

УДК 539.911

**МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕРМОБАРИЧЕСКИ СПЕЧЕННОГО
ДЕТОНАЦИОННОГО АЛМАЗА****Д.Г. Богданов¹, А.С. Богданов¹, В.А. Плотников^{1†}, С.В. Макаров¹,
А.А. Чепуров², Е.И. Жимулев²**

†plotnikov@phys.asu.ru

¹Алтайский государственный университет, пр. Ленина, 61, 656049, Барнаул, Россия²Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева СО РАН, пр. Академика Коптюга, 3, 630090, Новосибирск, Россия

Термобарическое спекание детонационного наноалмаза при давлении 5 ГПа и температурах 1100-1500 °С позволяет получить поликристаллические агрегаты, распределенные в структуре компакта таким образом, что определяет большую дисперсию микротвердости по поверхности образца. Показано, что среднее значение микротвердости растет, а величина дисперсии уменьшается при увеличении температуры спекания. Так, например, повышение температуры от 1100 до 1500 °С сопровождается ростом среднего значения микротвердости от 8,8 до 12,2 ГПа и снижением дисперсии микротвердости от 4,9 до 1,5. Характерно, что разброс особенно велик на периферии образца, где значения микротвердости (образец, спекленный при 1200 °С) могут лежать в интервале от 3,2 до 12 ГПа. Примесный слой нанокристалла детонационного алмаза влияет на процессы консолидации частиц двояким образом. С одной стороны примесный слой препятствует контакту между смежными нанокристаллами, с другой – примесный слой, его летучая составляющая активно формирует флюидную составляющую процесса термобарического спекания. При этом во флюид, по-видимому, уходит и часть металлических примесей, таких как железо, алюминий, кальций и др. Например, частицы железа, присутствующие на поверхности наноалмазного ядра, способны активно двигаться по поверхности алмаза и агломерироваться в более крупные скопления частиц. Вовлеченные в состав флюида летучие соединения, количество которых может достигать 20 масс. %, и примесных атомов других элементов обнажают участки поверхности наноалмазного ядра, по которым могут формироваться ковалентные связи между смежными кристаллами.

Ключевые слова: детонационный алмаз, термобарическое спекание, микротвердость, дисперсия микротвердости, флюидная составляющая процесса спекания.

**MECHANICAL PROPERTIES OF THERMOBARICALLY SINTERED
DETONATION DIAMOND****D.G. Bogdanov¹, A.S. Bogdanov¹, V.A. Plotnikov^{1†}, S.V. Makarov¹,
A.A. Chepurov², E.I. Zhimulev²**

†plotnikov@phys.asu.ru

¹Altai State University, Lenin Pr., 61, Barnaul, 656049, Russia²V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS, Koptyuga Str., 3, Novosibirsk, 630090, Russia

Thermobaric sintering of detonation nanodiamonds at a pressure of 5 GPa and temperatures of 1100-1500 °C allows to obtain polycrystalline aggregates distributed in the compact structure in such a way that determines a large dispersion of microhardness over the surface of the sample. It was shown that the average microhardness increases and the dispersion decreases with increasing sintering temperature. For example, an increase in temperature from 1100 to 1500 °C is accompanied by an increase in the average microhardness from 8,8 to 12,2 GPa and a decrease in the dispersion of microhardness from 4,9 to 1,5. It is characteristic that the scatter is especially large at the periphery of the sample, where the microhardness values (sample, sintered at 1200 °C) can lie in the range from 3,2 to 12 GPa. The impurity layer of detonation diamond nanocrystal affects the processes of particle consolidation in two ways. On the one hand, an impurity layer prevents contact between adjacent nanocrystals, on the other hand, an impurity layer, its volatile component actively forms the fluid component of the thermobaric sintering process. In this case, a part of the metal impurities, such as iron, aluminum, calcium, etc., apparently also goes into the fluid. For example, iron particles present on the surface of a nanodiamond core are able to actively move along the surface of a diamond and agglomerate into larger clusters of particles. Volatile compounds involved in the fluid, the amount of which can reach 20 wt %, and impurity atoms of other elements expose sections of the surface of the nanodiamond core, through which covalent bonds between adjacent crystals can form.

Keywords: detonation diamond, thermobaric sintering, microhardness, microhardness dispersion, fluid component of the sintering process.

