明样品存在马氏体相变的层状结构和扩散型相变的均匀颗粒结构, 层厚和晶粒尺寸均约为 100 nm。高压和应力导致样品内部出现部分位错, 有助于提高样品的力学强度。纳米聚晶金刚石作为硬度最高的透明陶瓷, 有望在极端条件下的特殊光学窗口等领域得到广泛应用。

关键词: 透明陶瓷; 透明纳米聚晶金刚石; 高温高压合成

中图分类号: TQ175 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2024)03-0804-08

网络出版时间: 2024-02-06



传统意义上的陶瓷是不透明的, 而透明陶瓷是指在可见光范围内透明且具有陶瓷类特征的多晶无机非金属材料, 其既具有传统陶瓷材料的高熔点、高强度、高绝缘、耐腐蚀、耐高温等优异性能, 又具备良好的透光性^[1], 与普通光学材料相比优势显著。世界上第一块透明陶瓷是由美国陶瓷学家 Coble^[2]于 1959 年制造的氧化铝陶瓷。经过多年发展, 人们已成功研制出数 10 种透明陶瓷, 如氧化物透明陶瓷 Al_2O_3 ^[3-4]、 Y_2O_3 ^[5]、 ZrO_2 ^[6]、 MgO ^[7]等; 透明光电陶瓷 MgAl_2O_4 ^[8-9]、 AlON ^[10]、 AlN ^[11]、 PLZT ^[12]; 透明激光陶瓷 YAG ^[13]及透明闪烁陶瓷 YGO ^[14]、 GGG ^[15]、 $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ^[16]等^[17]。透明陶瓷具有各向同性的高机械强度, 适合大规模生产, 是替代单晶陶瓷的理想材料。同时, 在形状要求特殊的光学零部件和激光材料方面, 透明陶瓷具有无可比拟的优势。目前, 透明陶瓷在新型照明技术、高温高

压及腐蚀环境下的观测窗口、红外探测用窗、导弹用防护整流罩、军事用透明装甲等领域应用广泛、潜力巨大^[18-19]。

金刚石作为自然界中最坚硬的物质, 具有极高的热导率、宽光谱透射范围和良好的化学稳定性, 是恶劣和极端环境下理想的透明陶瓷材料。然而金刚石单晶具有脆性, 容易沿着(111)解理面破碎^[20], 这极大地限制了单晶金刚石的应用。纳米聚晶金刚石(NPD)是纳米级粒径金刚石小颗粒的聚合体, 晶粒之间通过金刚石直接成键聚集成致密结构^[21-22]。由于颗粒间的无序堆积导致纳米聚晶金刚石的宏观性质表现出各向同性, 不存在方向性和解理面^[23], 具有比单晶金刚石更加优异的力学性质。为了合成出纳米聚晶金刚石, 研究者尝试了多种方法, 如爆炸法、化学气相沉积法、金刚石对顶砧高温高压法、静高压瞬间高温法等。2003 年, 日本爱媛大学 Irifune

收稿日期: 2023-08-29。 修订日期: 2023-09-28。

基金项目: 本研究受国家自然科学基金(12204254, 11904119, 11974131, 12204254, 12174348); 浙江省自然科学基金项目(2018YFA0703400; LQ23A040005); 超硬材料国家重点实验室开放课题 202311, 202107 和 2021R01004 的资助。

第一作者: 张松朋(1999—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 马帅领(1989—), 男, 副研究员;

但雅倩(1995—), 女, 助理实验师。

Received date: 2023-08-29. Revised date: 2023-09-28.

First author: ZHANG Songpeng (1999—), male, Master candidate.

E-mail: pp148168@163.com

Correspondent author: MA Shuailing (1989—), male, Ph.D., Associate Researcher;

DAN Yaqian (1995—), female, Assistant Experimentalist.

E-mail: msljlu@163.com; danyaqian@nbu.edu.cn

等在 15 GPa、2 300 °C 条件下制备出超硬的纳米聚晶金刚石样品, 由几十纳米细金刚石颗粒组成的单相(无黏结剂)纳米聚晶金刚石^[21], 颗粒之间牢固结合, 形成致密结构, 其硬度值达到 120~140 GPa 左右, 高于金刚石单晶, 不具有各向异性^[24-25]。在实际应用中, 其切削使用寿命是普通聚晶金刚石的数倍^[26], 从而引发了人们对纳米聚晶金刚石的广泛研究。目前, 利用石墨类原料(高纯石墨、高定向石墨)、非晶碳源(非晶碳、碳黑)、碳纳米管^[27]、富勒烯^[28]等作为碳源, 在不同的温度和压力下可制备出具有不同性能的纳米聚晶金刚石。如 2005 年, 德国 BGI 课题组采用富勒烯为原料, 在 20 GPa、2 000 °C 条件下制备出直径 5 mm 左右的纳米聚晶金刚石^[29]; 2014 年, 田永君等利用洋葱碳为原料制备出纳米聚晶金刚石, 其内部存在大量的孪晶缺陷, 进一步提升纳米聚晶金刚石的硬度至 200 GPa 左右^[30]。迄今为止, 纳米聚晶金刚石的制备已取得了较大进展, 但透明纳米聚晶金刚石的制备及在透光性等领域应用较少, 缺乏对纳米聚晶金刚石的透明机理和缺陷形成机理的深入探究。

本工作采用 Kawai 型 6-8 压机装置, 在 15 GPa、1 800~2 600 °C 的高温高压条件下成功合成出透明的纳米聚晶金刚石材料。通过对样品进行 X 射线衍射(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和透射电子显微镜(TEM)表征, 不仅发现样品中存在纳米层状和均匀的纳米颗粒结构, 而且颗粒内部存在大量的堆叠层错。经分析, 层状和颗粒结构分别对应不同的转变机制, 且位错的出现与高压下的非静水压性有关。因此, 本工作提出一种在非静水压下制备纳米聚晶金刚石的高温高压法, 可实现高位错密度, 有效提升其力学性能。

