

**А. А. Шульженко\***, **А. Н. Соколов**, **В. Г. Гаргин**

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля

НАН Украины, г. Киев, Украина

\*alexshulzhenko35@gmail.com

## **Новые сверхтвердые материалы на основе алмаза: получение, свойства. Обзор**

*Описаны процессы, лежащие в основе изготовления алмазных поликристаллов, и дана характеристика исходных материалов. Приведены способы получения алмазных поликристаллических и композиционных материалов, проанализированы факторы, влияющие на их состав и свойства. Рассмотрены новые подходы к получению алмазных сверхтвердых материалов различного функционального назначения.*

**Ключевые слова:** алмаз, поликристалл, композит, высокое давление, синтез, спекание.

На рубеже 60–70 гг. двадцатого столетия активно начали развиваться технологии получения алмазных поликристаллов с использованием техники высоких давлений [1]. Характерной особенностью таких материалов является наличие жесткого каркаса из сросшихся алмазных зерен.

Алмазные поликристаллические материалы выгодно отличаются от монокристалла алмаза, обладающего свойствами анизотропии и повышенной чувствительностью к ударам. Поликристаллы алмаза обладают изотропией свойств, что значительно улучшает его механические свойства и в первую очередь ударную вязкость.

Известные сверхтвердые материалы (СТМ) на основе алмаза по своей твердости превышают обрабатываемые ими материалы в 2–5 раз, что в значительной степени соответствует требованиям к режущим инструментам для обработки цветных металлов и сплавов, изделий из керамических, металло-керамических, древесностружечных, пластмассовых, полимерных материалов, гранита и песчаника.

В основе технологии изготовления алмазных поликристаллов лежат два различных процесса: фазовое превращение неалмазного углерода (чаще всего графита) в алмазную модификацию (при воздействии высоких статических давлений и температур или в результате использования CVD-метода [2]), а также спекание алмазных микропорошков в области термодинамической стабильности алмаза.

Широко применяемые материалы, изготавливаемые с использованием первого процесса – это баллас (АСБ) и карбонадо (АСПК) [3], моно- и поликристаллический CVD-алмаз различного технологического назначения [4]. Типичными представителями материалов, полученных по второй технологии, являются мегаймонд [5] и карбонит [6].

Характерным недостатком поликристаллов, полученных в результате фазовых превращений, является наличие в них примесей и включений графита

или металлов-растворителей, содержание которых может быть значительным. Указанные примеси и включения могут располагаться как внутри кристаллитов, так и на их границах, часто образуя вторую фазу. Так, в случае синтеза из углеродных материалов в присутствии сплавов-растворителей углерода поликристаллы состоят из алмазной, металлической (сквозных и изолированных включений) фаз и остаточного графита. Это обстоятельство обуславливает низкую термостойкость этих поликристаллов, ограничивающую их работоспособность в инструменте.

При прямом фазовом превращении углеродных материалов в алмаз в конечном продукте присутствует остаточный неалмазный углерод, что также приводит к ухудшению физико-механических свойств и снижению термостойкости алмазного поликристалла.

Преодолевается этот недостаток повышением давления и температуры до значений  $> 14$  ГПа и  $> 2200$  К соответственно, что требует особых конструкций аппаратов высокого давления (АВД). Одним из примеров таких конструкций является АВД типа Каваи (Kawai-type), позволяющий реализовывать в реакционном объеме давление до 30 ГПа при температуре  $> 1770$  К [7]. Такие технологические параметры обеспечивают полное превращение графита в алмаз, что позволило получить прямым превращением графита при температуре 2570–2770 К и давлении 12–25 ГПа прозрачный и бесцветный поликристаллический кубический алмаз, состоящий из мелких, хаотично ориентированных кристалликов размером 10–20 нм [8], и отличающийся высокой твердостью – твердость по Кнупу составляла 110–140 ГПа. Как было показано теоретическими расчетами [9], такая высокая твердость связана исключительно с наноразмерным эффектом, благодаря чему при определенных условиях поликристаллический алмаз может превосходить по прочности монокристалл. Дальнейшее совершенствование АВД типа Каваи, направленное на увеличение (до 2 см<sup>3</sup>) реакционного объема, позволило синтезировать высокочистые наноразмерные поликристаллы алмаза, высота и диаметр которых достигают 1 см [10].

В [8] также было установлено, что в результате прямого перехода при более низких (1870–2470 К) температурах образуется поликристалл, состоящий из смеси кубической и гексагональной фаз алмаза с небольшой примесью графита. Поликристалл становится непрозрачным, темно-серого цвета. Твердость его при этом снижается до 70–95 ГПа.

С использованием АВД типа Каваи были проведены эксперименты по получению поликристаллического алмаза из таких неалмазных форм углерода, как различные типы сажи, высокоориентированный пиролитический графит [11], нанотрубки [12] и фуллерены [13]. Во всех случаях давление составляло 15–20 ГПа и температура 2270–2870 К. В большинстве случаев не удалось добиться 100 %-ного превращения неалмазного углерода в алмаз. И только использование фуллеренов при давлении не менее 20 ГПа и температуре выше 2300 К позволило осуществить полное превращение исходного материала в кубическую фазу или смесь кубической и гексагональных фаз алмаза. Образующийся поликристаллический алмаз, состоящий из наноразмерных кристаллитов, имел твердость на уровне природного алмаза [13].

Очень интересные результаты были получены по прямому превращению наноразмерного луковичного углерода [14]. Было показано, что при давлении 20 ГПа и температуре 2270 К луковичный углерод превращается в чистый и прозрачный нанодвойниковый поликристаллический алмаз с твердостью по Виккерсу до 200 ГПа и температурой окисления в воздухе более чем на

200 град выше, чем у природного алмаза. По мнению авторов работы, такой подход открывает новое направление для изготовления передовых материалов на основе углерода с исключительными термостойкостью и физико-механическими свойствами.

Еще одним из направлений, основанных на фазовом превращении в условиях высоких давлений и температур различных форм углерода, является получение алмазных поликристаллов специального назначения (с высокой электропроводностью, теплопроводностью и сверхпроводящих).

В 1981 г. было установлено [15], что при концентрации акцепторной примеси бора в решетке алмаза, составляющей  $5 \cdot 10^{19} - 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$  в нем реализуется металлический тип проводимости, что значительно расширяет области применения алмаза в электронике. Синтез осуществляли в аппарате типа "тороид" в системе Mg-B-C<sub>графит</sub> при следующих баротермических параметрах:  $p = 8,0 \text{ ГПа}$ ,  $T = 2170 \text{ К}$ .

