

П.А. Витязь, д.т.н., проф.

В.Т. Сеньюць, к.т.н.

С.А. Ковалева, н.с.

Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,

М.Л. Хейфец, д.т.н., проф.

ГНПО «Центр» НАН Беларуси, Минск

СИНТЕЗ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ НАНОСТРУКТУРНЫХ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ

Проведен анализ диаграммы состояния графит-алмаз, учитывающей размер частиц. Выявлены особенности спекания очищенных частиц и частиц с неалмазными формами углерода на их поверхности.

Введение. Граница области стабильности алмаза и графита определена [1] и затем с достаточной точностью неоднократно уточнялась [2]. Однако в случае кристаллов графита и алмаза малых размеров, для которых вклад поверхностной энергии в термодинамический потенциал значителен, условия фазового равновесия графит–алмаз существенно отличаются от предсказанных общепринятой фазовой диаграммой состояния углерода [3, 4]. Есть предположения, согласно которым при малых размерах наночастиц именно алмаз, а не графит является термодинамически стабильной формой углерода. Это предположение подтверждается расчетами [5].

Фазовая диаграмма состояния графит-алмаз, учитывающая размер частиц. Граница области стабильности алмаза должна описываться некоторой поверхностью в пространстве давления, температуры и размеров (r , e) кристаллитов [6]. Примером может служить поверхность фазового равновесия графит – алмаз построенная с учетом экспериментальных данных в интервале температур $T = 0-3000$ К для кристаллитов алмаза с “эксцентриситетом” $e = 2,5$ (рис. 1).

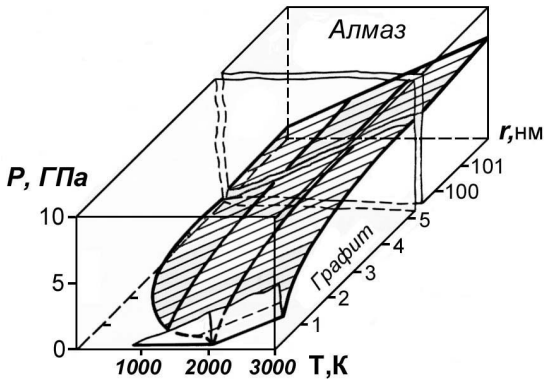


Рис. 1.

диаграмма состояния графит–алмаз,
учитывающая размер частиц

Фазовая

“Эксцентриситет” кристаллитов $e = H/2r = nd/2r$, где H – высота алмазного цилиндра, d – расстояние между плоскостями типа (001), n – количество плоскостей типа (001), из которых состоит алмазный цилиндр.

Поскольку разность объемных химических потенциалов алмаза и графита $\Delta\mu_0$ можно с достаточной точностью представить как линейную функцию температуры, а ее изменение с давлением P будет определяться практически только членом $P\Delta V$, то

$$\Delta\mu_0 = \alpha + \beta T - P\Delta V,$$

где ΔV разность атомных объемов графита и алмаза, α и β – const. Если поверхностная энергия (для частиц с $r \geq 100$ нм) мала, то диаграмма равновесия графит–алмаз не отличается от известной и в пространстве P, T, r ей соответствует плоскость

$$\alpha + \beta T - P\Delta V = 0.$$

Однако при уменьшении размеров кристаллитов ($r \leq 10$ нм) поверхность фазового равновесия заметно отклоняется от плоскости в сторону малых давлений, а при $r \cong 1$ нм алмаз стабилен и при отсутствии внешнего давления до $T \leq 2000$ К. При этом область размеров, в которой реально можно ожидать появления кристаллитов со структурой алмаза при $P = 0$, составляет $r \cong 0,3-1,5$ нм.

Один из путей, обеспечивающих условия превращения графита в алмаз, – локальный нагрев кристаллитов, сформировавшихся на поверхности образца. Этот прогрев может осуществляться при осаждении ускоренных ионов углерода (метод ионно-лучевого

осаждения [7]), либо при бомбардировке поверхности растущей углеродной пленки ионами инертных газов [8]. То, что в указанных случаях формируются пленки со свойствами, близкими к свойствам кристаллов алмаза, служит подтверждением правильности предложенного выше рассмотрения. Результаты электронографических исследований структуры конденсатов, полученных методом осаждения из низкоэнергетичных пучков ионов углерода также подтверждают высказанные предположения: пленки, полученные при температурах подложки 170–320 К, когда возможность для рекристаллизации практически отсутствует, состоят преимущественно из кристаллитов гексагонального алмаза, включающих $\cong 10^2$ атомов углерода с “эксцентриситетом” $e = 2$ (размер в плоскости (001) 0,5–0,7 нм). При увеличении температуры подложки наблюдается рост размеров кристаллитов в плоскости (001) при практически неизменной их высоте и, соответственно, переход к структуре гексагонального графита

Таким образом, следует предлагать другие способы формирования столбчатых, очень малых кристаллитов алмаза, которые могут быть синтезированы в результате сравнительно дешевых технологий получения ультрадисперсного алмаза при низких давлениях.