1 实验

1.1 实验装置

采用 Kawai 型 6-8 压机装置(1 000 t), 如图 1a 所示, 利用 10-5 组装产生高温高压, 组装结构如图 1b~图 1e 所示。高压组件由 MgO 八面体传压介质和 LaCrO₃ 加热器绝缘管组成, 使用截角长度为 5 mm 的碳化钨砧在 12~18 GPa 的压力下进行实验, 使用 C 型 W5%Re-W26%Re 热电偶测量温度,

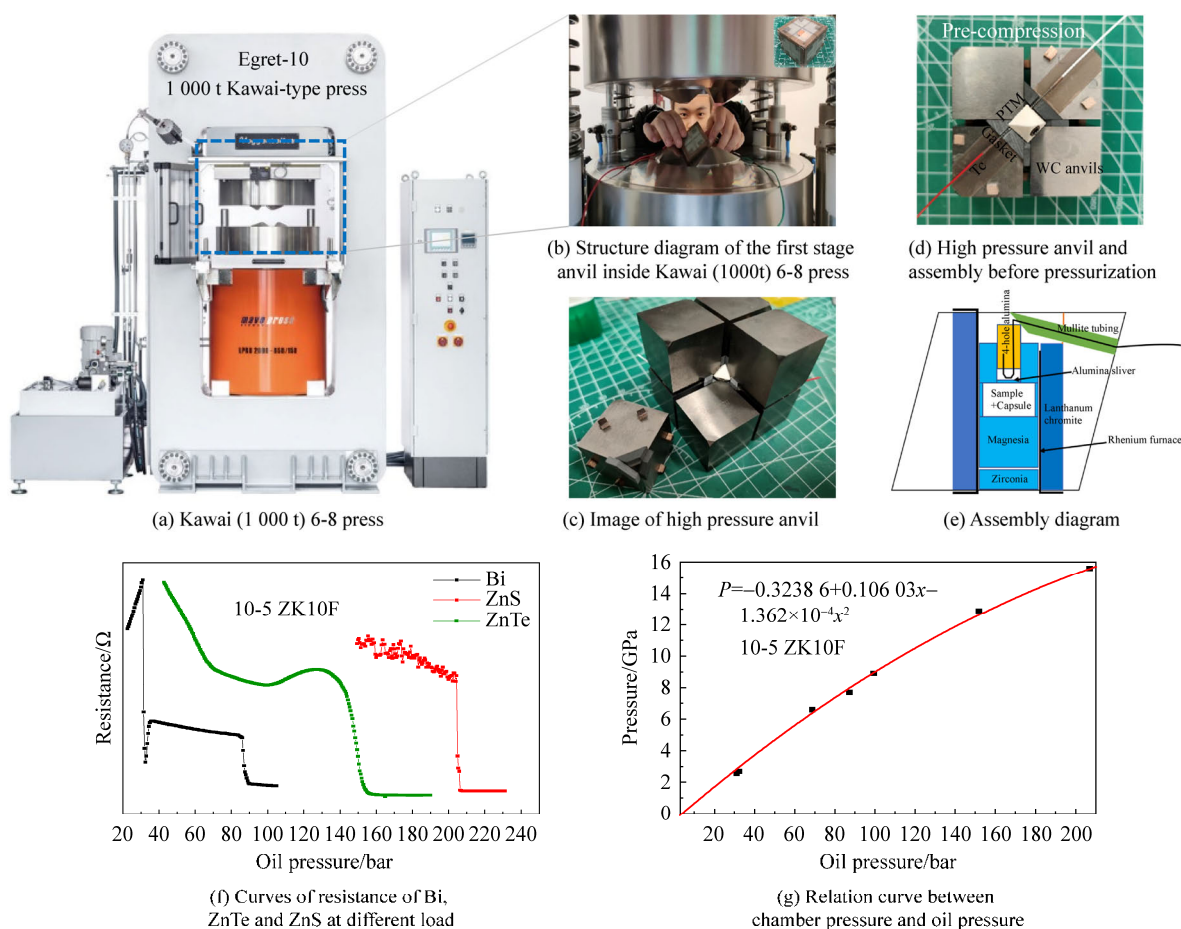


图 1 实验装置、组装结构图及压力标定曲线

Fig. 1 Experimental device, assembly diagram and pressure calibration curve

精度为 ± 50 K。压力根据基准物质(Bi, ZnTe 和 ZnS)在室温下的相变进行校准, 所获得的油压与电阻关系曲线如图 1f 所示。在所有运行情况下, 压力和温度的误差范围分别在 0.5 GPa 和 50 K 以内。腔体压力与油压的关系曲线如图 1g 所示。

1.2 样品制备

首先将前驱体材料高纯石墨粉[99.999 9% (质量分数)]预压成圆柱状($\phi=2.5$ mm, $h=2$ mm), 用氧化铝包裹放入组装, 程控均匀升压 8 h 至 15 GPa。然后, 利用铼(Re)加热器进行加热, 按照 200 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速度均匀升温至 1 800、2 300、2 600 $^{\circ}\text{C}$ 。保温若干时间后, 以 200 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率缓慢降至室温, 经 15 h 缓慢卸压至常压。

