

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ АЛМАЗА

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

(ОИМ НАН Беларуси, ГНПО «Центр» НАН Беларуси,
ИМЕТ им. А.А. Байкова РАН, ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины,
г. Минск, г. Москва, г. Киев, Беларусь, Россия, Украина)
Тел./Факс: +375 (017) 2842401; E-mail: vsenyut@tut.by
Тел./Факс: +375 (017) 2841822; E-mail: mlk-z@mail.ru
Тел./Факс: +7 (499) 135 20 60; E-mail: kolmakov@imet.ac.ru
Тел./Факс: +38 (044) 4308500; E-mail: atmu@meta.ua

Abstract: *On the basis of physical and chemical analysis of the phase diagram of carbon the thermodynamic conditions and technological parameters of synthesis of nanomaterials obtained from detonation nanodiamonds have been investigated*

Key words: *physical and chemical analysis, non-equilibrium thermodynamics, nanostructured diamond materials, high pressure*

Введение. 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 - совместности [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 быстро протекающих 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, опираясь на позиции термодинамики открытых неравновесных систем и принципы самоорганизации физико-химических систем [7]. Фазовые диаграммы углерода, построенные Берманом, Банди и Диккинсоном [5], показывают фазовые границы между графитом, алмазом и их ликвидусами (рис. 1).

Образование алмаза при статических давлениях в системе, растворяющей углерод, представляет собой рост кристаллов из пересыщенного раствора углерода в расплаве металла за счет диффузии атомов углерода через расплав. При давлении, большем

12 ГПа, и температуре выше 4000 К (рис. 1, а) происходит прямое превращение мартенситного типа графита в алмаз. Такой переход осуществляется при трансформации решетки графита в алмазную без присутствия металла – растворителя углерода.

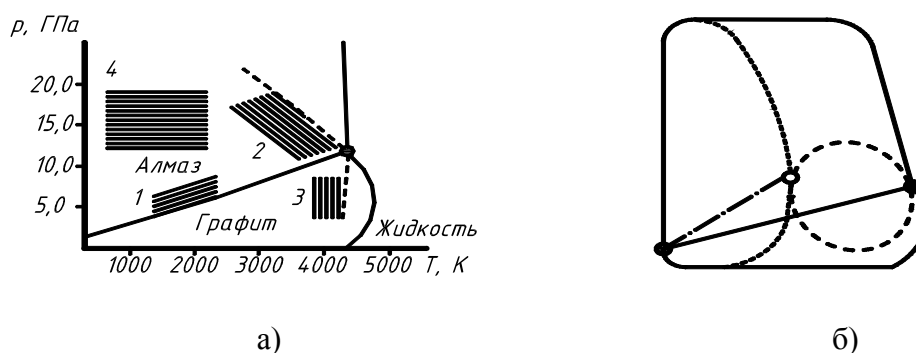


Рис. 1. Фазовая диаграмма состояния углерода (а) и соответствующая физико-химической системе топологическая модель (б): 1 – область каталитического синтеза алмаза из графита; 2 – область прямого перехода графита в алмаз; 3 – область прямого превращения алмаза в графит; 4 – область прямого превращения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

Топологическая модель неравновесной системы. На основании приведенных экспериментальных данных [5, 8] по модели, предложенной в [9], 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 (рис. 1, б) строилась по фазовой диаграмме состояния (рис. 1, а) на основе анализа числа степеней свободы физико-химической системы 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 [8].

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

Каталитические свойства наноалмазов. Алмаз обладает большой поверхностной энергией, составляющей для разных граней от 3 до 10 Дж/м² [8]. Оценка показывает, что значение поверхностной энергии наноалмазов находится в пределах 1100-3900 кДж/кг. Наноалмазы детонационного синтеза представляют собой одну из наиболее химически активных из известных форм углерода с высокоактивным состоянием поверхности с величиной до 400 м²/г. Каждый кристаллит наноалмазов имеет большое число неспаренных электронов - $(3-7) \cdot 10^{19}$ спин/см³ и представляет мощный множественный радикал [5, 11].

Отжиг наноалмазов в условиях вакуума ведет к формированию на поверхности наноалмазов замкнутых графеновых слоев и углеродных глобул с луковичной структурой, подобной структуре фуллеренов, что обуславливает каталитическую активность наноалмазов и способствует протеканию перехода $sp^2 \rightarrow sp^3$ в частицах графита, находящихся в контакте с кристаллитами наноалмазов. Поэтому одним из перспективных вариантов получения наноалмазных материалов заключается в использовании наноалмазов с наноструктурным углеродным покрытием [11].

Термобарическая обработка наноалмазов с графитизированной поверхностью. Условия и режимы синтеза алмазных поликристаллических материалов на основе частиц наноалмазов, модифицированных неалмазными формами углерода изучались экспериментально. Наноалмазы, на поверхности которых сформирован тонкий слой неалмазного углерода толщиной около 1 нм, спекали в условиях высоких давлений и температур. Покрытие получали путем отжига очищенных наноалмазов в вакууме при 10^{-3} мм рт. ст. в температурном диапазоне 900 - 1100 °С.

