

**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).

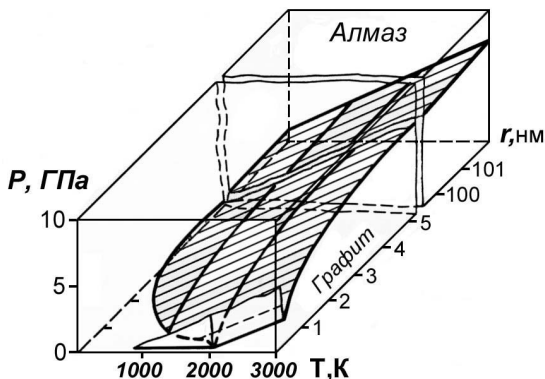


Рис. 1.

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  $\Delta V$  разность атомных объемов графита и алмаза,  $\alpha$  и  $\beta$  – 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  $T \leq 2\,000$  К. При этом область размеров, в которой реально можно ожидать появления кристаллитов со структурой алмаза при  $P = 0$ , составляет  $r \cong 0,3\text{--}1,5$  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.

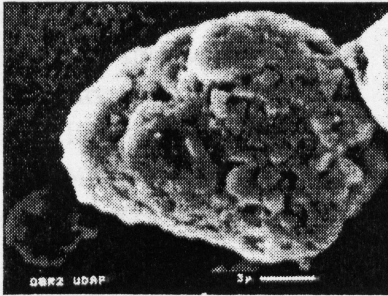
У наноалмазов детонационного синтеза толщина слоя аморфного углерода, окружающего наноалмаз, составляет величину порядка межатомного расстояния [9]. В случае ударно-индуцированной коалесценции детонационных наноалмазов при слабом динамическом нагружении с амплитудой 10 ГПа происходит взаимодействие алмазных 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).

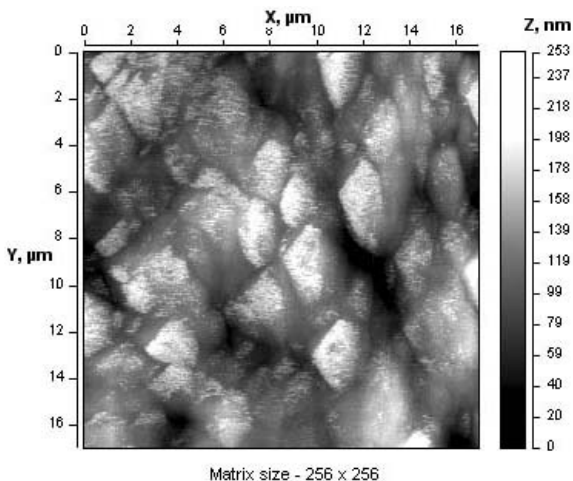


Рис. 3. АСМ-ізображення поверхні спека на основі наночастиць алмаза

Рис. 4. Скол полікристала, отриманого ударно-волновою консолідацією наноалмазов

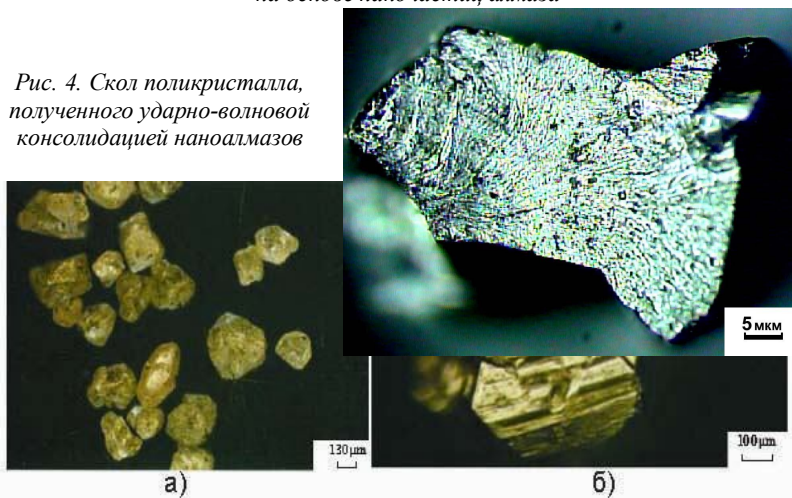


Рис. 5. Кристали на основі наноалмазов: а) група частиць; б) окремий великий кристал з огранкою

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 частин, виміряна методом Віккерса



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