1.3 样品表征

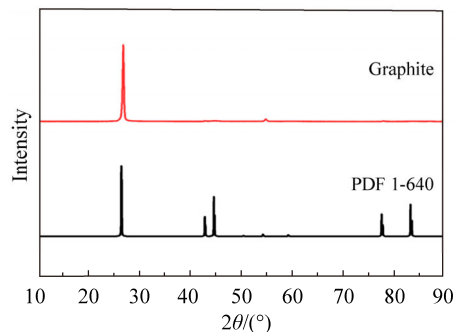
首先取出样品进行光学显微镜观测, 然后将样品进行抛光处理, 采用 Rigaku FR-X 型 X 射线衍射仪(靶材为 Mo, 波长 $\lambda=0.709\ 3$ Å)分析样品的晶相组成。采用 Mono Vista CRS⁺型 Raman 光谱仪进行 Raman 测试, 激发光波长为 532 nm。采用日立 SU-70 扫描电子显微镜分析样品的表面形貌。利用聚焦离子束(FIB)进行透射样品的制备。采用 JEM-2200FS 型透射电子显微镜测试样品的电子衍射(SAED)和高分辨透射电子显微镜图像(HRTEM)。

2 结果与讨论

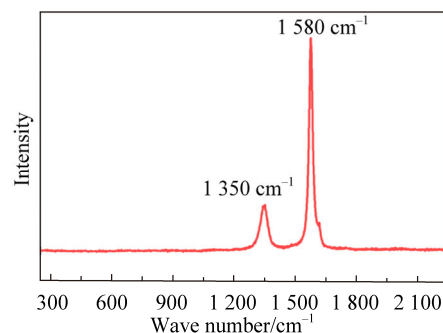
图 2 为前驱体石墨粉结构和形貌。从图 2a 可以看出: 石墨粉的主相基本与标准 PDF 1-640 卡片的衍射峰相对应, 没有杂质峰; 但(002)晶面具有较强的衍射峰, 表明使用的石墨粉具有较强的择优取向。图 2b 为石墨粉的 Raman 光谱, 其特征峰为 D 峰 1 350 cm^{-1} 和 G 峰 1 580 cm^{-1} , 与标准石墨的特征峰一致, D 峰和 G 峰分别代表石墨中的缺陷峰和石墨层的呼吸振动峰, 其中较低的 $I_{\text{D}}/I_{\text{G}}=0.22$, 表明石墨原料中具有较低的缺陷含量。结合 XRD 谱和 Raman 光谱分析可知石墨粉具有较高的纯度和结晶性。从图 2c 和图 2d 可以看出, 石墨晶粒表面光滑、平整, 整体呈层状结构, 粒径为 10~100 μm , 并且存在团聚现象, 符合石墨层状结构的特点。

在固定压力 15 GPa 和 1 800、2 300、2 600 $^{\circ}\text{C}$ 的温度下, 进行 5 次合成实验。样品 XRD 分析结果如图 3a 所示。从图 3a 可以看出: 在 1 800 $^{\circ}\text{C}$ 条件下保温 15 min 后, 样品中出现了金刚石晶相, 但在此温度下石墨向金刚石转变并不完全, 样品中仍存在原料石墨的杂质峰。在 2 300 $^{\circ}\text{C}$ 条件下分别保

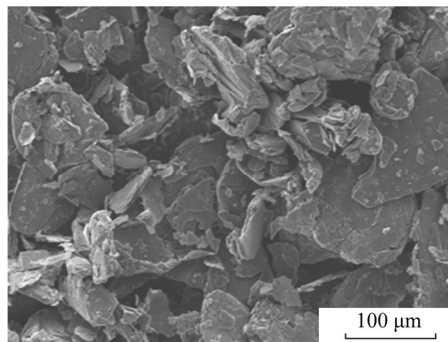
温 30 s 和 1 min 后, 几乎不再有石墨杂质峰的出现, 说明此时石墨完全转变为金刚石; 保温 5 min 的样品出现了弱小的杂质峰, 这是因为实验过程中沾染了组装中的氮化硼所造成的。在 2 600 $^{\circ}\text{C}$ 条件下保



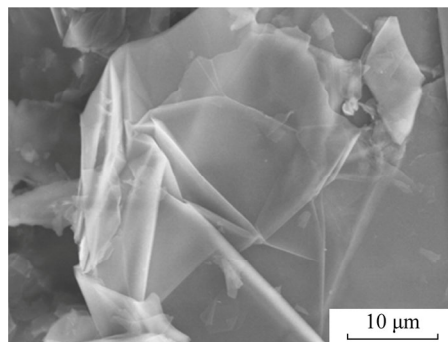
(a) XRD pattern of graphite



(b) Raman pattern of graphite



(c) SEM images of graphite



(d) SEM images of graphite

图 2 前驱体石墨粉结构和形貌

Fig. 2 Structure and morphology of precursor graphite powder

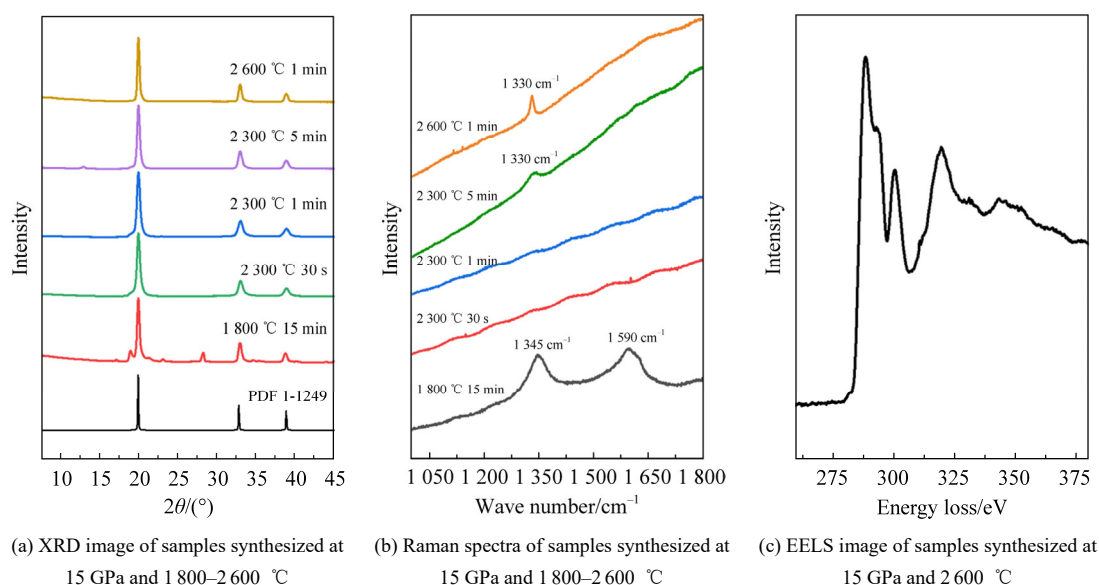


图 3 不同温度和高压下合成样品的结构与性能

Fig. 3 Structure and morphology of synthetic samples at different temperatures and high pressures

