

УДК 621.762:621.921

М.Л. Хейфец, д.т.н., проф.*ГНПО «Центр» НАН Беларуси, Минск***А.Г. Колмаков, д.т.н.***Институт металлургии и материаловедения**им. А.А. Байкова РАН***П.А. Витязь, академик, д.т.н., проф.****В.Т. Сеньють, к.т.н.***Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси***С.А. Клименко, д.т.н., проф.***Институт сверхтвердых материалов им. Бакуля НАН Украины*

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ДЛЯ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЯ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОАЛМАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

На основе физико-химического анализа фазовой диаграммы состояния углерода исследованы термодинамические условия и определены технологические параметры синтеза алмазных наноматериалов из порошков наноалмазов детонационного синтеза. Согласно рассмотренной топологической модели подтверждается, что синтез алмазных материалов осуществляется по прямому или каталитическому механизмам с возможностью перехода одного механизма на другой. Отмечено, что 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. Экспериментально изучены условия и режимы синтеза алмазных поликристаллических материалов на основе частиц наноалмазов, модифицированных неалмазными формами углерода.

В результате термообработки модифицированных наноалмазов получен новый вид сверхтвердых материалов – поликристаллические частицы алмаза субмикронных и микронных размеров с наноструктурой.

Ключевые слова: *физико-химический анализ; наноалмазные материалы; фазовая диаграмма; термодинамические условия; углерод.*

Введение. Постановка проблемы. Исследовать формирующиеся в процессах синтеза и применения материалов структуры и фазы, определить их количество позволяет физико-химический анализ диаграмм – геометрических образов соотношений: состав – свойство системы [1]. Основой анализа физико-химических диаграмм являются сформулированные Н.С. Курнаковым два принципа – непрерывности и

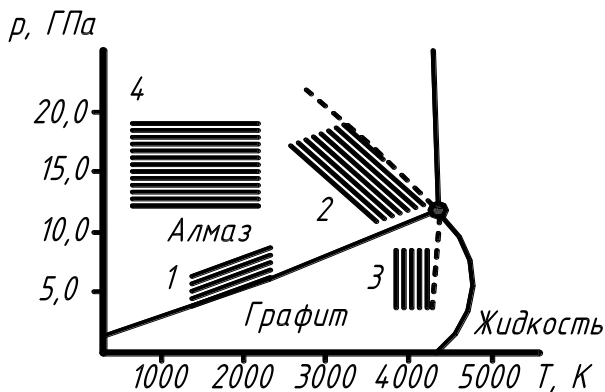
соответствия [2], – а также предложенный Я.Г. Горощенко третий принцип – совместимости [3].

Ввиду неравновесности быстропротекающих процессов синтеза и применения материалов, их диаграммы состояния носят метастабильный характер [4]. Анализ диаграмм состояния усложняется тем, что процессы протекают в короткие промежутки времени, в весьма ограниченных объемах, при высоких градиентах давления и температур, в присутствии активных примесей, зачастую играющих роль катализаторов [5, 6]. Вследствие этого сложно определить на диаграммах состояния не только положения точек и линий, описывающих фазовые переходы, но и их количество, возрастающее в результате образования промежуточных фаз или переходных структур [1]. Поэтому необходимо дополнить основные принципы анализа физико-химических диаграмм для изучения неравновесных процессов формирования структур и фаз материала изделия на макро-, мезо-, микро- и наноструктурном уровнях [1, 7, 8].

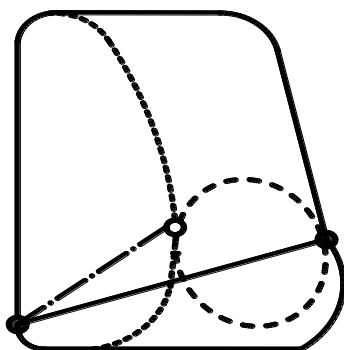
Фазовые переходы в углероде в виду их многообразия при быстропротекающих неравновесных или метастабильных процессах синтеза алмаза изучены недостаточно. Для их реализации, как правило, необходимо использование сверхвысоких давлений, что усложняет и удорожает производство алмазных материалов.

Целью настоящей работы является разработка новых подходов и технологических решений при получении алмазных наноструктурных материалов на основе физико-химического анализа фазовой диаграммы состояния углерода.