У наноалмазов детонационного синтеза толщина слоя аморфного углерода, окружающего наноалмаз, составляет величину порядка межатомного расстояния [9]. В случае ударно-индуцированной коалесценции детонационных наноалмазов при слабом динамическом нагружении с амплитудой 10 ГПа происходит взаимодействие алмазных нанокластеров, обладающих возбужденными кристаллическими решетками. В результате могут образовываться ковалентные связи между внешними атомами кристаллических зерен соприкасающихся частиц. В силу малой длительности импульса давления, составляющей 10^{-5} с можно полагать, что рост частиц происходит в основном в метастабильных условиях для алмаза на фазовой диаграмме углерода: при «нулевом» давлении и при повышенных остаточных температурах.

Выполненные оценки показывают, что за время остывания образца 100 с в системе образуются две подсистемы частиц со средними размерами $1,5 \cdot 10^{-5}$ и $1,5 \cdot 10^{-4}$ м. Установленное соответствие совокупности расчетных и экспериментальных данных свидетельствует в пользу модели роста алмазоподобных структур при уровне нагрузок, исключающих образование жидкой фазы.

Данные выводы подтверждаются результатами ряда экспериментальных работ, в которых также наблюдались превращения

наночастиц графита, луковичного углерода в алмаз путем нагрева без приложения внешнего давления [10–12], либо в условиях относительно невысоких статических давлений, соответствующих области стабильности графита, например из фуллеренсодержащей шихты при $P = 2$ ГПа и температуре $T > 300$ К в присутствии металлов-растворителей углерода были получены алмазные кристаллы размером 100–800 мкм [13].

Получение алмазных материалов путем компактирования наночастиц. В настоящее время разрабатываются новые технологии получения микропорошков алмаза путем компактирования наночастиц без их рекристаллизации в условиях высоких давлений. После термобарической обработки спек механически измельчают, продукты размола подвергают химической очистке от неалмазных форм углерода. В результате получают порошок, состоящий из овализованных гранул с размером частиц от долей микрона до нескольких микрон, предназначенный для суперфинишной абразивной обработки различных материалов [14] (рис. 2).

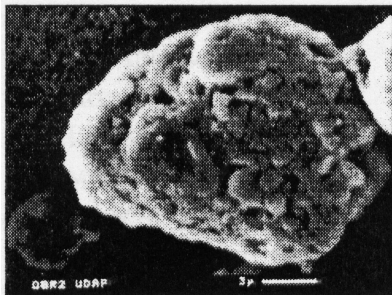


Рис. 2. Поликристаллическая частица на основе наноалмазов (фракция 14/11)

Особенность таких порошков – малая глубина нарушенного приповерхностного слоя обрабатываемых материалов.

Первый вариант получения алмазных материалов предусматривает спекание очищенных порошков наноалмазов в условиях высоких давлений и температур как в области стабильности алмаза, так и в области его метастабильности.

Другой подход связан с использованием наноалмазов, поверхность которых покрыта тонким слоем неалмазного углерода толщиной порядка 1 нм. Порошок наноалмаза и графит (неалмазный углерод), также находящийся в нанодисперсном состоянии, представляют собой метастабильную систему, характеризующуюся избыточной поверхностной энергией.

В результате термобарической обработки такой шихты в тонких поверхностных слоях на основе неалмазного углерода происходит

превращение неалмазного углерода в алмаз (алмазоподобный углерод), при этом исходные агрегаты из наноалмазов объединяются в более крупные частицы с сохранением структуры первичных частиц. В этом случае возможно образование алмазных частиц субмикронного и микронного диапазона [15]. Из анализа данных рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что частицы обладают субструктурой, характерной для исходных алмазных нанопорошков (рис. 3).