温 1 min 的样品无残余石墨相及其它相出现, 说明此时石墨已经完全转化为纯净的立方相金刚石, 高温有利于石墨向金刚石转变。上述结果表明, 在超高压和超高温条件下, 短时间内石墨能够转变为金刚石, 而不需要长时间的保温。从图 3b 可以看出: 在 1 800 °C 时, 样品在 1 590 cm^{-1} 处有石墨的振动峰出现, 说明此时仍有未转化的石墨。在 2 300 °C 时样品 Raman 信号差甚至几乎没有信号, 可能是由于低温下样品结晶性较差造成的, 而在 2 600 °C 时曲线具有明显的立方金刚石特征, 1 330 cm^{-1} 处出现 Raman 峰, 是典型的金刚石一阶 Raman 谱线^[31], 由此表明, 升高温度有利于提高样品的结晶度。另外, 还对 2 600 °C 制备所得的样品进行了电子能量损失谱(EELS)测试, 检测样品的成键状态, 如图 3c 所示。在 284 eV 时, EELS 测量证实纳米聚晶金刚石样品表现出较高的碳 k-边能量损失谱, 这来源于 1s 核能级到 σ^* 键(1s 向 σ^* 跃迁), 说明 NPD 中的 sp^2 键全部消失。石墨是层状结构, 同层之间由六边形网格构建而成, 当石墨转化成金刚石后, 由二维层状结构转变为立方结构, 同时振动模式也发生了变化, C—C 化学键由之前的 sp^2 杂化变成了 sp^3 杂化^[32], 说明样品为高纯的金刚石。

图 4 为样品在光学显微镜下的光学照片。由图 4 可以看出, 图 4c 中样品完全透明, 偏淡黄色, 透明性较好。图 4a 中样品外部表现出一圈白色区域, 该区域为立方氮化硼样品(如图 4a 箭头所示), 由于使用氮化硼包裹样品, 在高温高压下氮化硼转

变为透明的立方氮化硼, 且样品硬度较高, 无法清除。图 4a 和图 4b 中样品未呈现透明状态, 可能与样品的气孔率较高及样品内部存在杂质有关。石墨不存在带隙, 是本征不透明的材料, 结合图 3 中的 XRD 谱和 Raman 光谱可知低温下合成的样品中还存在一定量的未发生反应的石墨, 因而导致样品是不透明的。而图 4c 和图 4d 中样品一端透明, 另一端不透明(如图 4c 和图 4d 箭头所示), 这可能是由于样品腔中温度梯度导致, 因此, 实验过程中需要设计温度更加均匀的实验组装结构, 用于制备高品质纳米聚晶金刚石材料。虽然图 3 中的 XRD 和 Raman 测试表明此条件下样品中不存在石墨, 但由于样品中存在一定量的气孔, 晶界较宽等原因, 导致低温处的样品并不透明。另外, 由于不同变形金刚石颗粒在释放温度和压力时应力变化不一致, 导致试样中出现裂纹。综上可知, 在 15 GPa、2 300 °C 保温一定时间后可以得到部分透明的金刚石, 而在 15 GPa、2 600 °C 的条件下可以得到完全透明的多晶金刚石。随着温度的升高, 样品的透明度增加, 在 2 600 °C 时透明性达到最高水平, 即温度的升高有利于提高金刚石样品的透明度。

为了观察样品的形貌特征, 对样品进行 SEM 测试。图 5a 为 1 800 °C 保温 15 min 制备出的样品, 呈层状结构, 与前驱体石墨结构类似, 说明此时石墨未完全转化为金刚石。在 2 300 °C 和 2 600 °C 条件下加热制备出的样品则整体呈现出金刚石的形貌, 表现为结构致密的颗粒状, 晶粒间的结合较强, 如图 5b~

图 5e 所示。并且随着温度的升高, 样品的晶粒也随之减小, 分布更加均匀。通过粒径统计可得, 金刚石晶粒的平均尺寸约为 100 nm。金刚石是难以烧结的样品, 其高硬度和低塑性使其气孔难以闭合。初始原料和金刚石晶粒尺寸越大, 它们之间的空隙就越大。因此, 纳米透明 NPD 的制备比较困难, 但高温高压

方法有利于降低气孔率, 获得透明样品。综上所述: 由于金刚石本征宽带隙特性, 以及较为致密的微观结构, 导致其纳米聚晶材料出现透明特性, 同时也证明高温高压方法对于消除气孔和不均匀性具有一定的优势, 可以为开发其他透明材料体系的制备和应用提供一定的借鉴意义。