Фазовая диаграмма состояния углерода. На примере фазовых диаграммах состояния углерода можно рассмотреть процессы синтеза сверхтвердых материалов [5, 9], опираясь на позиции термодинамики открытых неравновесных систем и принципы самоорганизации физико-химических систем [10, 11]. Фазовые диаграммы углерода, построенные Берманом, Банди и Диккинсоном [5], показывают фазовые границы между графитом, алмазом и их ликвидусами (рис. 1). При давлении свыше 60 ГПа имеется участок, свидетельствующий о существовании металлической фазы углерода-3.



а)



б)

Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния углерода (а) и соответствующая физико-химической системе топологическая модель (б): 1 – область каталитического синтеза алмаза из графита; 2 – область прямого перехода графита в алмаз; 3 – область прямого превращения алмаза в графит; 4 – область прямого превращения графита в лондейлит

Синтез алмазов из графита (рис. 1, а) при высоких статических давлениях (более 4,0 ГПа) и температурах (свыше 1400 К) осуществляется в присутствии катализаторов-растворителей углерода, в качестве которых используются металлы: Ni, Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cr, Mn и Ta [5, 12]. Однако определение механизма образования

алмазов в присутствии переходных металлов и их сплавов при высоких статических давлениях длительное время оставалось одной из сложнейших проблем.

Экспериментально установлено, что для каждого типа растворителя можно выделить определенную область давлений и температур (p , T -условий) образования алмаза.

При рассмотрении ряда металлов-растворителей, построенных в порядке роста температуры плавления эвтектических растворов в них углерода (включая и карбидные эвтектики), очевидна зависимость параметров процесса синтеза от температуры плавления растворов углерода в металлах.

Исследование различных физико-химических систем Me-C при высоких давлениях показало [12], что алмазы зарождаются и растут в условиях пересыщенного раствора углерода в металле, который в определенный период оказывается пересыщенным в отношении концентрации алмаза, но недосыщенным в отношении концентрации к графиту.

При изучении механизма образования алмаза необходимо рассмотреть процесс зародышеобразования. При синтезе алмаза зародыш кристалла должен иметь определенное строение, размеры и свойства поверхности. При появлении зародыша метастабильная фаза превращается в более устойчивую стабильную фазу. Экспериментальным путем установлено [12], что кристаллиты графита являются источниками центров кристаллизации алмаза. Кристаллиты представляют собой частицы графита с высокой степенью упорядоченности. При растворении металлом эти частицы достигают определенного размера и становятся центрами кристаллизации алмаза.

В дальнейшем рост кристаллов происходит путем транспортировки атомов углерода через расплав, а не посредством притока алмазных частиц. Это подтверждено работой П.Кэннона, в которой показано, что углерод, перешедший в синтетический алмаз, должен был предварительно диссоциироваться на атомы во время процесса диффузии [5, 12].

Следовательно, образование алмаза при статических давлениях в системе, растворяющей углерод, представляет собой рост кристаллов из пересыщенного раствора углерода в расплаве металла, а рост кристаллов осуществляется за счет диффузии атомов углерода через расплавленный металл. При этом источниками центров кристаллизации являются кристаллиты графита [13].

При давлении большем 12 ГПа и температуре выше 4000 К (рис. 1, а) происходит прямое превращение мартенситного типа графита в

алмаз. Такой переход происходит при трансформации решетки графита в алмазную без присутствия металла-растворителя углерода. Естественно предположить, что при давлениях и температурах, более низких, чем соответствующие условиям прямого перехода, в присутствии растворителя углерода возможен рост кристаллов за счет диффузии атомов углерода и микрогруппировок графита через расплавленный металл.

Топологическая модель неравновесной системы. На основании приведенных экспериментальных данных [5, 12, 13] по модели, предложенной в [14], с учетом введения дополнительных компонентов и формирования новых связей физико-химической системы при изменении числа степеней свободы, стабильности и равновесности системы, рассмотрим топологию диаграммы состояния углерода (рис. 1, б). Топологическая модель строилась по фазовой диаграмме состояния (рис. 1, а) на основе анализа количества степеней свободы физико-химической системы [14] при метастабильных состояниях, с учетом устойчивости неравновесных процессов при эволюции системы к стационарному состоянию.