Введение

Среди уникальных свойств алмазных материалов можно выделить высокую твердость, которая у некоторых типов алмазов может достигать 80-130 ГПа [1]. Спекание синтетических алмазных порошков в условиях высоких давлений и температур позволяет получить компакты с высокими прочностными характеристиками [2]. Одним из перспективных алмазных материалов для получения таких компактов является детонационный наноалмаз, производство которого освоено в промышленных масштабах, что делает его доступным для использования в различных областях деятельности. Детонационный наноалмаз есть продукт, образующийся в результате конденсации продуктов взрыва углеродсодержащих взрывчатых веществ в замкнутом объеме [3, 4]. Одно из направлений использования детонационного алмаза – создание алмазных поликристаллических материалов, твердость которых соизмерима с твердостью природных алмазов. Благодаря этим свойствам детонационные наноалмазы могут найти широкое практическое применение в качестве наноструктурированных алмазных сверхтвердых композиционных материалов [5].

На процессы консолидации наночастиц существенное влияние оказывает примесный поверхностный слой атомов и соединений. Детонационный наноалмаз представляет собой сложную систему, состоящую из нанокристаллического алмазного ядра и примесной оболочки из различных примесных элементов и соединений (примесная подсистема детонационного алмаза) [6, 7]. Количественный и элементный состав примесной оболочки зависит от технологических условий синтеза. Но, как показывают исследования, примеси являются неотъемлемой составляющей алмазных наночастиц [8, 9]. В этой связи их влияние на физико-химические свойства порошков детонационного алмаза выражены в большей степени [10, 11]. Так, например, термодесорбция летучих соединений при отжиге наноалмаза приводит к выделению до 20 масс.% газов, адсорбированных на поверхности частиц [12], а отжиг спрессованных брикетов наноалмазов в вакууме в течение нескольких часов приводит к увеличению плотности исходных заготовок [13] и увеличению прочности и твердости спеченных образцов в сравнении с прочностью образцов не прошедших предварительной стадии очистки от адсорбированных примесей [13, 14]. Введе-

ние в наноалмазную шихту порошкового алюминия приводит к увеличению прочности спеченного алмазного образца примерно на порядок [15]. Использование кремния в качестве компонента шихты наноалмаз-кремний позволяет получить высокопрочные алмазосодержащих материалы, микротвердость которого может достигать 70 ГПа [16].

Особенно активно ведутся исследования в области создания алмазных композиционных материалов при воздействии высоких температур и давлений с участием металлической и неметаллической связок [16-18]. Так в работе [17] показано, что графитизация при спекании алмаза может быть подавлена за счет добавки B_2O_3 , SiO_2 или В, формирующие оболочку на поверхности нанокристалла. Компактирование наноалмазной шихты, содержащей В, Ti или Si позволяет получить композиционные материалы, микротвердость которых может достигать 25-30 ГПа. Эффект стимулируется образованием карбидов по границам кристаллов, связывающих кристаллы в прочный поликристаллический агрегат.

Модификация наноалмазов Si, В, Ti, Cu, Co, SiC меняет элементный состав поверхности, что приводит к возрастанию поверхностной анизотропии, сопровождающееся возрастанием роли периферических атомов на процессы консолидации алмазных частиц и образование алмазных агрегатов [18]. Доля поверхностных атомов может достигать 15-20 % от общего числа атомов в кристалле. Термобарическое спекание детонационного алмаза (давление 7 ГПа, температура 1600 К) в присутствии карбидообразующих элементов В, Si, Ti, позволяет получать композиционные материалы, микротвердость которых достигает 28-31 ГПа, а плотность 3,0-3,4 г/см³. Термобарическое спекание наноалмаза в присутствии Cu или Sn приводит к получению композитов с микротвердостью 8-10 ГПа.

Настоящая статья посвящена исследованию механических свойств алмазных компактов, полученных термобарическим спеканием детонационного наноалмаза.