В 2004 г. был успешно осуществлен при высоком давлении и температуре в системе В<sub>4</sub>C-C<sub>графит</sub> синтез сверхпроводящего поликристаллического алмаза [16]. Баротермические параметры синтеза были следующими: давление – 8–9 ГПа, температура – 2500–2800 К, продолжительность синтеза составляла 5 с.

В [17] была показана возможность синтеза поликристаллического сверхпроводящего алмаза в системе В–Н–С (C<sub>10</sub>H<sub>8</sub> + В). Отличительной особенностью синтеза в данной системе являются более низкие баротермические параметры синтеза:  $p = 8 \text{ ГПа}$ ,  $T = 2000 \text{ К}$ .

В [18] установлено, что на кристаллизацию алмаза в системе В<sub>4</sub>C-C<sub>графит</sub> существенное влияние оказывают дополнительные специальные углеродные добавки. Так, введение аморфного углерода, обогащенного изотопом <sup>13</sup>C, способствует ускорению кинетики кристаллизации алмаза, о чем свидетельствуют образованные в структуре плоские алмазные дендриты (рис. 1).

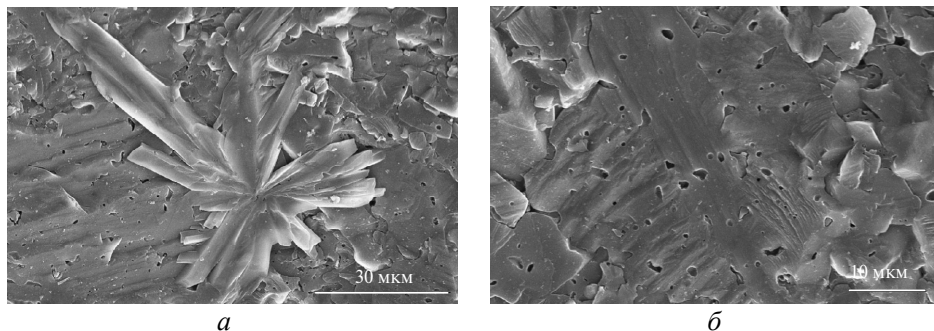


Рис. 1. Структура поликристаллического алмаза, выращенного в среде кристаллизации аморфного углерода, обогащенного изотопом <sup>13</sup>C;  $\times 3000$  (а) и  $\times 5000$  (б).

Согласно полученным экспериментальным данным [18] в поликристаллическом алмазе, синтезированном в системе В<sub>4</sub>C-C<sub>графит</sub> при давлении 7,7 ГПа и температуре 2400–2500 К, концентрация бора составляет 4,4 % (ат.), а дополнительное введение в эту систему аморфного углерода, обогащенного изотопом <sup>13</sup>C, с одной стороны, способствует увеличению скорости роста и образованию плоских дендритов, но, с другой стороны, при этом концентрация бора резко снижается до уровня 1,8 % (ат.).

В результате экспериментальных исследований [19] была также показана возможность получения поликристаллических алмазов с использованием в

качестве источника углерода фуллерита, обеспечивающего большее содержание примеси бора в решетке и, как следствие, получение поликристаллов с металлической проводимостью, а также обладающих сверхпроводящими свойствами. При этом использование нетрадиционных растворителей углерода – бора и диборида титана – способствует аллотропному превращению фуллерит ( $C_{60}$ )–алмаз при существенно более низких баротермических параметрах.

Для получения алмазных поликристаллов наряду с технологиями, основанными на фазовых превращениях углерода, также широко используют спекание алмазных микропорошков в условиях высокого давления и температуры. Обычно технологические параметры спекания следующие: давление – 7–10 ГПа, температура – ~ 2400 К. Снижение параметров приводит к существенному ухудшению механических свойств спеченных поликристаллов.

Для получения же беспримесных алмазных поликристаллов с субмикронным размером зерен требуются еще более высокие технологические параметры спекания (температура – 1870–2270 К, давление – 14 ГПа [20]), хотя они и несколько ниже, чем в случае прямого перехода из графита в алмаз [8]. Поликристаллический алмаз, полученный спеканием субмикронных алмазных порошков, показал высокие физико-механические свойства, сравнимые с характеристиками нанополукристаллического алмаза, полученного прямым переходом из графита. В частности, твердость по Виккерсу достигала 125 ГПа. Такое высокое значение твердости, как показали структурные исследования, обусловлено большим количеством нанодвойников и дефектов упаковки внутри алмазных зерен, способствующим их деформационному упрочнению.

Одним из вариантов технологии изготовления алмазных поликристаллов повышенной термостойкости является спекание алмазных порошков с тугоплавкими добавками. В результате формируется гетерогенный композит, состоящий из частиц алмаза, скрепленных связкой – второй фазой (металлом), которая располагается в виде тонких прослоек между кристаллами алмаза. Использование в качестве добавки тугоплавких металлов позволяет повысить термостойкость поликристаллов и, соответственно, расширить области их применения, прежде всего, в буровом инструменте [21]. По такой технологии, в частности, получают алмазные поликристаллические материалы типа СВ, Компакс, Синдит 025, Сумидиа ДА-125, Сумидиа ДА-200 и др. Изготовление поликристаллов такого типа также требует высоких (7–12 ГПа) давлений.

В [22] показано, что улучшения физико-механических свойств алмазного поликристаллического материала можно достичь спеканием при давлении 8 ГПа и температуре 2000 К микропорошков алмаза с использованием в качестве дисперсионно-упрочняющей добавки совместно порошков никеля, кобальта и нанопорошка карбида вольфрама. Полученные поликристаллы отличались высокой износостойкостью и твердостью по Виккерсу, достигающей 80 ГПа.

Спеканием порошков алмаза с добавкой меди были получены композиты с высокой теплопроводностью. Так, в [23] было показано, что при оптимальном соотношении порошка алмаза, меди и технологических параметров спекания теплопроводность композита может достигать 700 Вт/(м·К). В [24] установлено, что при спекании при давлении 8 ГПа алмазного композита с добавкой меди его теплопроводность возрастает с увеличением размеров

спекаемых зерен алмаза и достигает своих максимальных ( $\sim 900 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ ) значений при размере зерен 200–250 мкм.

Широко используемой технологией спекания порошков алмаза в условиях высоких давлений и температур является получение поликристаллов алмаза спеканием порошков в присутствии активирующих процесс спекания добавок. Для полученного таким образом материала также характерно наличие в составе второй фазы. Такой подход к спеканию порошков алмаза определяется особенностями формирования структуры поликристалла в процессе баротермической обработки. Известно, что температура начала пластической деформации микропорошков алмаза при  $p = 7 \text{ ГПа}$  составляет 1230 К [25]. При этом в порах между зернами алмаза, где давление при спекании значительно ниже, образуется графит. При использовании активирующих процесс спекания добавок, например, кобальта, никеля или железа, графит, образовавшийся в порах, превращается в алмаз.