Анализ формирования связей на топологической модели (рис. 1, б) показывает, что дополнение к сингулярной точке (темной) только петли, охватывающей метастабильные состояния (отмечено штриховой линией), предоставляет системе три степени свободы и перспективу перехода к хаотическому состоянию, без возможности стабилизации неравновесных процессов. Стабилизация в одной из точек (светлой) предельного состояния (обозначено штрихпунктирной линией) при введении дополнительного компонента также невозможна. Поэтому, только рассматривая новый узел (светлую точку) как формирование нового химического соединения с добавлением линий, отделяющих его из раствора (пунктирные), можно обеспечить устойчивость системы при ее эволюции к стационарному состоянию.

Таким образом, согласно рассмотренной топологической модели подтверждается, что синтез алмаза проходит двумя путями: прямым и каталитическим; при этом возможно сочетание каталитического и прямого пути (переход с одного на другой).

Следовательно, синтез алмаза из графита, в зависимости от условий формирования кристаллов алмаза, может осуществляться по различным механизмам:

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

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

3) при синтезе поликристаллических алмазов (при больших пересыщениях) рост кристаллов может осуществляться одновременно за счет диффузии микрогруппировок графита и атомов углерода через расплавленный металл [12, 14].

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 [15], согласно которым при малых размерах наночастиц именно алмаз, а не графит является термодинамически стабильной формой углерода.

Граница области стабильности алмаза в этом случае должна описываться некоторой поверхностью в пространстве «давление–температура–размер кристаллитов» [16]. Примером может служить поверхность фазового равновесия графит–алмаз, построенная с учетом экспериментальных данных в интервале температур 0–3000 К.

При уменьшении размеров кристаллитов менее 10 нм поверхность фазового равновесия заметно отклоняется от плоскости в сторону малых давлений, а при размерах около 1 нм алмаз стабилен и при отсутствии внешнего давления до температур порядка 2000 К. Область размеров, в которой можно ожидать появления кристаллитов со структурой алмаза при «нулевом» давлении, находится в пределах 0,3–1,5 нм.

Каталитические свойства наноалмазов. Алмаз обладает большой поверхностной энергией, составляющей для разных граней от 3 до 10 Дж/м² [12, 13]. Оценка показывает, что значение поверхностной энергии наноалмазов находится в пределах 1100–3900 кДж/кг. На практике используются не отдельные частицы наноалмазов, а агрегаты частиц, размер которых превышает 100 нм и может достигать 1 мкм. Соответственно снижается активная поверхность (для частиц 0,1–0,5 мкм, которые образуются при спекании наноалмазов в условиях высоких давлений, величина поверхности в несколько раз ниже, чем у исходных частиц).

Наноалмазы детонационного синтеза представляют собой одну из наиболее химически активных из известных форм углерода с высокоактивным состоянием поверхности с величиной до 400 м²/г и могут способствовать разрыву

π -связей на поверхности частиц графита в условиях высоких давлений. Каждый кристаллит наноалмазов имеет большое число неспаренных электронов – $(3-7) \cdot 10^{19}$ спин/см³ и представляет мощный множественный радикал [5, 17].

На поверхности наноалмазов после их химической очистки от примесей и неалмазных форм углерода присутствуют 1–2 замкнутых графеновых слоя [17]. Отжиг наноалмазов в условиях вакуума ведет к увеличению количества графеновых слоев и формированию углеродных глобул с луковичной структурой, подобной структуре фуллеренов. Исследование методом Оже-спектроскопии химического состояния атомов углерода на поверхности наноалмазов показало, что в этом случае реализуется неизвестное ранее химическое состояние атомов углерода, локализованное в графеновом монослое. Подобное состояние реализуется и в графите – $\sigma_s^1 \sigma_p^2 \pi^1$, но в отличие от графита в случае наноалмазов отсутствует перекрытие π -состояний атомов углерода. Данное состояние обуславливает каталитическую активность наноалмазов, в частности, способствует протеканию перехода $sp^2 \rightarrow sp^3$ в частицах графита, находящихся в контакте с кристаллитами наноалмазов, по механизму, который реализуется при использовании фуллеренов [17]. В этом случае перестройка химических связей начинается с поверхности частиц графита.