1. Материалы и методики экспериментов

В данной работе для исследования использовался порошок детонационного наноалмаза, изготовленный ФНПЦ «Алтай» по ТУ 84-112-87. Термобарическое спекание наноалмазов осуществлялось на беспрессовом аппарате

«Разрезная сфера» (БАРС) [19] в Институте геологии и минералогии СО РАН. Спекание проводилось при давлении 5 ГПа и температурах 1100, 1200, 1300, 1400 и 1500 °С. Время термобарического воздействия при достижении максимальных параметров спекания составляло 60 секунд. В процессе термобарического воздействия порошок находился в полуспеченной оксидной втулке из MgO. После спекания образец помещали в концентрированную азотную кислоту до растворения втулки.

Измерение микротвердости проводили с помощью микротвердомера ПМТ-3. Процесс измерения осуществляли вдоль диаметрально ориентированных восьми направлениями, что позволило получить большую выборку значе-

ний и установить дисперсию микротвердости по поверхности образцов.

2. Экспериментальные результаты Термобарическое спекание детонационного наноалмаза

Как показано на рис.1 измерение микротвердости по четырем диаметральному направлениям на поверхности термобарически спеченных в температурном интервале 1100-1500 °С и давлении 5 ГПа алмазных образцов из детонационного наноалмаза свидетельствует о существенном разбросе значений. Отметим, что особенно этот разброс велик в образцах, спеченных при температуре 1100 и 1200 °С.

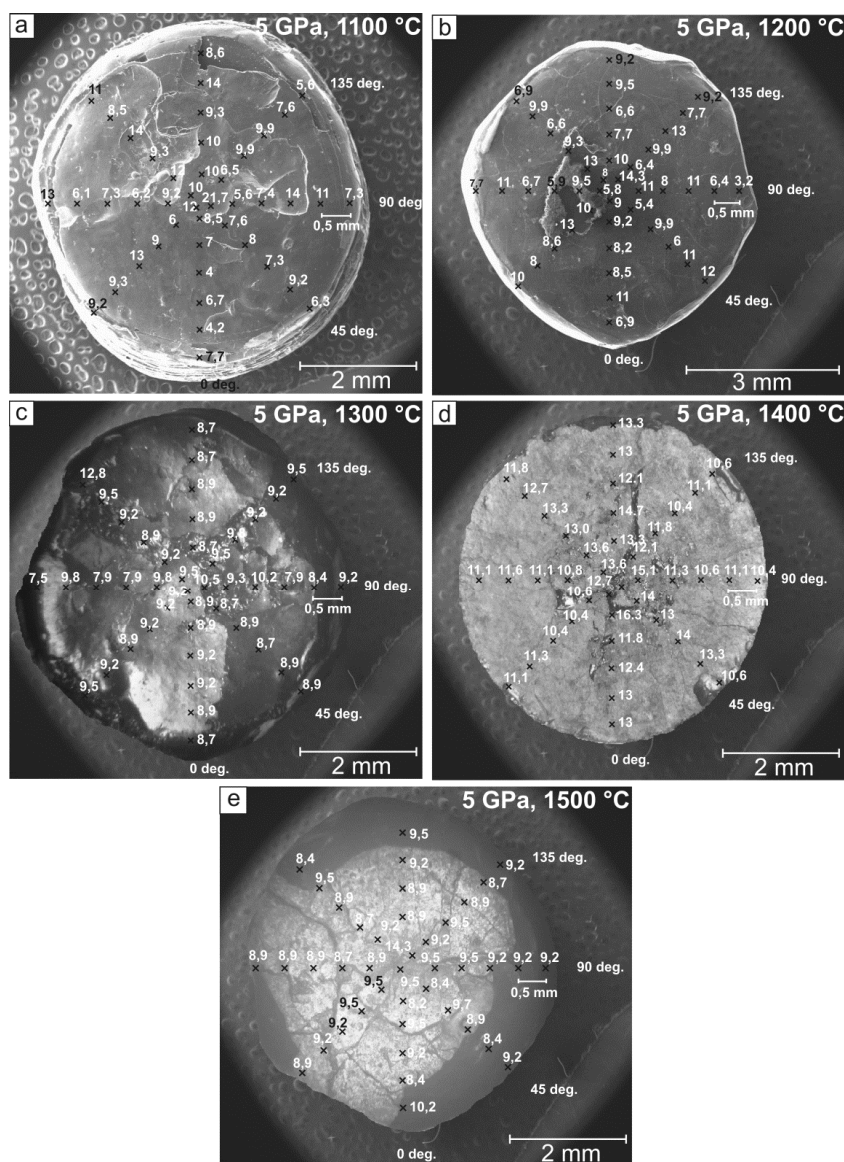


Рис.1. Структура поверхности термобарически спеченных алмазных образцов при разных температурах, отмеченные на рисунке символами а, б, с, д, е. Указаны измеренные значения микротвердости и точки измерения ее по поверхности образцов