В соответствии с поставленными задачами активирующая добавка должна:

- выполнять роль ингибитора роста зерен, т. е. способствовать сохранению мелкозернистой составляющей композита;
- смачивать алмаз, способствуя уменьшению межчастичного трения;
- при термобарических параметрах спекания растворять графит, образовавшийся во время спекания или находящегося в алмазном порошке как примесь.

Таким образом, введение активирующей процесс спекания добавки способствует лучшему уплотнению зерен алмаза за счет уменьшения межчастичного трения, заполнения пор жидкостью (раствором углерода в добавке).

Эффективность применения в качестве активирующих процесс спекания добавок металлов и сплавов-растворителей углерода снижает недостаточная термостойкость спеченных поликристаллов. Этот недостаток преодолевается за счет исключения из состава поликристалла металлических компонентов, инициирующих обратное превращение алмаз–графит, а также использования в качестве активирующих добавок микро- и нанопорошков тугоплавких соединений на основе карбидов, нитридов, боридов и др., позволяющих активировать процесс спекания и существенно улучшить физико-механические характеристики спекаемых алмазных композиционных и поликристаллических материалов [26]. Например, при использовании в качестве карбидообразующей добавки кремния графит в порах вступает во взаимодействие с кремнием, в результате чего образуется карбид кремния.

Известно, что необходимым условием получения качественного поликристаллического материала является формирование плотной, однородной, мелкозернистой структуры. Эффективным способом получения мелкозернистой структуры является использование нанокристаллических порошков алмаза, прогрессивных методов предварительного формирования и активирования исходных материалов, введение в шихту активирующих процесс спекания добавок, ингибиторов роста зерен, геттеров углерода, азота и кислорода.

В [27] использован оксид кобальта как добавка, активирующая процесс спекания алмазов. Установлено, что он выполняет роль ингибитора роста зерен и одновременно является геттером углерода и кислорода, образуя в результате взаимодействия с оксидами металлов различные соединения [28, 29]. Подготовленную по специальной технологии шихту (субмикронные порошки алмаза марки АСМ5 0,1/0 и оксид кобальта) спекали при давлении 8,0 ГПа и температуре 2000 К в течение 20–30 с [30]. Как показали результаты изучения свойств спеченных композитов [31, 32], сочетание предварительной

механической активации исходной шихты с введением в нее активирующих добавок позволяет существенно повысить физико-механические характеристики (твердость в 1,7 раза, а трещиностойкость почти в 2 раза) спеченного в условиях высоких давления и температуры алмазного нанокompозита. Этот результат, прежде всего, достигнут за счет однородности микроструктуры спеченного композита и подавления роста кристаллов в процессе спекания благодаря введению активирующей добавки.

В настоящее время в инструментах, работающих в тяжелых условиях при бурении, правке, выглаживании различных материалов применяются композиционные поликристаллические материалы на основе алмаза и карбида кремния – геотермал, синдакс-3 [33–35], получаемые пропиткой в НРНТ-условиях алмазного порошка кремнием. Данный способ позволяет изготавливать поликристаллы, отличающиеся высокой термостабильностью (~ 1500 К). Структура композитов в этом случае представляет собой каркас из алмазных частиц (80–85 % от общего объема), между которыми находится карбид кремния и небольшое количество несвязанного кристаллического кремния.

К основным недостаткам таких материалов относится повышенная хрупкость, обусловленная неоднородностью структуры карбида кремния (связки) и присутствием небольшого количества свободного кремния. Известно, что кремний при затвердевании в поликристаллическом композиционном материале увеличивает свой объем примерно на 10 %, что вызывает в материале значительные напряжения и, как следствие, ведет к снижению его прочности.

Экспериментальными исследованиями установлено, что увеличение прочности материала можно достичь путем дополнительного введения в пропитывающий слой, состоящий из смеси порошков кремния и графита, нанопорошка алмаза или карбида кремния [36, 37].

Для стабилизации качества алмазных композитов и увеличения прочности связи алмаз–алмаз предложен способ двухстадийного спекания [38]. На первой стадии, отвечающей области спекания алмаза до температуры плавления кремния, создаются условия для увеличения площади контакта между частицами алмаза, способствующие упрочнению связи алмаз–алмаз. На второй стадии (при температуре, достаточной для плавления кремния) создаются условия для пропитки кремнием алмазного каркаса и связывания образующегося в порах материала свободного углерода в карбид кремния.

Новый способ позволил улучшить физико-механические свойства алмазного композиционного термостойкого материала (АКТМ) [33], например, при его сжатии прочность стала на ~ 25 % выше, чем прочность материала, полученного одностадийным спеканием.

В настоящее время вставки АКТМ используются для оснащения долот для бурения глубоких скважин на нефть и газ, коронок для геологоразведочного бурения, карандашей, гребенок и резцов для правки корундовых шлифовальных кругов, выглаживателей для обработки закаленных сталей, волок для протягивания стальной, медной, молибденовой и другой проволоки, концевых мер для автоматического контроля размеров и прочего.

На основе описанной выше технологии разработан также способ спекания крупногабаритных с выпукло-вогнутой рабочей поверхностью конструктивных изделий из АКТМ [39]. В качестве примера на рис. 2 приведены ступка и пестик из АКТМ, предназначенные для измельчения твердых и сверхтвердых материалов. В настоящее время ряд научных лабораторий оснащены этим инструментом.

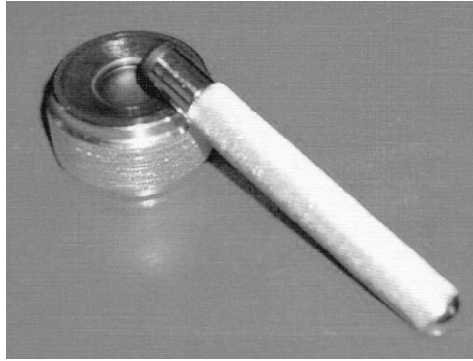


Рис. 2. Ступка и пестик, изготовленные из алмазного термостойкого композиционного материала АКТМ.

В последнее десятилетие пристальное внимание материаловедов привлекает графен. Благодаря своим уникальным свойствам (высокому коэффициенту теплопроводности в сочетании с высокими электрическими и механическими характеристиками, а также химической и термической стабильности), графены различного строения (монослойные и  $n$ -слойные, где  $n = 1-20$ ) и размеров (от микронных до нанодиапазона) активно изучают для использования в качестве компонента, способного формировать, например, электропроводящие свойства материалов, сохраняя при этом их другие положительные свойства [40]. В частности, была установлена высокая способность графена к модификации поверхности межзеренных границ композитов, что позволяет повысить их эксплуатационные характеристики и при этом создать новые свойства, в частности повышенную электропроводность.