Возможно использование методов ударно-волновой консолидации для получения алмазных поликристаллических порошков из наноалмазов детонационного синтеза [16, 17]. Порошки наноалмазов после очистки и предварительной подпрессовки в ампуле из нержавеющей стали до плотности $\rho \sim 1,23 \text{ г/см}^3$ и вакуумного рафинирования при 700 К в течение 30 мин. подвергались ударноволновой обработке зарядом бризантных ВВ, что позволило получить поликристаллические частицы материала размером до 500 мкм (рис. 4).

Данные рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии показали, что частицы имеют поликристаллическое строение, при этом анализ дифрактограмм подтвердил наличие в образцах монокристаллических областей.

На основе наноалмазов детонационного синтеза в результате индуцированной самосборки могут быть получены достаточно крупные (несколько десятков микрон) псевдокристаллы, обладающие характерной для алмазных частиц огранкой [18].

В результате проведенных экспериментов по термообработке алмазосодержащей шихты на основе наноалмазов в условиях пониженных давлений ($p - 10^{-3}$ мм рт. ст.) в диапазоне температур 500–1200 °С [19] были получены отдельные волокна и частицы с характерным алмазным габитусом в диапазоне размеров от 100 до 750 мкм, прозрачные для видимого света (рис. 5, а).

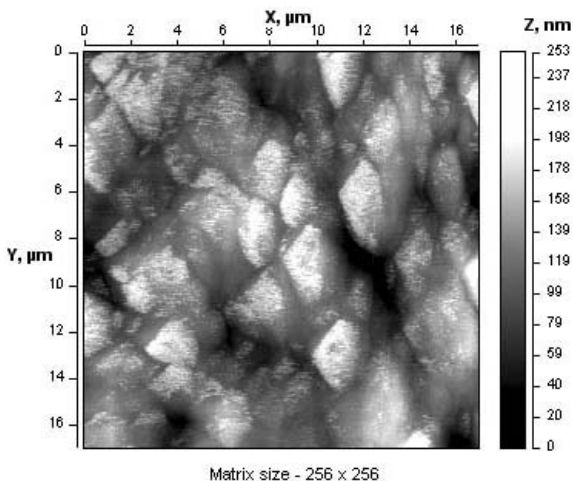


Рис. 3. АСМ-зображення поверхні спека на основі наночастиць алмаза

Рис. 4. Скол полікристала, полученного ударно-волнової консолідацією наноалмазов

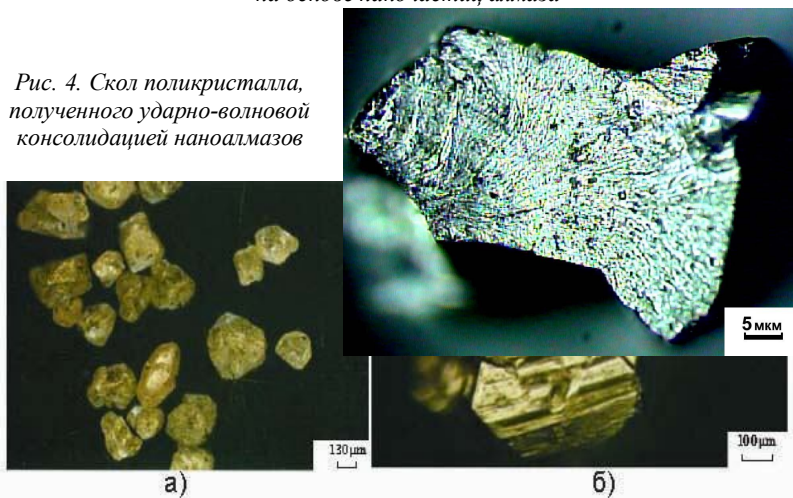


Рис. 5. Кристали на основі наноалмазов: а) група частиць; б) окремий великий кристал з огранкою

В отриманих частинках не було виявлено включень графіта. Найбільш великі частинки мають огранку і по зовнішньому вигляду не відрізняються від алмазних кристалів статического синтезу. Мікротвердість отриманих частинки, виміряна методом Віккерса

при нагрузке 200 г, находилась в диапазоне от 15 до 40 ГПа, максимальные значения превышали 100 ГПа и были получены при индентировании наиболее крупной (диаметр большей диагонали – 750 мкм, меньшей – 300 мкм) и совершенной частицы (рис. 5, б).

Заключение. Анализ диаграммы состояния графит-алмаз, учитывающей размер частиц позволил рассмотреть пути получения ультрадисперсного алмаза при низких давлениях. Изучение режимов синтеза алмазных материалов из наноструктурных и ультрадисперсных порошков выявило особенности спекания очищенных частиц и частиц с неалмазными формами углерода на их поверхности.

