

П.А. Витязь*, М.Л. Хейфец*, В.Т. Сеньют**, А.Г. Колмаков***

СИНТЕЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ

(*Президиум НАН Беларуси,

**Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси,

***Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН)

e-mail: vitiaz@presidium.bas-net.by, vsenyut@tut.by, kolmakov@imet.ac.ru

Проведен анализ диаграммы состояния графит – алмаз, учитывающий размер частиц и изучены режимы синтеза алмазных материалов из наноструктурных и ультрадисперсных порошков. Выявлены особенности спекания как очищенных частиц, так и частиц с неалмазными формами углерода на поверхности. Установлено, что при спекании нанопорошков алмаза, поверхность которых покрыта тонким слоем неалмазного углерода, синтез материала происходит путем, подобным каталитическому, а не прямой трансформацией решетки графита в алмазную.

Ключевые слова: наноалмазы, наноструктурные сверхтвердые материалы, синтез, высокие давления, углерод, фазовые превращения, спекание, кристаллизация

ВВЕДЕНИЕ

Отличительной особенностью синтетических алмазов и подобных материалов является наивысшая твердость, а также возможность изготовления из них острых лезвийных и самозатачивающихся абразивных инструментов [1]. Поэтому сверхтвердые материалы, обеспечивающие высокую надежность, долговечность и большой ресурс работы инструментов, заняли важное место в современном производстве [2].

Основой получения и рационального применения сверхтвердых материалов являются необратимые фазовые превращения углерода или нитрида бора при высоких давлениях и температурах [1, 2].

Для управляемого синтеза алмаза особо важен анализ фазовой диаграммы состояния, согласно которому можно определять p - T -параметры кристаллизации и их временные изменения [3, 4]. В этом направлении в научной и технической литературе имеется достаточно информации. В то же время, научно-обоснованных данных по синтезу алмазных наноструктурных материалов недостаточно.

Целью настоящей работы является поиск перспективных путей синтеза наноструктурных алмазных материалов на основе анализа фазовых диаграмм состояния.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ УГЛЕРОДА, УЧИТЫВАЮЩАЯ РАЗМЕР ЧАСТИЦ

Рассмотренные с позиций термодинамики открытых неравновесных систем и принципов самоорганизации процессы в физико-химических

системах показали, что синтез алмаза проходит двумя путями [2, 5, 6]: прямым и каталитическим; при этом возможно их сочетание за счет перехода с одного на другой. Синтез алмаза из графита, в зависимости от условий формирования кристаллов алмаза, может осуществляться по различным механизмам [1, 2, 7]:

1) при экстремальных условиях (условия прямого перехода графита в алмаз без использования растворителей углерода) происходит трансформация решетки графита в алмазную (переход мартенситного типа);

2) при синтезе монокристаллического алмаза (при малых пересыщениях) рост кристаллов происходит за счет диффузии атомов углерода через расплавленный металл;

3) при синтезе поликристаллического алмаза (при больших пересыщениях) рост кристаллов может осуществляться одновременно за счет диффузии микрогруппировок графита и атомов углерода через расплавленный металл.

Граница области стабильности алмаза и графита впервые с достаточной точностью определена в работе [8] и затем неоднократно уточнялась [2, 7] в других исследованиях. 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 принятой фазовой диаграммой состояния углерода. Есть подтвержденные расчетами предположения [9], согласно которым при малых размерах наночастиц именно алмаз, а не графит является термодинамически стабильной формой углерода.

ПОЛУЧЕНИЕ АЛМАЗНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ ПУТЕМ КОМПАКТИРОВАНИЯ

Граница области стабильности алмаза в этом случае должна описываться некоторой поверхностью в пространстве «давление-температура-размер кристаллитов» [10]. 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. Область размеров, в которой реально можно ожидать появления кристаллитов со структурой алмаза при $P = 0$, составляет $r \cong 0,3-1,5$ нм.