Как следует из приведенных на рис.1 данных у спеченных образцов наблюдаются обширные области дефектов в виде микротрещин. Однако поверхностные трещины, проникают неглубоко. Микротрещины, являются результатом релаксации напряжений при охлаждении образца. Именно это обстоятельство является обоснованием быстрого охлаждения образцов после термобарического спекания. Преимущественно основная часть поверхности образцов представляет собой плотную бездефектную область, состоящую из нанокристаллов детонаци-

онного алмаза, сформированных в поликристаллический агрегат. Наиболее наглядно это видно у образца, спеченного при температуре 1400 °С.

В таблице представлены средние значения микротвердости для образца, полученного из исходного порошка наноалмазов путем отжига предварительно спрессованной цилиндрической заготовки в вакууме при температуре 950 °С, и образцов, полученных путем термобарического воздействия в температурном интервале 1100-1500 °С и давлении 5 ГПа.

Таблица. Микротвердость термобарически спеченного детонационного алмаза

Образец	Наноалмаз, спекание при 950 °С и давлении 0 Па	Термобарическое спекание				
		P=5 ГПа T=1100 °С	P=5 ГПа T=1200 °С	P=5 ГПа T=1300 °С	P=5 ГПа T=1400 °С	P=5 ГПа T=1500 °С
Микротвердость, ГПа	0,5±0,1	8,8±2,5	8,9±2,4	9,22±1,2	12,1±1,3	12,2±1,2

Как следует из данных таблицы наблюдается монотонный рост микротвердости при повышении температуры до максимального значения 12,2 ГПа при температуре 1500 °С. Приведенные в таблице значения микротвердости есть результат усреднения примерно 40 измерений вдоль 8 радиальных линий.

Дисперсия распределения микротвердости по поверхности образцов хорошо отображает неоднородность структуры компакта. На рис.2 приведено распределение измеренных значений от центра цилиндрических образцов к периферии. Как видно значения микротвердости образцов лежат в широком диапазоне. Особенно этот разброс заметен для образцов, спечен-

ных при низких температурах. Так для образца, спеченного при температуре 1100 °С, минимальное значение твердости составляет 4 ГПа, максимальное 14,3 ГПа, а для образца, спеченного при 1200 °С, эти значения равны 3,2 и 14 ГПа соответственно. Разброс данных обусловлен не ошибкой измерения, а неоднородностью микроструктуры спеченных образцов. Можно выделить области с высокой твердостью, которые, как можно заметить, расположены в центральной части образцов. Также можно выделить области с низкой прочностью, расположенные преимущественно по периферии.