Изучение поведения  $n$ -слойных графенов в НРНТ-условиях [40–46], в частности, было экспериментально установлено, что  $n$ -слойные графены, имеющие не более четырех слоев, не превращаются в алмаз в НРНТ-условиях даже в присутствии металлов-растворителей и их сплавов [42]. С другой стороны, добавка нанографена марки N002-PDR, частицы которого представляют собой стопку, в которой менее трех слоев графена, в шихту для спекания алмазных поликристаллов, способствует существенному повышению физико-механических характеристик алмазного композита благодаря формированию с участием такой добавки более плотной и однородной структуры вследствие уменьшения трения и заклинивания между алмазными частицами в процессе холодного уплотнения алмазного порошка при высоком давлении [45]. В результате был получен новый алмазный композиционный поликристаллический материал, не содержащий свободного кремния, с прочностью на 35 %, и износостойкостью в 7 раз выше, чем у образцов, полученных без добавки графена.

Установлено также, что при спекании в условиях высоких давлений и температур алмазных композитов с добавкой  $n$ -слоистого графена марки Gn(4), частички которого состоят из нанопластинок, представляющих собой стопку, в которой менее четырех слоев графена, существенно (более чем на два порядка) повышается электрическая проводимость. Так, например, если удельное сопротивление АКТМ составляет 255 Ом·см, то при добавлении в шихту для его спекания графена марки Gn(4) удельное сопротивление снижается до 1 Ом·см. При одинаковом содержании  $n$ -слоистого графена в поликристаллическом композите его удельное электросопротивление зависит от размеров алмазных зерен: с их уменьшением удельное электросопротивление

снижается. Также было показано, что при уменьшении количества слоев в графене удельное электросопротивление существенно (на два порядка) возрастает [44]. При этом установлено аномальное поведение электрофизических свойств композита из-за возникновения объемного заряда, появляющегося из-за внутренней поляризации, вследствие неоднородности его структуры. Термообработка композита при температурах до 700 К в большинстве случаев позволяет устранить такое аномальное поведение за счет термоактивированной трансформации энергетических зон и диффузии дефектов в материале [46].

Изучение алмазных композитов, полученных с добавкой *n*-слоя графена марки Gn(4) методом магнитометрии с помощью вибрационного магнитометра Vibrating Magnetometer 7404 VSM (фирмы “Lake Shore Cryotronics, Inc.”, США) показало наличие в них ферромагнитных свойств [44]. Ферромагнитные свойства могут формироваться за счет ферромагнитных примесей в порошках природного алмаза, а также примесей и включений металлов-растворителей углерода (Ni, Fe, Co) в порошках синтетического алмаза, а также в результате спонтанного магнитного упорядочения в нанографеновых слоях при определенных экстремальных условиях (при высоких температуре и давлении), появление которого регулируется искажениями решетки, вызванными электрон-фононным взаимодействием [47].

Как уже отмечалось ранее, в [24] было установлено что теплопроводность композита возрастает с увеличением размеров спекаемых зерен алмаза. Исследованиями влияния добавок графена на получение алмазных композитов с повышенной теплопроводностью установлено, что одной из проблем, требующих решения при спекании таких композитов, является обеспечение равномерного смешивания шихты, компоненты которой имеют большое различие в размерах, форме частиц, плотности и удельной поверхности. Смешивание компонентов (порошков алмаза и *n*-слоя графенов) обычными методами не позволяет получить равномерное распределение *n*-слоя графенов по объему шихты, в частности по поверхности кристалла алмаза (рис. 3, *a*).

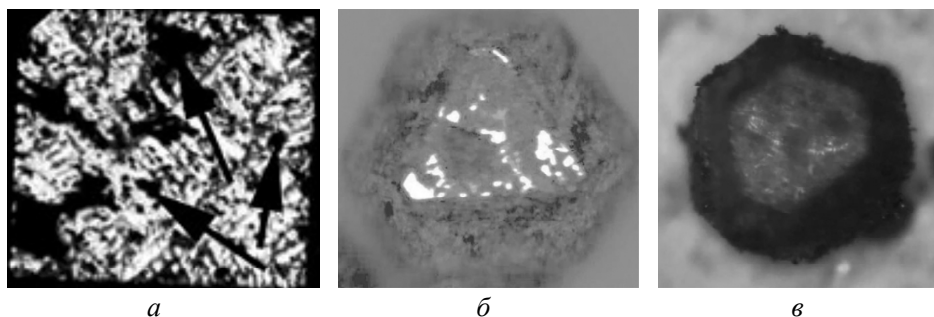


Рис. 3. Оптические изображения монокристалла алмаза: *a* – частицы графена марки Gn(4) на грани (100) (указаны стрелками); *б* – монокристалл алмаза с нанесенным на его поверхность субмикронным порошком алмаза с размером частиц < 300 нм; *в* – монокристалл алмаза с нанесенным на его поверхность порошком субмикронным порошком алмаза и графеном марки Gn(4).

Эта проблема была решена в результате разработки способа двухэтапного сухого смешивания компонентов, который включает следующую последовательность операций [48]:

1. Смешивание порошков алмаза с размером зерен от 10 до 500 мкм (в зависимости от цели – получение электропроводящих или с высокой теплопро-



водностью поликристаллов) с нанодиазными порошками с размером зерен менее 0,3 мкм (см. рис. 3, б).

2. В подготовленную на первом этапе смесь добавляется порошок *n*-слоиных графенов и проводится второй этап смешивания (см. рис. 3, в).

Подготовленная смесь используется для спекания в условиях высокого давления и высокой температуры алмазных поликристаллов различного функционального назначения (в том числе, поликристаллов с повышенной электро- и теплопроводностью). При дополнительном введении в шихту кремния и других карбидообразующих добавок, которые активируют процесс спекания поликристаллов, она может быть использована для получения алмазных поликристаллических композитов с высокими физико-механическими свойствами и износостойкостью.

Имеются также экспериментальные данные, свидетельствующие о влиянии числа слоев добавляемого графена на теплопроводность спекаемого композита. Среди полученных при одинаковых технологических параметрах композитов теплопроводность композита с добавкой графена марки Gp(4) в 1,4 раза выше, чем при добавлении нанографена марки N002-PDR.

В настоящее время активно развивается новое направление создания сверхтвердых материалов – поликристаллические сверхтвердые композиционные материалы с гибридной алмазной основой [49–57].