У нанопорошков алмаза детонационного синтеза толщина слоя аморфного углерода, окружающего зерно, составляет величину порядка межатомного расстояния [11]. В случае ударно-индуцированной коалесценции детонационных нанопорошков алмаза 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 порядка 100 с в системе образуются две подсистемы частиц со средними размерами $1,5 \cdot 10^{-5}$ и $1,5 \cdot 10^{-4}$ м. В условиях скоростного охлаждения размеры алмазных частиц уменьшаются на 2–3 порядка [11]. 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 [12]. В условиях относительно невысоких статических давлений, соответствующих области стабильности графита, например, из фуллеренсодержащей шихты при $P = 2$ ГПа и температуре $T > 1300$ К в присутствии металлов-растворителей углерода были получены алмазные кристаллы размером 100–800 мкм [7].

В настоящее время разрабатываются новые технологии получения микропорошков алмаза путем компактирования наночастиц без их рекристаллизации в условиях высоких давлений. После термобарической обработки спек измельчают механически, а затем продукты размола подвергают химической очистке от неалмазных форм углерода. В результате получают порошок, состоящий из овализованных гранул с размером частиц от долей микрометра до нескольких микрометров, областью практического применения которых является суперфинишная абразивная обработка различных материалов [13].

По первому варианту, в условиях высоких давлений и температур спекают наноалмазы, поверхность которых покрыта тонким слоем неалмазного углерода толщиной около 1 нм. Порошок алмаза и графит (неалмазный углерод), находящиеся в нанодисперсном состоянии, представляют собой метастабильную систему, характеризующуюся избыточной поверхностной энергией.

Синтез алмазного наноструктурного материала в этом случае происходит путем, подобным каталитическому, с использованием сочетания механизмов роста кристаллов и поликристаллов, в результате которых образуются две подсистемы частиц – за счет диффузии атомов углерода (2-ой механизм) и диффузии микрогруппировок графита (3-ий механизм).

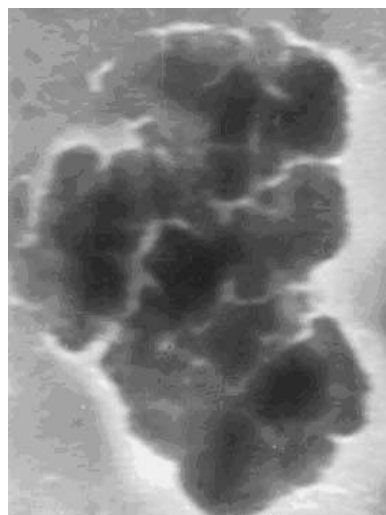


Рис. 1. Поликристаллическая алмазная частица размером 1 мкм, полученная из очищенных нанопорошков алмаза
Fig. 1. The polycrystalline diamond particle of 1 μm size obtained from purified nanopowders of diamond

По второму варианту, после химической очистки, также спекают очищенные нанопорошки алмаза в условиях высоких давлений и темпера-

тур, но как в области стабильности алмаза, так и в области его метастабильности (рис. 1). Создание материала в этом случае идет преимущественно диффузионным путем.

Таким образом, по первому варианту, при спекании нанопорошков алмаза, поверхность которых покрыта тонким слоем неалмазного углерода (толщиной около 1 нм), синтез материала происходит путем, подобным каталитическому, а не прямым путем, посредством трансформации решетки графита в алмазную. В результате наночастицы углерода можно рассматривать в качестве катализаторов при синтезе алмаза.

В этом случае при термобарической обработке шихты в тонких поверхностных слоях на основе неалмазных форм углерода происходит их превращение в алмаз (алмазоподобный углерод), при этом исходные агрегаты из частиц наноалмаза объединяются в более крупные частицы с сохранением первичной структуры. В этом случае возможно образование частиц алмаза субмикронного и микронного диапазонов [7]. Из анализа данных рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что частицы обладают субструктурой, характерной для исходных нанопорошков (рис. 2).