Поэтому перспективный вариант получения поликристаллических наноструктурных алмазных порошков заключается в использовании наноалмазов с наноструктурным углеродным покрытием [17]. С одной стороны, частицы наноалмазов – готовые центры кристаллизации при синтезе алмаза с применением металлов-катализаторов. С другой – наноалмазы сами могут выступать в роли активатора, способствующего трансформации графитовых частиц по мартенситному механизму, в результате чего снижаются температуры и, что более существенно, давление перехода алмаз–графит.

Термобарическая обработка наноалмазов с графитизированной поверхностью. Наиболее предпочтительной представляется схема синтеза, когда углеродный материал непосредственно наносится на поверхность частиц наноалмаза, что, в свою очередь, позволяет:

- увеличить площадь контакта нанодисперсных частиц алмаза и графита (графитоподобного углерода);
- создать условия для когерентного срастания на границе «алмазная частица–графитовая частица»;
- обеспечить непосредственный контакт алмазной поверхности и графита для увеличения вероятности зародышеобразования алмаза вследствие автоэпитаксии;

- минимизировать количество примесей в получаемых алмазных частицах.

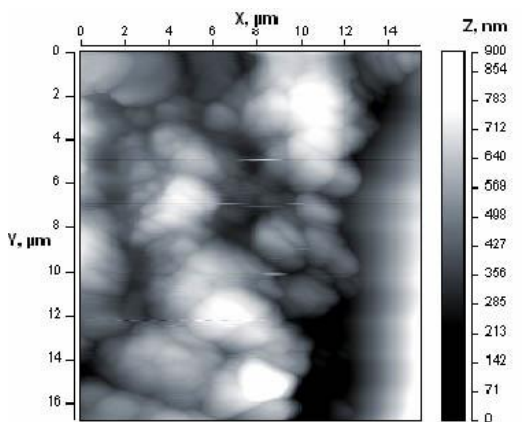
Ультрадисперсный алмазный агрегат и графит, находящиеся в нанодисперсном состоянии, представляют собой метастабильную систему, обладающей повышенной поверхностной энергией. В этом случае возможность перехода «графит–алмаз» ниже линии равновесия «массивных» графита и алмаза на фазовой диаграмме состояния углерода представляется весьма вероятной.

Из фазовой диаграммы состояния углерода, которая установлена для идеальных структур совершенных кристаллов, находятся условия возможного взаимного превращения графита и алмаза. Кроме термодинамических условий вероятности процесса, важна скорость такого превращения, которая может быть крайне малой [12–14]. Так, хотя при низких давлениях и температурах переход алмаза в графит сопровождается уменьшением свободной энергии, и термодинамически вполне возможен, скорость такого перехода мала и алмаз сохраняется в течение длительного времени. Прямой переход макроскопического графита в алмаз происходит при очень высоких давлениях до 15 ГПа. По мере уменьшения размеров кристаллов все больший вклад в общую свободную энергию системы будут вносить энергии граней, ребер и вершин. При достаточно малых размерах кристаллитов вклад поверхностной энергии в общую энергию становится весьма значительным.

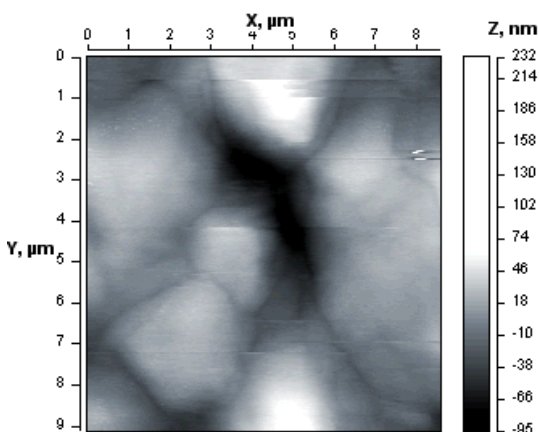
Термодинамические расчеты показывают [17, 18], что особенно легко должны переходить в алмаз тонкие слои графита, осажденные на поверхность алмазных кристаллов, что связано с уменьшением свободной энергии системы. Поэтому, как показали экспериментальные исследования, использование частиц наноалмазов, покрытых тонкими слоями углерода (графита), способствует снижению параметров перехода графитового слоя в алмаз и соединению воедино зерен исходных наноалмазов с образованием более крупных частиц алмаза микронного диапазона.