Как известно, под гибридом подразумевают объект, сочетающий в себе свойства других (двух или более) объектов, при этом соответствующие элементы представляют собой законченные решения, а в результате их объединения создаются новые желаемые свойства.

В результате сверхтвердый материал с гибридной алмазной основой (торговый знак “гибридайт” [57]) представляет собой заключенную в поликристаллическую алмазную оболочку из АКТМ пластину моно- или поликристаллического CVD-алмаза. Таким образом, реализуется сочетание уникальных физико-механических и теплофизических характеристик CVD-алмаза с высокой твердостью, прочностью и термостойкостью поликристаллической оболочки из алмазов статического синтеза.

Представление о внутреннем строении материала дает трехмерная модель гибридаита, построенная по результатам томографических исследований (рис. 4, а) и данные электронной микроскопии (рис. 4, б), полученные с использованием соответственно микротомографа Skyscan 1074 и электронного микроскопа Zeiss EVO 50XVP.

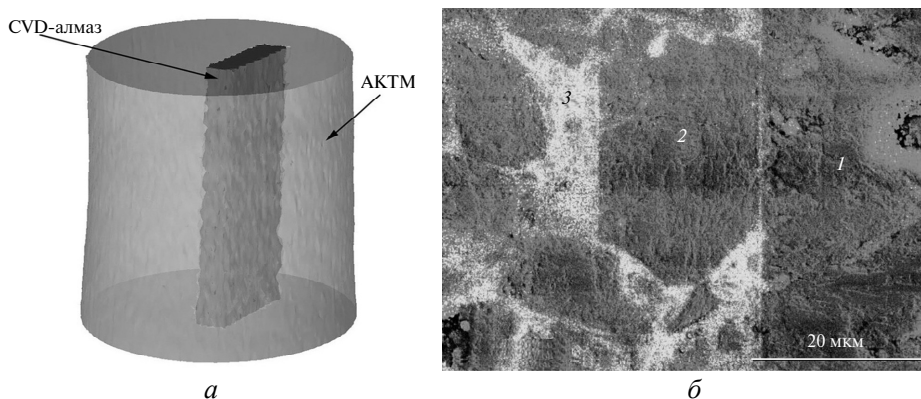


Рис. 4. Трехмерное изображение гибридаита, полученное методом рентгеновской микротомографии (а) и во вторичных электронах (б): 1 – CVD-алмаз; 2 – алмазное зерно матрицы; 3 – мелкие зерна алмаза и карбида кремния.

Характерной особенностью поликристаллической алмазной оболочки гибрида является наличие непрерывного жесткого каркаса из сросшихся зерен алмаза, который формируется в области его термодинамической стабильности. Зерна, составляющие каркас, – это, по сути, монокристаллы алмаза, обладающие уникальными физико-механическими и теплофизическими свойствами. Насколько эти свойства реализуются в поликристалле зависит от степени связи алмаз–алмаз. Основная роль в этом процессе принадлежит пластической деформации частиц материала, формирующего оболочку. Наряду с АКМ возможно также использование в качестве поликристаллической оболочки алмазного поликристаллического композиционного материала с дисперсионно-упрочненной добавкой [22].

Изучение твердости составляющих материала индентором Виккерса при нагрузке 4,9 Н показало, что твердость пластины CVD-алмаза в оболочке из АКМ составила 142 ГПа, при исходной твердости 77 ГПа. Твердость поликристаллической оболочки (АКМ) составила 50 ГПа.

Таким образом, твердость пластинки CVD-алмаза, подвергнутой баротермической обработке при формировании гибрида, существенно повышается. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными, полученными в [60], где показано, что баротермическая обработка монокристаллов алмаза различного происхождения (природные, синтетические, полученные CVD-методом) при более высокой температуре ( $p = 6$  ГПа,  $T > 1870$  К) способствует увеличению их твердости.

Механизм повышения твердости (~ 80 %) поликристаллического CVD-алмаза, подвергнутого баротермической обработке в процессе получения гибрида, обеспечивается за счет пластической деформации алмазных зерен при формировании жесткого каркаса вокруг CVD-алмаза, что приводит при высоком давлении к созданию в нем сложного структурно-напряженного состояния и проявляется в уширении линий КР как CVD-алмаза, так и алмазов в оболочке из АКМ (рис. 5).

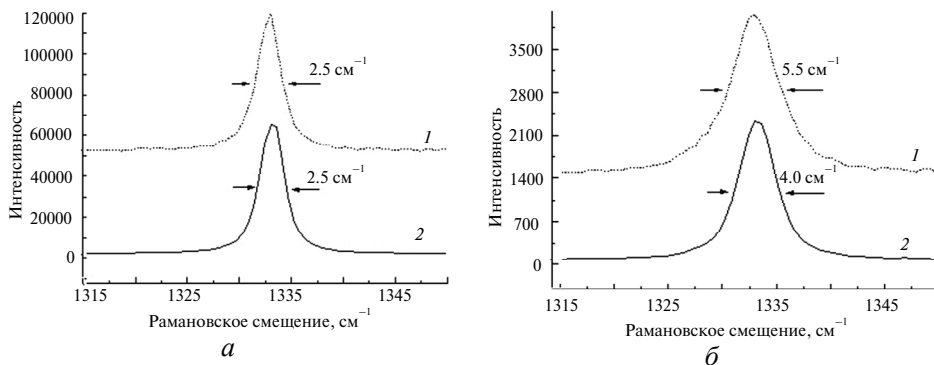


Рис. 5. Спектры КР исходного алмазного микропорошка ACM 40/28 (1) и пластины CVD-алмаза (2) до спекания (а) и после спекания в гибридный поликристаллический композит (б).

Проведенные сравнительные исследования субструктуры и физико-механических свойств образцов CVD-алмаза различного структурного совершенства в гибридном материале установлено, что в случае поликристалла CVD-алмаза со столбчатой кристаллической структурой в процессе его НРНТ-обработки при спекании формируется сложно-напряженное состояние, упрочняющее CVD-алмаз и приводящее к существенному увеличению его

твердости. В то же время, в случае мелкозернистого образца CVD-алмаза, содержащего неалмазную форму углерода, эффект повышения твердости в результате спекания при высоком давлении и температуре наблюдается в меньшей степени [61].

Полученные результаты позволили установить критерии выбора CVD-алмаза. Так, при изготовлении рабочих элементов для бурового инструмента рекомендуется использовать поликристаллический CVD-алмаз со столбчатой крупнокристаллической структурой. В этом случае, в процессе формирования гибридного материала при высоком давлении и температуре ( $p = 7\text{--}8$  ГПа,  $T = 1770$  °C), повышение твердости CVD-алмаза составляет не менее 50 %.