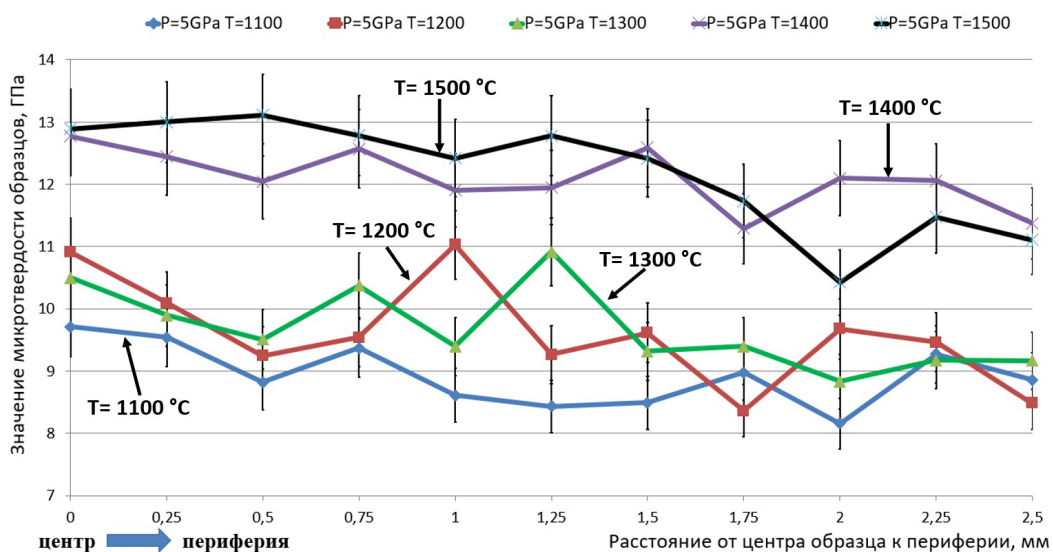
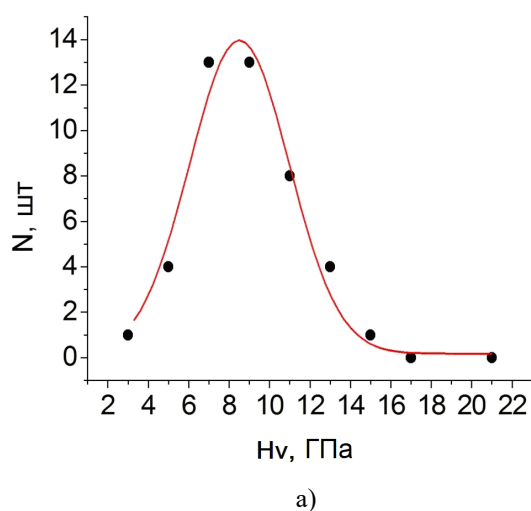


Рис.2. Распределение микротвердости в термобарически спеченных образцах

Из приведенных на рис.2 данных следует, что наибольшее значение микротвердости по всей поверхности измерения наблюдается у образцов, спеченных при температуре 1400 и 1500 °С. У всех остальных эти значения заметно меньше.

Неоднородность структуры спеченных наоалмазных материалов означает, что процесс



консолидации нанокристаллов алмазов в поликристаллический агрегат в объеме материала при спекании протекает неравномерно. Неоднородность структуры сказывается на дисперсии микротвердости, которая, в свою очередь, зависит от температуры спекания (рис.3).

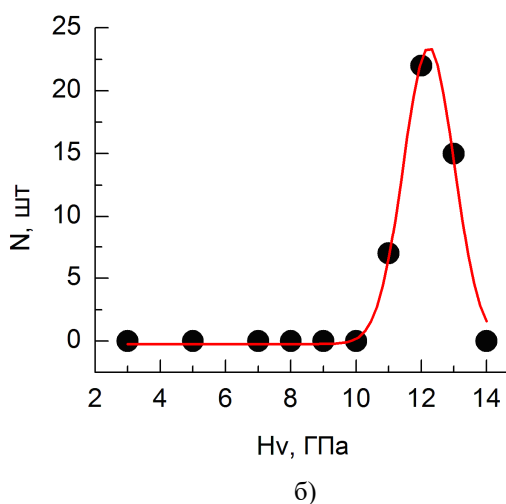


Рис.3. Распределение микротвердости по поверхности термобарически спеченных образцов при температуре: а) – 1200, б) – 1400 °С

При среднем значении микротвердости 8,5 ГПа для образца, спеченного при 1200 °С, среднеквадратичное отклонение составило 4,9 ГПа, в то время как для образца, спеченного при 1500 °С, среднее значение микротвердости составляет уже 12,2 ГПа, а среднеквадратичное отклонение уменьшилось до 1,6 ГПа. Таким образом, наблюдается монотонное снижение дисперсии при увеличении температуры термобарического спекания.

3. Обсуждение

Из анализа экспериментальных данных можно заключить, что повышение температуры термобарического спекания детонационного наоалмаза с 1100 до 1500 °С сопровождается не только повышением микротвердости алмазного материала, но и уменьшением дисперсии в распределении микротвердости по поверхности образцов. Очевидно, такая зависимость дисперсии микротвердости от температуры обусловлена снижением структурной неоднородностью в распределении наоалмазных поликристаллических объектов в объеме образцов при повышении температуры спекания.