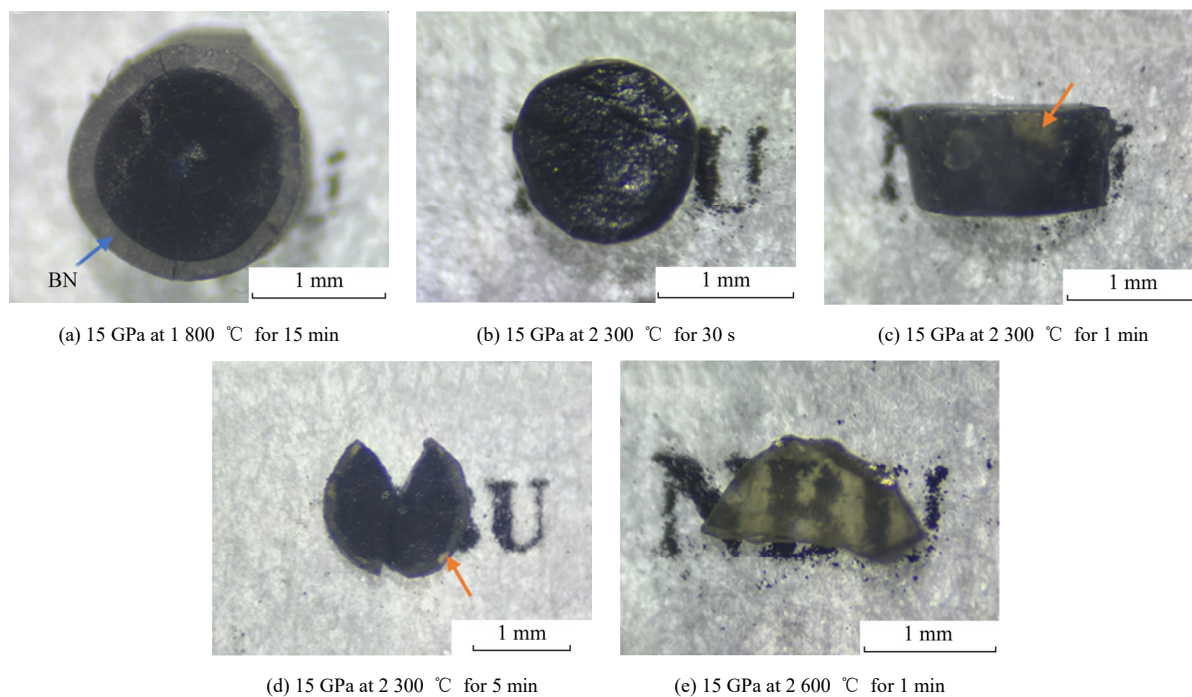


图 4 高温高压下所得样品的光学照片

Fig. 4 Optical photographs of samples obtained from high temperature and high pressure

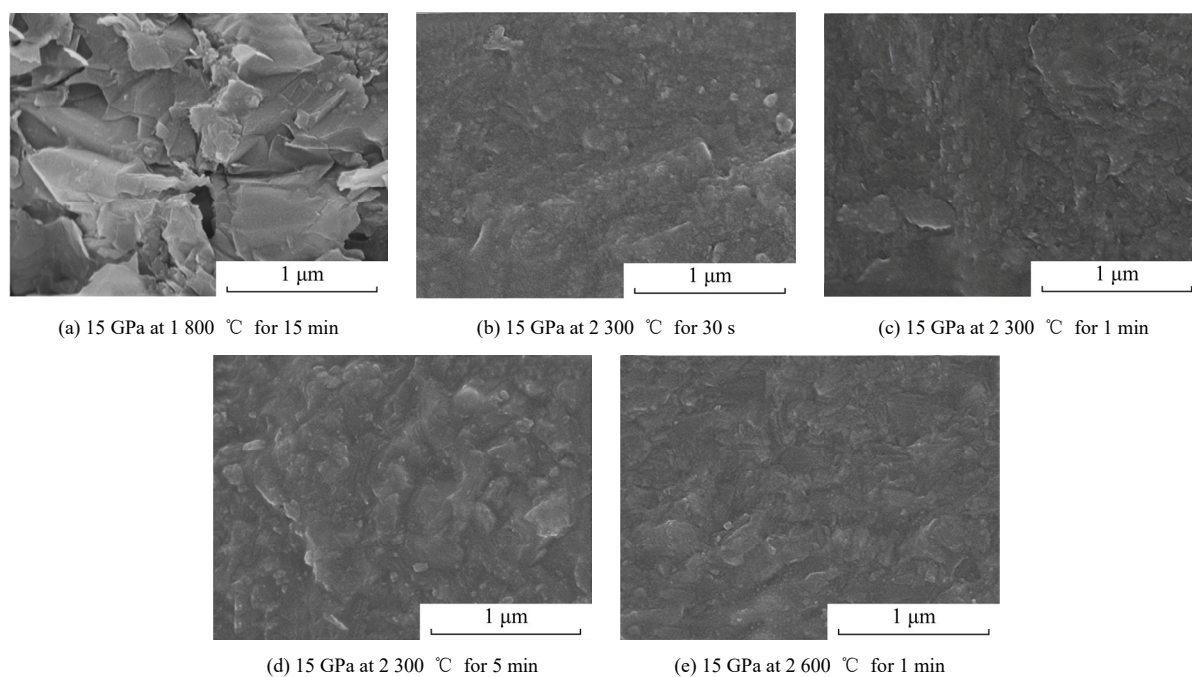


图 5 不同温度和高压下合成样品的 SEM 照片

Fig. 5 SEM images of samples obtained from different high temperature and high pressure

为了进一步探究样品透明机理, 对 15 GPa、2 600 °C 条件下制备出的样品进行 TEM 透射电子显微镜测试。利用 FIB 进行 TEM 样品的切割和减薄, 获得的 TEM 样品如图 6a 所示。图 6b 为样品的选区电子衍射图样, 电子衍射环的指认结果与金刚石的结构一致。图 6c 图 6d 为样品的明场像, 可见样品中存在 2 种主要的形貌, 图 6c 展现出一种层带状的结构, 其厚度约为 20~50 nm, 长度为微米级别, 而图 6d 展现出一种均匀的纳米颗粒结构, 其颗粒大小约为 100 nm。上述结果表明: 石墨转变为金刚石存在 2 种路径, 较大的片状石墨通过马氏体相变直接转变为片带状的结构, 在一定程度上保留了高定向石墨的微观结构, 而金刚石在具有边缘缺陷和纳米颗粒的位置进行结晶, 通过扩散型相变机制, 在石墨边缘和缺陷处成核、生长, 形成比较均匀的纳米颗粒形貌。图 6e 和图 6f 为样品的高分辨图像, 晶面间距约为 2.05~2.09 Å, 与金