Испытания цилиндрических породоразрушающих элементов из гибридаита на износостойкость при точении на токарно-винторезном станке модели ДИП-200 коростышевского гранита XI категории по буримости показали, что в процессе их работы присутствует очевидный эффект “самозатачивания”, т. е. при изнашивании появляется равномерная конусность на их рабочем торце при вершине армирующей вставки из CVD-алмаза (рис. 6).

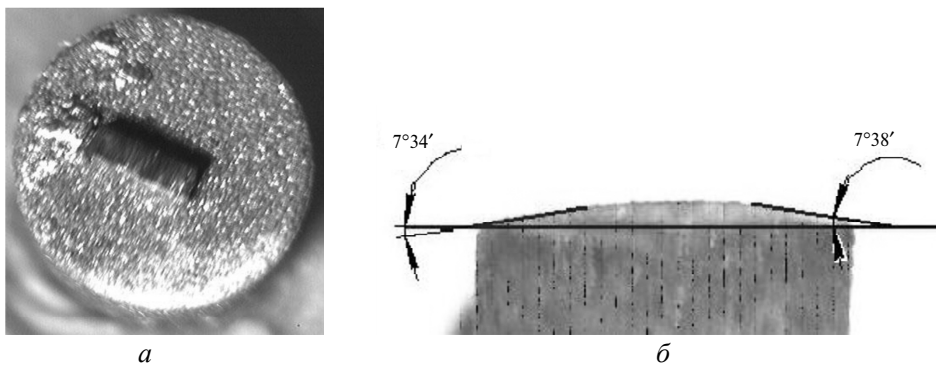


Рис. 6. Вид рабочего торца породоразрушающего элемента из гибридаита: *a* – исходный; *б* – после процесса точения.

Испытаниями также установлено, что износостойкость породоразрушающих элементов, изготовленных из гибридаита, в 5,25–14,0 раз превышает износостойкость элементов, изготовленных только из неармированного АКТМ.

Эффективным рабочим элементом, применяемым в буровом инструменте, является алмазно-твердосплавная пластина (АТП), представляющая собой полученное в условиях высоких давлений и температур неразъемное соединение алмазного поликристаллического слоя, имеющего высокую износостойкость и твердость, с твердосплавной подложкой.

Для уменьшения износа режущей кромки АТП была предложена конструкция гибридной АТП (рис. 7), в которой благодаря выбору компонентов алмазного слоя с различной твердостью и трещиностойкостью и их расположения в поликристаллическом слое обеспечивается повышение ее износостойкости и скорости бурения [53–56].

В данной конструкции АТП, как и в случае гибридаита, наиболее эффективным является использование пластин CVD-алмаза с явно выраженной столбчатой структурой.

В отличие от бурового инструмента, при изготовлении рабочих элементов для правящего инструмента рекомендуется использовать мелкокристаллический черный CVD-алмаз с повышенной износостойкостью либо пластины

монокристаллического CVD-алмаза с повышенной теплопроводностью. Сочетание высоких твердости, прочности, теплопроводности и износостойкости в материале рабочего элемента обеспечивает эффективное применение правящего инструмента жесткого крепления при решении широкого диапазона задач.

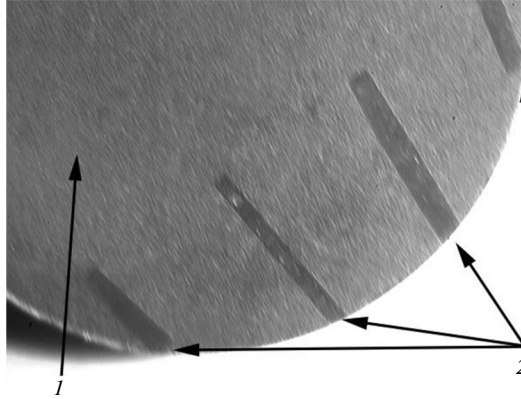


Рис. 7. Гибридная алмазно-твердосплавная пластина; 1—алмазный поликристаллический слой; 2—CVD алмаз.

Таким образом, в зависимости от поставленных целей при спекании и синтезе новых алмазных сверхтвердых материалов пользуются следующими средствами управления структурой и свойствами поликристаллов:

- повышение давления ( $> 12$  ГПа);
- введение нетрадиционных активирующих процесс спекания добавок;
- использование высокотемпературных растворителей углерода ( $B_4C$ ) с добавкой изотопа  $^{13}C$  и водородосодержащих соединений ( $C_{10}H_8$ );
- использование нетрадиционных источников углерода (например, луковичный углерод, фуллерены);
- введение мелкодисперсных примесей (дисперсионное упрочнение);
- выбор размера частиц алмаза (от нескольких нанометров до 500 мкм);
- введение в шихту для спекания  $n$ -слойных графенов;
- использование при спекании компонентов алмаза различного генезиса, позволяющих максимально использовать преимущества техники высоких давлений и CVD-метода (гибридные материалы – гибридайт, гибридная АТП).

*Описано процеси, що лежать в основі виготовлення алмазних полікристалів, і надана характеристика вихідних матеріалів. Наведено способи отримання алмазних полікристалічних і композиційних матеріалів, проаналізовано чинники, що впливають на їх склад і властивості. Розглянуто нові підходи до отримання алмазних надтвердих матеріалів різного функціонального призначення.*

**Ключові слова:** алмаз, полікристал, композит, високий тиск, синтез, спікання.

*The review describes the processes based on the manufacture of diamond polycrystals, and the characteristics of the raw materials. Methods of preparation of diamond polycrystalline and composite materials are given, factors affecting on their composition and properties are analyzed. New approaches to obtain diamond superhard materials of various functional purposes are considered.*