Такая тенденция существенно связана с поведением поверхностных примесных атомов и химических комплексов. Состав периферических атомов и химических комплексов играет решающую роль в агрегации наоалмазных частиц, так как поверхностная диффузия контролируется преимущественно поверхностными атомами. Известно, что только объем летучих соединений, адсорбированных на поверхности алмазной частицы, может достигать 20 % [20]. Десорбция этих газов при высоких температурах спекания обеспечивает давление, сопоставимое с внешним давлением [21]. Таким образом, выделение такого количества летучих соединений при высоких значениях давления и температуры формирует так называемую флюидную составляющую процесса термобарического спекания [22].

Флюид формируется также за счет взаимодействия кислорода, входящего в состав примесного слоя наночастиц, с другими примесными элементами, такими как сера, водород, а также углеродом с образованием летучих соединений (CO, SO₂, CH₄ и другие). Кальций, алюминий и другие металлы, в незначительном количестве присутствующие на поверхности наоалмазов, также могут образовывать соеди-

нения и уходит во флюид. Частицы железа, присутствующие на поверхности наноалмазного ядра, способны активно двигаться по поверхности алмаза и агломерироваться в более крупные скопления частиц. Подобный процесс обусловлен механизмом гидрогенолиза при участии газовой фазы и был экспериментально продемонстрирован на ультрадисперсных частицах железа размером 20-100 нм [23]. Часть железа также уходит во флюид, покидая поверхность наноалмаза. В результате на поверхности наноалмазных частиц образуются участки свободные от примесных атомов, а условия высокого давления и температуры стимулируют контакт между кристаллами наноалмазов. Те частицы наноалмазов, которые соприкасались друг с другом, формируют поликристаллические сростки. Образование прочных поликристаллических сростков или монокристаллов алмаза в свою очередь препятствуют повторной сорбции примесей поверхностью наноалмазных частиц.

Заключение

Проведенные исследования механических свойств термобарически спеченного детонационного наноалмаза установили, что существует существенный разброс микротвердости, измеренной по поверхности образцов. Этот разброс значений связан со структурной неоднородностью спеченных образцов. Можно отметить, что дисперсия распределения микротвердости по поверхности образцов снижается при повышении температуры спекания, свидетельствуя тем самым о снижении структурной неоднородности. Особенности формирования структуры связаны с потоками флюидной составляющей процесса спекания и связанной с флюидом частичной очистки поверхности наноалмазного ядра детонационного алмаза. Флюид выносит часть примесей на периферию спекаемого образца, чем и обусловлен повышенный разброс значений микротвердости на периферии.

Список используемой литературы

1. Sumiya H., Toda N., Satoh S. Mechanical Properties of Synthetic Type IIa Diamond Crystal // *Diamond & Related Materials*. – 1997. – V.6, No.12. – P. 1841–1846.
2. Шульженко А.А., Соколов А.Н., Лошак М.Г., Александрова Л.И., Заика Н.И. Физико-

механические свойства и структура алмазных поликристаллических композиционных материалов, полученных из порошков различной дисперсности // *Сверхтвердые материалы*. – 2008. – №1 – С. 31–37.

3. Лямкин А.И., Петров Е.А., Ершов А.П., Сакович Г.В., Ставер А.М., Титов В.М. Получение алмазов из взрывчатых веществ // *Докл. АН СССР*. – 1988. – Т.302, №3. – С. 611–613.

4. Долматов В.Ю. Детонационные наноалмазы: синтез, строение, свойства и применение // *Успехи химии*. – 2007. – 76(4). – С. 375–397.

5. Витязь П.А. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение. – Минск: Белорусская наука, 2013. – 382 с.

6. Кощев А.П. Термодесорбционная масс-спектрометрия в свете решения проблемы паспортизации и унификации поверхностных свойств детонационных наноалмазов // *Российский Химический Журнал*. – 2008. – Т.52, №5. – С. 88–96.

7. Богданов Д.Г., Макаров С.В., Плотников В.А. Десорбция примесей при нагреве детонационного наноалмаза // *Письма в ЖТФ*. – 2012. – Т.38, В.4. – С. 89–95.

8. Plotnikov V.A., Makarov S.V., Bogdanov D.G., Bogdanov A.S. The structure of detonation nanodiamond particles // *AIP Conference Proceedings*. – 2016. – V.1785. – P. 040045-1–040045-4.