刚石的(111)面对应。同时可以看出, 样品中的晶粒之间结合紧密, 晶界较窄, 具有较为优异的晶界结构, 不存在气孔等缺陷, 因此, 表明制备的样品表现出较高的透明性。从图 6g 和图 6h 看出, 纳米结构的金刚石中含有大量的位错结构, 位错的厚度大约几纳米, 说明样品中存在较高密度的堆叠层错, 这可能是因为高温高压变形的影响, 在相变的过程中石墨受到较大的应力, 从而在样品中出现了大量的堆叠层错结构。根据文献[32]报道, 位错和缺陷可以有效的阻碍位错和断裂的扩展, 有效的提升纳米聚晶金刚石的硬度和断裂韧性, 样品中堆叠层错的出现可能会带来较高的硬度值。另外对金刚石晶粒进行电子衍射, 如图 6b 所示, 样品的结构仅由纯的立方金刚石相组成, 与 XRD 谱结果一致。在透射电子显微镜照片中, 还可以观察到明显的晶界, 对样品的机械性能会产生一定的影响。

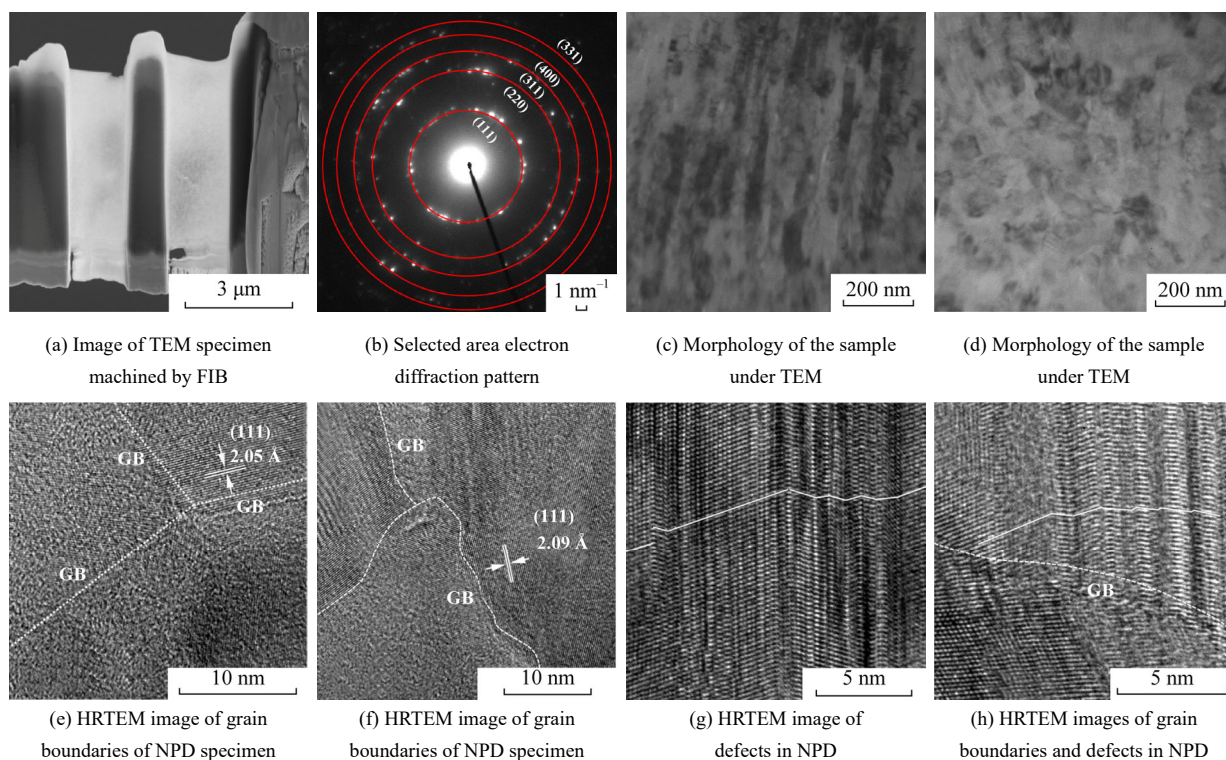


图 6 在 15 GPa 和 2 600 °C 条件下所获得样品的 TEM 照片
Fig. 6 TEM images of the samples obtained from 15 GPa and 2 600 °C

3 结论

在合成透明金刚石的转换边界条件下成功合成了部分透明的纳米聚晶金刚石, 而且在 15 GPa、2 600 °C 的条件下完成了由石墨向金刚石的完全转变, 合成出完全透明的纳米聚晶金刚石样品。XRD

及 SEM 测试分析表明, 制备所得样品是纯净的立方相, 不存在择优取向, 晶粒尺寸约为 100 nm。纳米聚晶金刚石是硬度最高的透明陶瓷, 提供了一种新的制造高性能透明陶瓷的途径, 对于极端条件下的特殊光学窗口意义重大, 在军事、工业等领域具有广泛应用。

参考文献:

- [1] ZONG X A, WANG H, GU H G, et al. Highly transparent $\text{Mg}_{0.27}\text{Al}_{2.58}\text{O}_{3.73}\text{N}_{0.27}$ ceramic fabricated by aqueous gelcasting, pressureless sintering, and post-HIP[J]. *J Am Ceram Soc*, 2019, 102(11): 6507–6516.
- [2] COBLE R L. Preparation of transparent ceramic Al_2O_3 [J]. *Am Ceram Soc Bull*, 1959, 38(10): 507–510.
- [3] DANG K Q, TAKEI S, KAWAHARA M, et al. Pulsed electric current sintering of transparent Cr-doped Al_2O_3 [J]. *Ceram Int*, 2011, 37(3): 957–963.
- [4] KRELL A, KLIMKE J, HUTZLER T. Advanced spinel and sub- μm Al_2O_3 for transparent armour applications[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2009, 29(2): 275–281.
- [5] LI W J, ZHOU S M, LIU N, et al. Effect of additives on optical characteristic of thulium doped yttria transparent ceramics[J]. *Opt Mater*, 2010, 32(9): 971–974.
- [6] YAMASHITA I, TSUKUMA K. Light scattering by residual pores in transparent zirconia ceramics[J]. *J Ceram Soc Japan*, 2011, 119(1386): 133–135.
- [7] ITATANI K, TSUJIMOTO T, KISHIMOTO A. Thermal and optical properties of transparent magnesium oxide ceramics fabricated by post hot-isostatic pressing[J]. *J Eur Ceram Soc*, 2006, 26(4/5): 639–645.
- [8] AL-SHARAB J F, COSANDEY F, SINGHAL A, et al. TEM characterization of nanostructured MgAl_2O_4 synthesized by a direct conversion process from gamma- Al_2O_3 [J]. *J Am Ceram Soc*, 2006, 89(7): 2279–2285.
- [9] ZHANG H J, JIA X L, LIU Z J, et al. The low temperature preparation of nanocrystalline MgAl_2O_4 spinel by citrate sol–gel process[J]. *Mater Lett*, 2004, 58(10): 1625–1628.
- [10] WANG Y Z, LU T C, GONG L, et al. Light extinction by pores in AlON ceramics: The transmission properties[J]. *J Phys D: Appl Phys*, 2010, 43(27): 275403.
- [11] KURAMOTO N, TANIGUCHI H. Transparent AlN ceramics[J]. *J Mater Sci Lett*, 1984, 3(6): 471–474.
- [12] YE H T S, SACKS M D. Low-temperature sintering of aluminum oxide[J]. *J Am Ceram Soc*, 1988, 71(10): 841–844.
- [13] ZHOU J, ZHANG W X, LI J, et al. Upconversion luminescence of high content Er-doped YAG transparent ceramics[J]. *Ceram Int*, 2010, 36(1): 193–197.
- [14] KANG Y C, ROH H S, BIN PARK S. Sodium carbonate flux effects on the luminescence characteristics of $(\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5})_2\text{O}_3$: Eu phosphor particles prepared by spray pyrolysis[J]. *J Am Ceram Soc*, 2004, 84(2): 447–49.
- [15] WANG G S, LI X, GENG Y L. Preparation of gadolinium gallium garnet polycrystalline powders for transparent ceramics[J]. *J Alloys Compd*, 2010, 505(1): 213–216.
- [16] WANG W, LI Y S, KOU H M, et al. Fabrication of Gd_2O_3 : Pr, Ce, F scintillation ceramics by pressureless sintering in nitrogen atmosphere[J]. *Int J Appl Ceram Technol*, 2015, 12(S3): 249–255.
- [17] 邓估睿, 刘方明, 刘银娟, 等. 透明陶瓷的超高压制备研究进展[J]. *高压物理学报*, 2018, 32(1): 36–50.
- [18] DENG Jirui, LIU Fangming, LIU Yinjuan, et al. *Chin J High Press Phys*, 2018, 32(1): 36–50.
- [19] GOLDSTEIN A, KRELL A. Transparent ceramics at 50: progress made and further prospects[J]. *J Am Ceram Soc*, 2016, 99(10): 3173–3197.
- [20] WANG S F, ZHANG J, LUO D W, et al. Transparent ceramics: processing, materials and applications[J]. *Prog Solid State Chem*, 2013, 41(1–2): 20–54.
- [21] 宿庆财, 孙广增, 宿超, 等. 金刚石单晶解理断裂的研究[J]. *金刚石与磨料磨具工程*, 2008, 28(4): 12–17.
- [22] SU Qingcai, SUN Guangzeng, SU Chao, et al. *Diam Abras Eng*, 2008, 28(4): 12–17.
- [23] IRIFUNE T, KURIO A, SAKAMOTO S, et al. Ultrahard polycrystalline diamond from graphite[J]. *Nature*, 2003, 421(6923): 599–600.
- [24] SUMIYA H, IRIFUNE T, KURIO A, et al. Microstructure features of polycrystalline diamond synthesized directly from graphite under static high pressure[J]. *J Mater Sci*, 2004, 39(2): 445–450.
- [25] 胡强. 生长型金刚石聚晶的高温高压合成及其机理研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
- [26] HU Qiang. Research on synthesis and mechanism of growth-type polycrystalline diamond under HPHT[D]. Changchun: Jilin University, 2016.
- [27] SUMIYA H, IRIFUNE T. Hardness and deformation microstructures of nano-polycrystalline diamonds synthesized from various carbons under high pressure and high temperature[J]. *J Mater Res*, 2007, 22(8): 2345–2351.
- [28] SUMIYA H, HARANO K, IRIFUNE T. Ultrahard diamond indenter prepared from nanopolycrystalline diamond[J]. *Rev Sci Instrum*, 2008, 79(5): 056102.
- [29] 许超, 贺端威, 王海阔, 等. 纳米聚晶金刚石的高压高温合成[J]. *超硬材料工程*, 2011, 23(4): 9–12.
- [30] XU Chao, HE Duanwei, WANG Haikuo, et al. *Superhard Mater Eng*, 2011, 23(4): 9–12.
- [31] YUSA H. Nanocrystalline diamond directly transformed from carbon nanotubes under high pressure[J]. *Diam Relat Mater*, 2002, 11(1): 87–91.
- [32] JAWORSKA L, SZUTKOWSKA M, MORGIEL J, et al. Ti_3SiC_2 as a bonding phase in diamond composites[J]. *J Mater Sci Lett*, 2001, 20(19): 1783–1786.
- [33] DUBROVINSKAIA N, DUBROVINSKY L, LANGENHORST F, et al. Nanocrystalline diamond synthesized from C60[J]. *Diam Relat Mater*, 2005, 14(1): 16–22.
- [34] HUANG Q, YU D L, XU B, et al. Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability[J]. *Nature*, 2014, 510(7504): 250–253.
- [35] ZHANG X, TAN Q H, WU J B, et al. Review on the Raman spectroscopy of different types of layered materials[J]. *Nanoscale*, 2016, 8(12): 6435–6450.
- [36] 韦鑫. 纳米聚晶金刚石的高温高压制备[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- [37] WEI Xin. Nano-polycrystal diamond synthesizing at high pressure and high temperature[D]. Changchun: Jilin University, 2017.