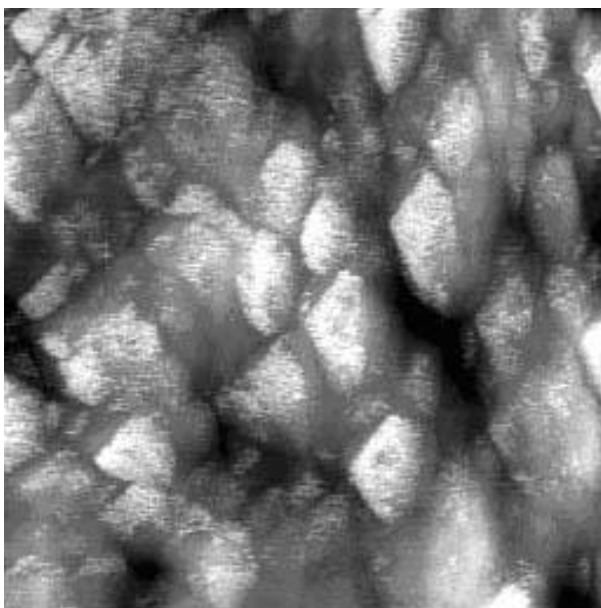


Рис. 2. Алмазные микрочастицы размером 1–4 мкм, полученные из нанопорошков алмаза, покрытых тонким слоем неалмазного углерода

Fig. 2. Diamond microparticles of 1–4 microns size obtained from nanopowders of diamond covered with the thin layer of non-diamond carbon

На основе нанопорошков алмаза детонационного синтеза путем индуцированной самосборки могут быть получены достаточно крупные (несколько десятков микрон) псевдокристаллы,

обладающие характерной для частиц алмаза огранкой [7].

В результате проведенных экспериментов по термообработке алмазосодержащей шихты на основе нанопорошков алмаза в условиях пониженных давлений ($P \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст.) в диапазоне температур 773–1373 К [7] получены отдельные частицы с характерным алмазным габитусом в диапазоне размеров от 100 до 800 мкм, прозрачные для видимого света. В частицах не было обнаружено включений графита. Наиболее крупные из них обладают огранкой и по внешнему виду не отличаются от кристаллов алмаза статического синтеза (рис. 3).



Рис. 3. Нанокристаллическая частица размером свыше 700 мкм, полученная из наноалмазов [7]

Fig. 3. Nanocrystalline particle over than 700 microns size obtained from nanodiamonds [7]

Использование методов ударно-волновой консолидации возможно во втором случае для очищенных поверхностей с целью получения порошков поликристаллического алмаза из нанопорошков алмаза детонационного синтеза [14]. Нанопорошки алмаза после очистки и предварительной подпрессовки в ампуле из нержавеющей стали до плотности $\rho \sim 1,23$ г/см³ и вакуумного рафинирования при 700 К в течение 30 мин подвергались ударно-волновой обработке зарядом бризантных взрывчатых веществ, 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.

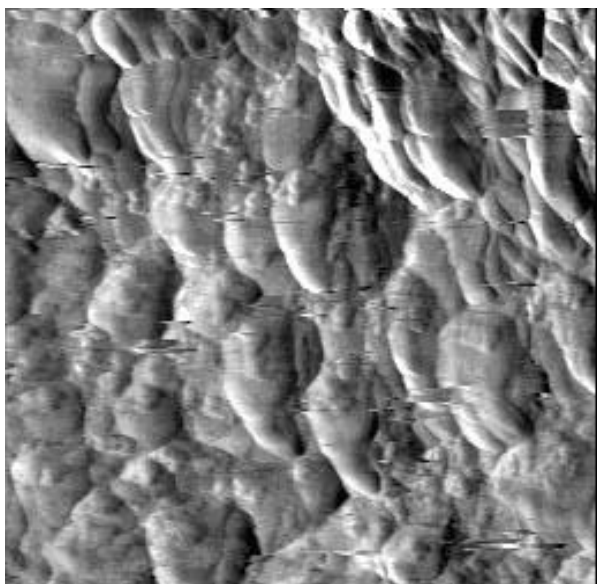


Рис. 4. Микроструктура поликристалла, полученного ударно-волновой консолидацией алмазных нанопорошков
 Fig. 4. Microstructure of the polycrystal obtained by shock-wave consolidation of diamond nanopowders

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ диаграммы состояния графит-алмаз, учитывающий размер частиц, изучение режимов синтеза алмазных материалов из наноструктурных и ультрадисперсных порошков позволили выявить особенности спекания как очищенных частиц, так и частиц с неалмазными формами углерода на поверхности.