**Keywords:** diamond, polycrystalline, composite, high pressure, synthesis, sintering.

1. Bundy F. P. Direct conversion of graphite to diamond in static pressure apparatus // J. Chem. Phys. – 1963. – **38**, N 3. – P. 631–643.
2. А. с. 339134 СССР. МПК С 01 В 31/06. Способ наращивания граней алмаза // Б. В. Дерягин, Б. В. Спицын. – Заявл. 10.06.57; Опубл. 05.05.80, Бюл. № 17.
3. Верещагин Л. Ф. Синтетические алмазы и гидроэкструзия: Избр. тр. – М.: Наука, 1982. – 382 с.
4. Balmer R. S., Brandon J. R., Clewes S. L. et al. Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications // J. Phys.: Condens. Mat. – 2009. – **21**, N 36, art. 364221.
5. Pope B. J., Horton M. D., Hall H. T. Megadiamond, a new superhard material // Congr. Amer. Assoc. Techn. Diamond, Scotdale, Arisona. – 1972. – **1**. – P. 390–401.
6. Герасименко В. К., Беспалько О. П., Бондаренко В. П., Беженарь Н. П. Новый поликристаллический сверхтвердый материал карбонит // Сверхтв. материалы. – 1981. – № 6. – С. 11–12.
7. Kawai N., Endo S. The generation of ultrahigh hydrostatic pressures by a split sphere apparatus // Rev. Sci. Instrum. – 1970. – **41**, N 8. – P. 1178–1181.
8. Irifune T., Kurio A., Sakamoto S. et al. Ultrahard polycrystalline diamond from graphite // Nature. – 2003. – **421**, N 6923. – P. 599–600.
9. Erohin S. V., Sorokin P. B. Elastic properties of nanopolycrystalline diamond: The nature of ultrahigh stiffness // Appl. Phys. Lett. – 2015. – **107**. – P. 121904(3).
10. Irifune T., Isobe F., Shinmei T. A novel large-volume Kawai-type apparatus and its application to the synthesis of sintered bodies of nano-polycrystalline diamond // Phys. Earth Planet. Int. – 2013. – **228**. – P. 255–261.
11. Le Guillou C., Brune F., Irifune T. et al. Nanodiamond nucleation below 2273 K at 15 GPa from carbons with different structural organizations // Carbon. – 2007. – **45**, N 3. – P. 636–648.
12. Yusa H. Nanocrystalline diamond directly transformed from carbon nanotubes under high pressure // Diamond Relat. Mater. – 2002. – **11**. – P. 87–91.
13. Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., Langenhorst F. et al. Nanocrystalline diamond synthesized from C<sub>60</sub> // Ibid. – 2005. – **14**, N 1. – P. 16–22.
14. Huang Q., Yu D., Xu B. et al. Nanotwinned diamond with unprecedented hardness and stability // Nature. – 2014. – **510**, N 7504. – P. 250–253.
15. Вишневецкий А. С., Гонтарь А. Г., Торишин В. И., Шульженко А. А. Электропроводность сильно легированного алмаза р-типа // ФТП. – 1981. – **15**, № 6. – С. 1145–1149.
16. Ekimov E. A., Sidorov V. A., Bauer E. D. et al. Superconductivity in diamond // Nature. – 2004. – **428**, N 6982. – P. 542–545.
17. Ekimov E. A., Sidorov V. A., Rakhmanina A. V. et al. High-pressure synthesis and characterization of superconducting boron-doped diamond // Sci. Technol. Adv. Mater. – 2006. – **7**, N S1. – P. S2–S6.
18. Шульженко А. А., Соколов А. Н., Гаргин В. Г. и др. Влияние условий кристаллизации алмаза в системе карбид бора–углеродсодержащее вещество на содержание в нем примеси бора // Восьмая междунар. конф. “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии”, Московская обл., г. Троицк, 25–28 сен. 2012 г.: Тез. докл. – С. 458–462.
19. Shulzhenko A. A., Sokolov A. N., Chernogorova O. P. et al. Diamond synthesis from C<sub>60</sub> fullerite using boron and titanium diboride // Inorgan. Mater. – 2009. – **45**, N 10. – P. 1114–1120.
20. Lua J., Koua Z., Liu T. et al. Submicron binderless polycrystalline diamond sintering under ultra-high pressure // Diamond Relat. Mater. – 2017. – **77**. – P. 41–45.
21. Шульженко А. А., Гаргин В. Г., Шишкин В. А., Бочечка А. А. Поликристаллические материалы на основе алмаза / Отв. ред. Н. В. Новиков. – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с.
22. Ашкинази Е. Е., Шульженко А. А., Гаргин В. Г. и др. Алмазный поликристаллический композиционный материал с дисперсно-упрочненной добавкой на основе никеля // Сверхтв. материалы. – 2013. – № 5. – С. 95–98.
23. Абызов А. М., Кидалов С. В., Шахов Ф. М. Композиционный материал алмаз–медь с высокой теплопроводностью // Материаловедение. – 2008. – № 5. – С. 24–27.
24. Екимов Е. А., Суетин Н. В., Попович А. Ф. и др. Влияние микроструктуры и размера зерна на теплопроводность алмазных композитов, полученных при высоких давлениях // Неорганические материалы. – 2008. – **44**, № 3. – С. 275–281.

25. Новиков Н. В., Федосеев Д. В., Шульженко А. А., Богатырева Г. П. Синтез алмазов / Под ред. Н. В. Новикова. – К.: Наук. думка, 1987. – 160 с.
26. Синтез алмаза и подобных материалов: В 6 т. / Отв. ред. А. А. Шульженко. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ “АЛКОН” НАНУ, 2003. – Т. 1. – 320 с.
27. Декларацийний пат. на корисну модель 12204 Україна, МПК C22C 26/00. Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі нанопорошків алмазу / О. О. Шульженко, О. М. Соколов, В. Г. Гаргін. – Опубл. 16.01.06, Бюл. № 1.
28. Шульженко А. А., Соколов А. Н., Гаргін В. Г. Активированное спекание алмазных нанопорошков в условиях высоких давления и температуры // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2004. – Вып. 7. – С. 101–106.
29. Шульженко А. А., Соколов А. Н., Олейник Г. С., Гаргін В. Г. Исследование влияния условий спекания на формирование структуры и свойства наноструктурных алмазных композитов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2005. – Вып. 8. – С. 155–159.
30. Шульженко А. А., Соколов А. Н., Гаргін В. Г. Сверхтвердый наноалмазный композит инструментального назначения // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева). – 2006. – 50, № 6. – С. 50–53.
31. Шульженко А. А., Соколов А. Н., Лошак М. Г. и др. Свойства и структура алмазных композитов инструментального назначения, полученных из порошков различной дисперсности // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2007. – Вып. 10. – С. 169–175.
32. Shulzhenko A. A., Vochechka O. O., Sokolov A. N., Gargin V. G. The physico-mechanical properties of polycrystals produced by HP-TP sintering of diamond nanopowders // Proc. International Conference DF PM 2005 / Ed. L. Parilak, H. Danninger. – Stara Lesna: Institute of Materials Research of the Slovak Academy of Science in Kosice, 2005. – P. 124–130.
33. Воронін Г. О., Осінов О. С., Шульженко О. О. Композит на основі алмазу та карбїду кремнію, призначений для оснащення бурового інструменту // Мінералогічний журнал. – 1995. – № 6. – С. 90–95.
34. Пат. 0116403 EU, МКІ В24 D3/4, С09 К3/14. An abrasive article / C. Phaal, M. J. Pipkin, R. P. Burmand. – Опубл. 22.08.84.
35. Brookes E. J., Harris T. K., Al-Watban A. The determination of the static flow stress of polycrystalline diamond-SYNDAX3 // Ind. Diamond Rev. – 1997. – N 2. – P. 51–55.
36. Пат. 34174 А Україна, МПК С22С 26/00. Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі алмазу / М. В. Новіков, О. О. Шульженко, В. Г. Гаргін, О. О. Бочечка. – Опубл. 15.02.2001, Бюл. № 1.
37. Шульженко А. А., Гаргін В. Г., Бочечка А. А. и др. Применение алмазных нанопорошков для увеличения прочности композита на основе алмаза и карбида кремния // Сверхтв. материалы. – 2000. – № 3. – С. 3–15.
38. Пат. 21897 Україна, С01В 31/06. Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі алмазу / О. О. Шульженко, В. Г. Гаргін, Н. О. Русінова. – Опубл. 10.04. 05, Бюл. № 4.
39. Пат. 82629 Україна, МКІ С22С 26/00. Спосіб одержання виробів з композиційного матеріалу на основі алмазу / О. О. Шульженко, В. Г. Гаргін, Н. О. Русінова. – Опубл. 25.04.08, Бюл. 8.
40. Сорокин П. Б. Теоретические исследования физико-химических свойств низкоразмерных структур: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. – М., 2014. – 324 с.
41. Shul'zhenko A. A., Jaworska L., Sokolov A. N. et al. Electrically conductive polycrystalline super hard material based on diamond and n-layer graphene's // Chem. Chem. Technol. – 2016. – 59, N 8. – P. 69–74.
42. Шульженко А. А., Яворска Л., Соколов А. Н. и др. Фазовые превращения n-слойных графенов в алмаз в условиях высоких давлений и температур // Сверхтв. материалы. – 2017. – № 2. – С. 3–13.
43. Шульженко А. А., Jaworska L., Соколов А. Н. и др. Свойства алмазного поликристаллического композиционного материала, полученного в системе алмаз–графен–кремний // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология