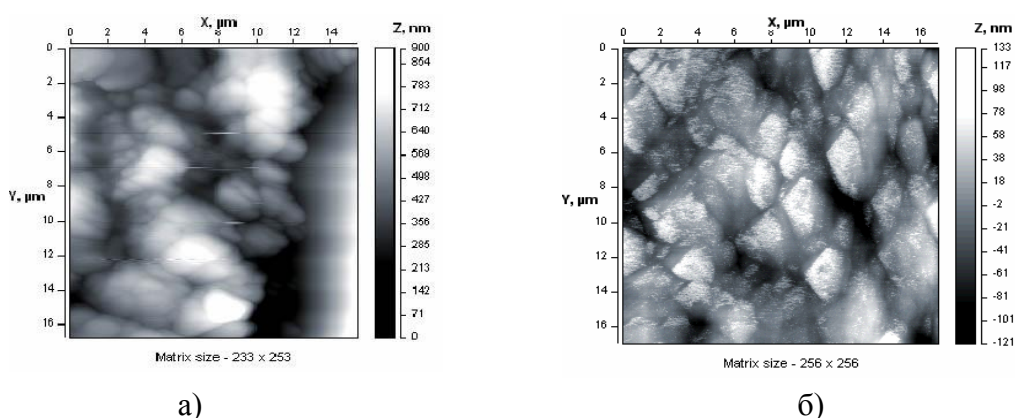


Рис. 2. Структура поликристаллических наноалмазов, полученных из композиционного порошка «наноалмаз – нанографит»:

а) давление 2 ГПа; б) давление 4 ГПа

В материале, полученном при давлении 2 ГПа и температурах 1300-1500 °С, размер алмазных кристаллитов 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).

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

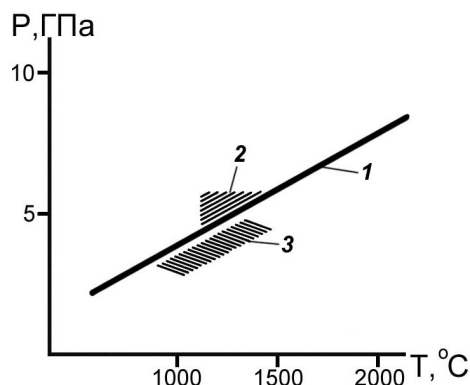


Рис. 3. Область получения наноструктурированных алмазных субмикро- и микропорошков из наноалмазов; 1 – линия равновесия «графит-алмаз»; 2 – область каталитического синтеза алмаза; 3 – область получения поликристаллических порошков на основе наноалмазов

Заключение. 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). При термобарической обработке композиционного порошка «наноалмаз – графит» в тонком поверхностном слое неалмазного 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 литературы: 1. Аносов, В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. – М.: Наука, 1976. – 504 с. 2. Курнаков, Н.С. Введение в физико-химический анализ. – М.-Л.: АН СССР, 1940. – 562 с. 3. Горощенко Я.Г. Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем.- К.: Наукова думка, 1978. – 490 с. 4. Хейфец, М.Л. Проектирование процессов комбинированной обработки. – М.: Машиностроение, 2005. – 272 с. 5. Витязь П.А., Грицук В.Д., Сенють В.Т. Синтез и применение сверхтвердых материалов. – Минск.: Белорусская наука, 2005. – 359 с. 6. Koltakov A.G., Solntsev K.A., Vityaz' P.A., P'yushchenko A.F., Kheifets M.L. and Barinov S.M. Systematic Description of Nanomaterial Structure // Inorganic Materials: Applied Research. – 2013. – Vol. 4. – No. 4. – pp. 313–321. 7. Берже П., Помо И., Видаль К. Порядок в хаосе: О детерминистическом подходе к турбулентности.– М.: Мир, 1991. – 368 с. 8. Новиков Н. В., Федосеев Д. В., Шульженко А. А, Богатырева. Г. П. Синтез алмазов / Под ред. Н. В. Новикова. – Киев: Наук. думка. – 1987. – 158 с. 9. Термодинамика процессов синтеза и технологии производства наноструктурных алмазных материалов / Витязь П.А., Хейфец М.Л., Сенють В.Т. // Глава 8 в книге: Перспективные материалы и технологии: под ред. В.В. Клубовича. – Витебск: ВГТУ, 2013. – С. 152–171. 10. Garmnik M.Y. Energetical preference of diamond nanoparticles// Phys. Rev. B. 1996. - 54, № 3. – P. 2150-2156. 11. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение /П.А. Витязь, В.И. Жорник, А.Ф. Ильющенко, В.Т. Сенють, А.И. Комаров, А.П. Корженевский, А.В. Ивахник / Под общ. ред. П.А.Витязя. - Минск: Бел. наука, 2013.- 381 с.