9. Долматов В.Ю. К вопросу об элементном составе и кристаллохимических параметрах детонационных наноалмазов // *Сверхтвердые материалы*. – 2009. – №3. – С. 26–33.

10. Губаревич Т.М. [и др.] Исследования микропримесного состава ультрадисперсного алмаза // *Сверхтвердые материалы*. – 1991. – №5. – С. 30–34.

11. Кулакова И.И. Модифицирование детонационного наноалмаза: влияние на его физико-химические свойства // *Российский химический журнал*. – 2004. – Т.XLVIII, №5. – С. 97–106.

12. Богданов Д.Г., Макаров С.В., Плотников В.А. Кинетика десорбции примесей при нагреве детонационного наноалмаза // *Известия АлтГУ*. – 2010. – №1/2. – С. 156–157.

13. Бочечка А.А. Влияние дегазации на формирование поликристаллов из алмазных нанопорошков детонационного и статического синтеза // *ФТТ*. – 2004. – Т.46, В.4. – С. 652–655.

14. Долгушин Д.С., Анисичкин В.Ф., Комаров В.Ф. Ударно-волновое компактирование ультрадисперсных алмазов // *Физика горения и взрыва*. – 1999. – Т.35, №3. – С. 143–145.

15. Плотников В.А., Демьянов Б.Ф., Макаров С.Ф. Влияние алюминия на взаимодействие нанокристаллов детонационного алмаза при высокотемпературном отжиге // Письма в ЖТФ. – 2009. – Т.35, №10. – С. 73–79.
16. Екимов Е.А., Громницкая Е.Л., Мазалов Д.А. и др. Микроструктура и механические свойства компактов наноалмаз-SiC // ФТТ. – 2004. – Т.46, №4. – С. 734–736.
17. Витязь П.А., Сеньют В.Т. Компактирование наноалмазов детонационного синтеза и свойства композиционных и поликристаллических материалов на их основе // Физика твердого тела. – 2004. – Т.46, №4. – С. 743–745.
18. Сеньют В.Т. Влияние модификации наноалмазов на структурные характеристики спеченных на их основе в условиях высоких давлений и температуры сверхтвердых композитов // Вестник полоцкого государственного университета. Серия В. – 2014. – №3. – С. 43–52.
19. Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования. РАН, Сиб. отд-ние, Объед. ин-т геологии геофизики и минералогии, КТИ монокристаллов. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1997. – 196 с.
20. Плотников В.А., Богданов Д.Г., Макаров С.В. Десорбция примесей при нагреве детонационного наноалмаза // Письма в ЖТФ. – 2012. – Т.38, №4. – С. 89–95.
21. Бочечка А.А. Особенности строения нанодисперсных алмазных порошков и их консолидация при воздействии высоких давлений и температур (обзор) // Сверхтвердые материалы. – 2003. – №5. – С. 3–10.
22. Bogdanov D., Plotnikov V., Bogdanov A., Makarov S., Vins V., Elissejev A., Lin V., Chepurov A. Consolidation of nanocrystals of detonation diamonds at high-pressure high-temperature sintering // Inter. Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2018. – V.71. – P. 101–106.
23. Chepurov A.I., Sonin V.M., Chepurov A.A., Zhimulev E.I., Tolochko B.P., Eliseev V.S. Interaction of diamond with ultrafine Fe powders prepared by different procedures // Inorg. Mater. – 2011. – 47(8). – P. 864–868.

Поступила в редакцию 03.02.2020

Сведения об авторах

Богданов Денис Григорьевич, к.ф.-м.н., ст. преподаватель АлтГУ, bogdanov.d.g@mail.ru

Богданов Александр Сергеевич, асп. АлтГУ, alexsandr-bogdanov@mail.ru

Плотников Владимир Александрович, д.ф.-м.н., профессор, зав. кафедрой АлтГУ, в.н.с. ИФПМ СО РАН, plotnikov@phys.asu.ru

Макаров Сергей Викторович, д.ф.-м.н., декан АлтГУ, makarov@phys.asu.ru

Чепуров Алексей Анатольевич, д.г.-м.н., с.н.с. ИГМ СО РАН, achepurov@igm.nsc.ru

Жимулев Егор Игоревич, д.г.-м.н., с.н.с. ИГМ СО РАН, ezhimulev@igm.nsc.ru