ЛИТЕРАТУРА:

1. *Лейпунский О.И.* Об искусственных алмазах // Успехи химии, 1939, вып. 8. – С. 1519–1534.
2. *Bernan R., Simon F. Z.* Elektrochem., 1955, Bd. 59, № 5, S. 333–338.
3. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками / *П.А. Витязь, В.И. Жорник, В.А. Кукареко, А.И. Комаров, В.Т. Сеньюль.* – Минск, Белорусская наука, 2011. – 522 с.
4. Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий / *П.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко, М.Л. Хейфец, С.А. Чижик, К.А. Солнцев, А.Г. Колмаков, М.И. Алымов, С.М. Баринюв* / Под общ. ред. *П.А. Витязя* и *К.А. Солнцева.* – Минск : Беларус. навука, 2011. – 283 с.
5. *Garnnik M. Y.* Energetical preference of diamond nanoparticles // Phys. Rev. B. 1996. – 54, № 3. – P. 2150–2156.
6. *Чайковский Э.Ф., Розенберг Г.Х.* Фазовая диаграмма углерода и возможность получения алмаза при низких давлениях // ДАН СССР. 1984, т. 279, № 6. – С. 1372–1375.
7. *Aisenberg S., Chabot R.-J.* Appl. Phys., 1971, vol. 42, № 7. – P. 2953–2958.
8. *Weissmantel C. et. al.* Thin Solid Films, 1979, vol. 63. – P. 315–325.
9. *Долматов В.Ю.* Ультадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение. СПбГПУ, Санкт-Петербург, 2003. – 344 с.

10. Tomita S., Fujii M., Hayashi S., Yamamoto K. Transformations of carbon onions to diamond by low-temperature heat treatment in air. // *Diamond Relat. Mater.*, 2000, Vol. 9, № 3–6. – P. 856–860.
11. Zaiser M., Banhart F. Radiation-induced transformation of graphite to diamond // *Phys. Rev. Lett.* 1997, Vol. 79. – P. 3680–3683.
12. Banhart F, Ajayan P.M. Self-compression and diamond formation in carbon onions // *Adv. Mater.* 1997, Vol. 9, № 3. – P. 261–263.
13. Получение, свойства и применение порошков алмаза и кубического нитрида бора / под. ред. П.А. Витязя. – Минск : Белорусская наука, 2003. – 335 с.
14. Новиков Н. В., Богатырева Г. П., Волошин М. Н.и др. Наноструктурные алмазные поликристаллические порошки // *Инструментальный свет*, 2002. – № 1. – С. 13–15.
15. Senyut V.T. The formation of the superhard materials based on nanodiamond // *Science for materials in the frontier of centuries: Advantages and challenges.* – Kiev, 2002. – P. 485–486.
16. Shock-wave consolidation of micropowders of super-hard and diamond composite materials // *P.A. Vityaz, O.V. Roman, G.V. Smirnov, A.A. Komorny* // *J.Phys. IV France*, 2000. – № 10. – P. 107–112.
17. Витязь П.А. Состояние и перспективы использования наноалмазов детонационного синтеза в Белоруссии // *ФТТ*, т. 46, вып. 4, 2004. – С. 591–595.
18. Кулакова И.И. Химия поверхности наноалмазов // *ФТТ*, т. 6, вып. 4, 2004. – С. 621–628.
19. Сенють В.Т. Особенности совместной термообработки УДА и неалмазного углерода при различных р, Т- условиях // *Сверхтвердые материалы.* № 6, 2002. – С. 68–77.

ВИТЯЗЬ Петр Александрович – академик, доктор технических наук, профессор, Первый заместитель Председателя Президиума НАН Беларуси.

Научные интересы:

- материаловедение;
- порошковая металлургия;
- технология машиностроения.

СЕНЮТЬ Владимир Тадеушевич – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории наноструктурных и

сверхтвердых материалов Объединенного института машиностроения НАН Беларуси.

Научные интересы:

- материаловедение сверхтвердых материалов;
- технология машиностроения.

КОВАЛЕВА Светлана Анатольевна – научный сотрудник лаборатории наноструктурных и сверхтвердых материалов Объединенного института машиностроения НАН Беларуси.

Научные интересы:

- материаловедение сверхтвердых материалов.

ХЕЙФЕЦ Михаил Львович – доктор технических наук, профессор, Заместитель академика-секретаря Отделения физико-технических наук НАН Беларуси.

Научные интересы:

- материаловедение;
- оборудование и технология машиностроения.

Подано 24.08.2011