Условия и режимы синтеза алмазных поликристаллических материалов на основе частиц наноалмазов, модифицированных неалмазными формами углерода изучались экспериментально. Наноалмазы, поверхность которых покрыта тонким слоем неалмазного углерода толщиной около 1 нм, спекали в условиях высоких давлений и температур. Покрытие формировали путем отжига очищенных наноалмазов в вакууме при 10^{-3} мм рт. ст. в температурном диапазоне 900–1100 °С. Полученный композиционный порошок «наноалмаз–нанографит» представляет собой метастабильную систему,

характеризуються избыточной поверхностной энергией. Термообработку под давлением такого порошка проводили в области стабильности как алмаза, так и графита.



а)



б)

Рис. 2. Структура поликристаллических нанодIAMЗОВ, полученных из композиционного порошка «нанодIAMЗ–нанографит»:
а) давление 2 ГПа; б) давление 4 ГПа

При термобарической обработке композиционного порошка в тонком поверхностном слое неалмазного (графитоподобного) углерода происходит его превращение в алмаз (алмазоподобный углерод), при этом исходные агломераты частиц наноалмазов объединяются в более крупные агрегаты с сохранением первичной структуры. В этом случае возможно образование частиц алмаза субмикронных и микронных размеров. С помощью рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии было установлено, что синтезированные частицы обладают субструктурой, характерной для исходных нанопорошков. В материале, полученном при давлении 2 ГПа и температуре 1300–1500 °С, размер алмазных кристаллитов несколько увеличен по сравнению с размером исходных частиц наноалмаза и составляет 20–30 нм, размеры поликристаллических частиц составляют 1–1,5 мкм (рис. 2, а). В спеках, полученных при давлении 4 ГПа, поликристаллические частицы достигают размеров 2–3 мкм (рис. 2, б). С ростом температуры до 2300 °С при давлении 7 ГПа отмечается образование поликристаллических частиц до 10 мкм с размерами алмазных кристаллитов 100–150 нм.

На рисунке 3 в координатах «давление–температура» показана область получения наноструктурированных поликристаллических алмазных субмикро- и микропорошков из композиционного нанопорошка «наноалмаз–нанографит».

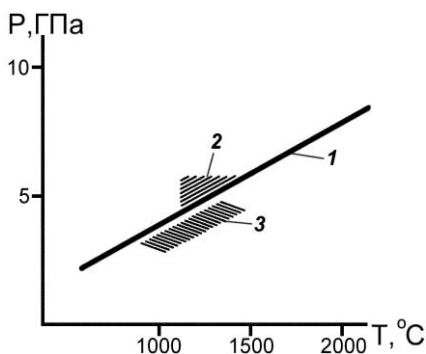


Рис. 3. Область получения наноструктурированных алмазных субмикро- и микропорошков из наноалмазов; 1 – линия равновесия «графит–алмаз»; 2 – область каталитического синтеза алмаза;

3 – область получения поликристаллических порошков на основе наноалмазов

Закключение:

1. Согласно рассмотренной топологической модели подтверждается, что синтез алмаза проходит двумя путями: прямым и

каталитическим; при этом возможно сочетание каталитического и прямого пути (переход с одного на другой).

2. 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. Область размеров углеродных частиц, в которой ожидается появление кристаллитов со структурой алмаза при «нулевом» давлении, находится в пределах 0,3–1,5 нм.

3. При термобарической обработке композиционного порошка «наноалмаз–нанографит» в тонком поверхностном слое неалмазного (графитоподобного) углерода происходит его превращение в алмаз (алмазоподобный углерод), при этом исходные агломераты частиц наноалмазов объединяются в более крупные агрегаты с сохранением первичной структуры.

*Исследования поддержаны грантом РФФИ 14-08-90011
и БРФФИ T14P-198.*

Список использованной литературы:

1. *Аносов В.Я.* Основы физико-химического анализа / *В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков.* – М., 1976. – 504 с.
2. *Курнаков Н.С.* Введение в физико-химический анализ / *Н.С. Курнаков.* – М.–Л. : АН СССР, 1940. – 562 с.
3. *Горощенко Я.Г.* Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем / *Я.Г. Горощенко.* – К. : Наукова думка, 1978. – 490 с.
4. *Хейфец М.Л.* Проектирование процессов комбинированной обработки / *М.Л. Хейфец.* – М. : Машиностроение, 2005. – 272 с.
5. *Витязь П.А.* Синтез и применение сверхтвердых материалов / *П.А. Витязь, В.Д. Грицук, В.Т. Сенють.* – Минск : Белорусская наука, 2005. – 359 с.
6. Structure, Properties, and Applications of Ceramic Composite Produced of Nanostructured Powders of Composition $ZrO_2 + 3\% Y_2O_3$ / *A.G. Kolmakov, V.I. Antipov, S.A. Klimenko* at oll. // *J. of Superhard Mater.* – 2013. – Vol. 35. – № 6. – Pp. 399–407.
7. Systematic Description of Nanomaterial Structure / *A.G. Kolmakov, K.A. Solntsev, P.A. Vityaz'* at oll. // *Inorganic*

- Materials: Applied Research. – 2013. – Vol. 4. – № 4. – Pp. 313–321.
8. Systematic Description of Nanomaterial Structure / *A.G. Kolmakov, K.A. Solntsev, P.A. Vityaz'* at oll. // Inorganic Materials: Applied Research. – 2013. – Vol. 4. – № 4. – Pp. 322–327.
 9. Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий / *П.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко, М.Л. Хейфец*, и др. ; под общ. ред. *П.А. Витязя и К.А. Солнцева*.– Минск : Белорусская наука, 2011. – 283 с.
 10. *Гленсдорф П.* Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуации / *П.Гленсдорф, И.Пригожин*. – М. : Мир, 1973. – 280 с.
 11. *Берже П.* Порядок в хаосе : О детерминистическом подходе к турбулентности / *П.Берже, И.Помо, К.Видаль*. – М. : Мир, 1991. – 368 с.
 12. Синтез алмазов / *Н.В. Новиков, Д.В. Федосеев, А.А. Шульженко, Г.П. Богатырева* ; под ред. *Н.В. Новикова*. – К. : Наукова думка, 1987. – 158 с.
 13. Синтетические сверхтвердые материалы : В 3-х т. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов / редкол. : *Новиков Н.В.* (отв. ред.) и др. – К. : Наукова думка, 1986. – 175 с.
 14. *Витязь П.А.* Термодинамика процессов синтеза и технологии производства наноструктурных алмазных материалов / *П.А. Витязь, М.Л. Хейфец, В.Т. Сенють* // Перспективные материалы и технологии. Гл. 8 ; под ред. *В.В. Клубовича*. – Витебск : ВГТУ, 2013. – С. 152–171.
 15. *Gamarnik M.Y.* Energetical preference of diamond nanoparticles / *M.Y. Gamarnik* // Phys. Rev. B. – 1996. – 54, № 3. – Pp. 2150–2156.
 16. *Чайковский Э.Ф.* Фазовая диаграмма углерода и возможность получения алмаза при низких давлениях / *Э.Ф. Чайковский, Г.Х. Розенберг* // ДАН СССР. – 1984. – Т. 279, № 6. – С. 1372–1375.
 17. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение / *П.А. Витязь, В.И. Жорник, А.Ф. Ильющенко* и др. ; под общ. ред. *П.А. Витязя*. – Минск: Бел. наука, 2013. – 381 с.
 18. Кристаллизация алмаза / *Д.В. Федосеев, Б.В. Дерягин, И.Г. Варшавская, А.С. Семенова-Тян-Шанская*. – М. : Наука, 1984. – 136 с.

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

Научные интересы:

- материаловедение;
- оборудование и технология машиностроения;
- технологическое обеспечение качества и эксплуатационных свойств деталей машин.

КОЛМАКОВ Алексей Георгиевич – доктор технических наук, заместитель директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук.

Научные интересы:

- материаловедение;
- многоуровневый системный физико-химический и мультифрактальный анализ материалов.

ВИТЯЗЬ Петр Александрович – академик, доктор технических наук, профессор, руководитель аппарата 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 и наноструктурных материалов;
- технология машиностроения.

КЛИМЕНКО Сергей Анатольевич – доктор технических наук, профессор, заместитель директора Института сверхтвердых материалов им. Бакуля НАН Украины.

Научные интересы:

- механическая обработка металлов;
- материаловедение инструментальных материалов;
- износ режущего инструмента;

- технология машиностроения;
- технологическое обеспечение качества и эксплуатационных свойств деталей машин.

Статья поступила в редакцию 03.08.2015