Synthesis and Microstructure of Transparent Nano-crystalline Diamond Under High Temperature and High Pressure

ZHANG Songpeng¹, DAN Yaqian¹, CHEN Wang¹, JIANG Hao¹, CUI Siwen², ZHAO Xingbin¹, ZHU Pinwen²,
CUI Tian¹, MA Shuailing¹

(1. School of Physical Science and Technology & Institute of High Pressure Physics, Ningbo University, Ningbo 315211, China;

2. State Key Laboratory of Superhard Materials, Jilin University, Changchun 130012, China)

Extended Abstract

Introduction Transparent ceramics are polycrystalline inorganic nonmetallic materials that are transparent in the visible range and have some superior characteristics (*i.e.*, high melting point, high strength, high insulation, corrosion resistance, high temperature resistance, and good light transmission). Diamond as a hardest substance in nature has an extremely high thermal conductivity, a wide spectral transmission range and a good chemical stability as an ideal transparent ceramic material in harsh and extreme environments. However, the single crystal of diamond is brittle and easily broken along the cleavage plane (111), greatly restricting the application of single crystal diamond. Nanocrystalline diamond (NPD) is a polymer of small diamond particles in nano-scale, and the grains are directly bonded by diamond to form a compact structure. The macroscopic properties of nanocrystalline diamond show an isotropy, and there is no directional and disfoliating plane due to the disordered accumulation between particles, having the better mechanical properties, compared to single crystal diamond. The nano-polycrystalline diamond can be prepared, but the preparation of transparent nano-polycrystalline diamond and its application in the field of light transmission are rarely reported. Little work on the transparent mechanism and defect formation mechanism of nano-polycrystalline diamond have been done yet. In this paper, a nanocrystalline diamond was prepared by a high-temperature and high-pressure method. In addition, the mechanical properties were also investigated.

Methods A high purity graphite powder (99.999 9% in mass fraction) as a precursor was prepressed into a cylindrical shape ($\phi = 2.5$ mm, $h = 2$ mm), wrapped with aluminum oxide, and assembled. The pressure was uniformly increased to 15 GPa for 8 h. Afterwards, a rhenium (Re) heater was used for heating, and the temperature was uniformly increased to 1 800, 2 300 °C, and 2 600 °C at 200 °C/min. After holding for while, the temperature was slowly reduced to room temperature at 200 °C/min, and the pressure was slowly relieved to normal pressure after 15 h. The polished sample was determined by an optical microscope. The phase composition of the sample was analyzed by a model Rigaku FR-X X-ray diffractometer (target Mo, wavelength $\lambda = 0.709\ 3$ Å). The Raman spectra were determined by a model Mono Vista CRS+ Raman spectrometer at an excitation wavelength of 532 nm. The surface morphology of the samples was analyzed by a model Hitachi SU-70 scanning electron microscope. The transmission samples were prepared by focusing ion beam (FIB), and the electron diffraction (SAED) and high-resolution transmission electron microscopic images of the samples were characterized by a model JEM-2200FS transmission electron microscope (HRTEM).

Results and discussion A high-temperature and high-pressure method is an effective way to prepare high performance transparent ceramics. Graphite as a raw material can be transformed into a transparent nano-polycrystalline diamond at 15 GPa and 2 600 °C for 1 min. Also, the temperature gradient of the sample cavity leads to a non-uniform transparency of the sample, and the increase of temperature is conducive to the increase of the transparency of the nanocrystalline diamond. The results of morphology analysis show that the sample has a layer structure of martensitic phase transformation and a uniform particle structure of diffusion phase transformation. The layer thickness and grain size are approximately 100 nm. High pressure and stress cause a partial dislocation within the sample, improving the mechanical strength of the sample. Nano-polycrystalline diamond as the maximum hardness transparent ceramic is expected to be widely used in the field of special optical windows under extreme conditions.

Conclusions Graphite powder was selected as a precursor material and pre-pressed into a 2.5 mm diameter and 2 mm high cylinder. The Kawai 6-8 press device (1 000 t) was used to synthesize a nano-polycrystalline diamond at 15 GPa and 1 800–2 600 °C. The results showed that the partially transparent nano-polycrystalline diamond could be synthesized under the conversion boundary conditions of synthetic transparent diamond, and the complete transformation from graphite to diamond was completed at 15 GPa and 2 600 °C, and the completely transparent nano-polycrystalline diamond was synthesized. The results by XRD and SEM analysis indicated that the prepared samples were a pure cubic phase, there was no preferred orientation, and the grain size was approximately 100 nm. Nano-polycrystalline diamond as the hardest transparent ceramic could be used to manufacture high-performance transparent ceramics, which have a promising application in military, industrial and other fields.

Keywords transparent ceramics; transparent nano-polycrystalline diamond; high temperature and high pressure synthesis