- его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2017. – Вып. 20. – С. 167–176.
44. Шульженко А. А., Jaworska L., Романко Л. А. и др. Электрофизические свойства алмазного композиционного материала // Там же. – С. 218–227.
  45. Шульженко А. А., Яворска Л., Соколов А. Н. и др. Новый износостойкий сверхтвердый алмазный композиционный поликристаллический материал // Сверхтв. материалы. – 2018. – № 1. – С. 3–11.
  46. Соколов А. Н., Романко Л. А., Шульженко А. А. и др. Влияние термообработки алмазных поликристаллических материалов с наноструктурными добавками на их электрические свойства // Структурна релаксація в твердих тілах: Матеріали VI Міжнар. наук.-практ. конф., Вінниця, 22–24 трав. 2018 р. / Ред.: С. Ф. Венгер, П. П. Паль-Валь, О. В. Мозговий. – Вінниця: ТОВ “Нілан-ЛТД”, 2018. – С. 118–121.
  47. Wakabayashi K., Fujita M., Kusakabe K., Nakada K. Magnetic structure of graphite ribbon // Czechosl. J. Phys. – 1996. – 46, N 4. – P. 1865–1866.
  48. Shul'zhenko A. A., Jaworska L., Gargin V. G. et al. Dry mixing of diamond and *n*-layered graphene powders substantially different in density and particle size // High Pressure Res. – 2018. – 38, N 1. – P. 53–61.
  49. Шульженко А. А., Ашкинази Е. Е., Соколов А. Н. и др. Новый гибридный ультратвердый материал // Сверхтв. материалы. – 2010. – № 5. – С. 3–14.
  50. Ашкинази Е. Е., Шульженко А. А., Ральченко В. Г. и др. Эффективность нового гибридного алмазного композиционного термостойкого материала (ГАКТМ) при разрушении крепких горных пород // Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства, Владимир, 17–19 ноября 2010 г.: Материалы 7-й Междунар. конф. – Владимир, 2010. – С. 26–28.
  51. Пат. 89732 Україна, МПК C04 B 35/00. Надтвердий матеріал / О. О. Шульженко, О. М. Соколов, В. Г. Гаргін. и др. – Опубл. 25.02.10, Бюл. № 4.
  52. Пат. 2413699 Россия, МПК C04 B 35/528, C04 B 35/5835. Сверхтвердый материал / Е. Е. Ашкинази, В. Г. Ральченко, В. И. Конов и др. – Опубл. 10.03.11, Бюл. № 7.
  53. Шульженко А. А., Соколов А. Н., Александрова Л. И. и др. Гибридная алмазно-твердосплавная пластина // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2014. – Вып. 17. – С. 232–240.
  54. Пат. 2542241 Россия, МПК B24D 3/00 (2006.01), B22F 7/02 (2006.01), B32B 5/16 (2006.01). Алмазно-твердосплавная пластина / Е. Е. Ашкинази, В. Г. Ральченко, В. И. Конов и др. – Опубл. 10.02.15, Бюл. № 15.
  55. Пат. 107698 Україна, МПК B22F 7/04 (2006.01), B22F 3/15 (2006.01), B24D 3/04 (2006.01), B32B 5/16 (2006.01), C23C 24/00. Алмазно-твердосплавна пластина / М. В. Новіков, О. О. Шульженко, В. Г. Гаргін и др. – Опубл. 10.02.15, Бюл. № 3.
  56. Шульженко А. А., Ашкинази Е. Е., Стасюк Л. Ф. и др. Исследование физико-механических свойств гибридных алмазно-твердосплавных пластин, спеченных с использованием микропорошков алмаза попигайского месторождения // Химия и химическая технология. – 2015. – 58, вып. 7. – С. 45–48.
  57. Свідоцтво України на знак для товарів і послуг 158183. – Гібридайт. – Опубл. 10.07.12, Бюл. № 13.
  58. Meng D., Yue W., Lin F. et al. Thermal stability of ultrahard polycrystalline diamond composite materials // Сверхтв. материалы. – 2015. – № 2. – С. 3–10.
  59. Yana G., Yue W., Meng D. et al. Wear performances and mechanisms of ultrahard polycrystalline diamond composite material grinded against granite // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. – 2016. – 54. – P. 46–53.
  60. Yan Ch., Mao H., Li W. et al. Ultrahard diamond single crystals from chemical vapor deposition // Phys. Stat. Sol. (a). – 2004. – 201. – R25.
  61. Соколов А. Н., Шульженко А. А., Гаргін В. Г. и др. Структура и физико-механические свойства CVD-алмаза различного кристаллического совершенства в материале гибридайт // Сверхтв. материалы. – 2013. – № 2. – С. 29–40.

Поступила 13.07.18