Установлено, что при спекании нанопорошков алмаза, поверхность которых покрыта тонким слоем неалмазного углерода (толщиной около 1 нм), синтез материала происходит путем, подобным каталитическому, а не прямой трансформацией решетки графита в алмазную. В рассмотренном процессе наночастицы углерода являются катализаторами при синтезе алмаза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Витязь П.А., Илющенко А.Ф., Хейфец М.Л., Чижик С.А., Солнцев Л.А., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Баринов С.М. Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий. / Под общ. ред. П.А. Витязя и К.А. Солнцева. Минск: Белорус. наука. 2011. 283 с.;
Vityaz P.A., Ilyushchenko A.F., Kheiyfetz M.L., Chizhik S.A., Solntsev K.A., Kolmakov A.G., Alymov M.I., Barinov S.M. Technologies of Constructional Nanostructured Materials and Coatings. / Ed. P.A. Vityaz and K.A. Solntsev. Minsk: Belorusskaya Nauka. 2011. 283 p. (in Russian).
2. Витязь П.А., Жорник В.И., Кукареко В.А., Комаров А.И., Сенють В.Т. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками. / Под общ. ред. Витязя П.А. Минск: Белорус. наука. 2011. 522 с.;
Vityaz P.A., Zhornik V.I., Kukareko V.A., Komarov A.I., Senyut V.T. Modification of Materials and Coatings by Nanosized Diamond-Containing Additives. / Ed. P.A. Vityaz. Minsk: Belorusskaya Nauka. 2011. 527 p. (in Russian).
3. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука. 1976. 504 с.;
Anosov V.Ya, Ozerova M.I., Fialkov Yu.Ya. Foundations of the Physical and Chemical Analysis. M: Nauka. 1976. 504 p. (in Russian).
4. Курнаков Н.С. Введение в физико-химический анализ. М.-Л.: АН СССР. 1940. 562 с.;
Kurnakov N.S. Introduction to the Physical and Chemical Analysis. M.-L.: Acad. Sci. USSR. 1940. 562 p. (in Russian).
5. Витязь П.А., Хейфец М.Л. // Доклады НАН Беларуси. 2007. Т. 51. № 2. С. 95 - 99;
Vityaz P.A., Kheiyfetz M.L. // Doklady NAN Belarusi. 2007. V. 51. N 2. P. 95-99 (in Russian).
6. Хейфец М.Л. // Доклады НАН Беларуси. 2011. Т. 55. № 4. С. 100-105;
Kheiyfetz M.L. // Doklady NAN Belarusi. 2011. V. 55. N 4. P. 100-105 (in Russian).
7. Витязь П.А., Грицук В.Д., Сенють В.Т. Синтез и применение сверхтвердых материалов. Минск: Белорус. наука. 2005. 359 с.;
Vityaz P.A., Gritsuk V.D., Senyut V.T. Synthesis and Applications of Superhard Materials. Minsk: Belorusskaya Nauka. 2005. 359 p. (in Russian).
8. Лейпунский О.И. // Успехи химии. 1939. Вып. 8. С. 1519-1534;
Leiyunskiy O.I. // Uspekhi Khimii. 1939. N 8. P. 1519-1534 (in Russian).
9. Gamarnik M.Y. // Phys. Rev. B. 1996. 54. N 3. P. 2150-2156.
10. Чайковский Э.Ф., Розенберг Г.Х. // ДАН СССР. 1984. Т. 279. № 6. С. 1372-1375;
Chaiykovskiy E.F., Rosenberg G.H. // DAN USSR. 1984. V. 279. N 6. P. 1372-1375 (in Russian).
11. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение. СПбГПУ. 2003. 344 с.;
Dolmatov V.Yu. Ultradispersed Diamonds of Detonation Synthesis. Production, Properties, and Applications. St. Petersburg State University. 2003. 344 p. (in Russian).
12. Tomita S., Fujii M., Hayashi S., Yamamoto K. // Diamond Relat. Mater. 2000. V. 9. N 3-6. P. 856-860.
13. Новиков Н.В., Богатырева Г.П., Волошин М.Н., Падалка В.И., Славинский Ю.С. // Инструментальный свет. 2002. № 1. С. 13-15;
Novikov N.V., Bogatyreva G.P., Voloshin M.N., Padalka V.I., Slavinskiy Yu.S. // Instrumentalnyi svet. 2002. N 1. P. 13- 15 (in Russian).
14. Витязь П.А., Роман О.В., Смирнов Г.В., Коморный А.А. // J. Phys. IV France. 2000. N 10. P. 107 - 112.