

Структурное состояние детонационного наноалмаза в условиях термобарического спекания

В.А. Плотников^{1,2}, Д.Г. Богданов¹, А.С. Богданов¹, С.В. Макаров¹, В.Г. Винс³

¹Алтайский государственный университет (Барнаул, Россия)

²Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (Томск, Россия)

³ООО «ВЕЛМАН» (Новосибирск, Россия)

Structural Condition of Detonation Nanodiamonds under High Pressure High Temperature Sintering

V.A. Plotnikov^{1,2}, D.G. Bogdanov¹, A.S. Bogdanov¹, S.V. Makarov¹, V.G. Vins³

¹Altai State University (Barnaul, Russia)

²Institute of Strength Physics and Materials Science of the Siberian Branch of the RAS (Tomsk, Russia)

³VELMAN LCC (Novosibirsk, Russia)

Представлены результаты исследования наноструктурных алмазных материалов, полученных спеканием детонационного наноалмаза в условиях высоких давлений и температур. Показано, что консолидация наноалмазных частиц в условиях термобарического спекания позволяет получить прочные поликристаллические наноалмазные агрегаты. Наноалмазы обладают уникальными физико-химическими свойствами, которые связаны с особенностью его кристаллической решетки. К наиболее значимым свойствам наноалмаза можно отнести высокую твердость и износостойкость. Детонационный наноалмаз — это продукт детонации углеродсодержащих взрывчатых веществ, прошедший стадию очистки. Микротвердость полученных образцов достигает 9,1 ГПа. Наблюдается незначительный рост нанокристаллов алмаза в структуре спеченных композиционных материалов с 4,5 до 5,2 нм.

Также показано, что в результате термобарического воздействия на детонационные наноалмазы происходит снижение концентрации примесных атомов. В заключении делается предположение, что этот эффект связан с увеличением диффузионной подвижности атомов примеси и образованием областей избыточной концентрации примесных атомов. Образование таких областей снижает концентрацию этих элементов по границам алмазных ядер.

Ключевые слова: детонационный наноалмаз, примесные атомы, концентрация примесей, термобарическое спекание.

DOI 10.14258/izvasu(2017)1-07

Введение. Углеродные наноматериалы и связанные с ними технологии относятся к активно развивающимся научным направлениям [1, 2]. Особое место в исследовании углеродных структур принадлежит детонационным наноалмазам, образу-

The experimental results of investigation of nanostructured diamond materials obtained by high-pressure high-temperature sintering of detonation nanodiamonds are presented. High-pressure high-temperature sintering of diamond nanoparticles provides solid polycrystalline aggregates. The value of polycrystalline aggregate microhardness was 9,1 GPa. Sintering of detonation nanodiamonds at the pressure of 5 GPa and the temperature of 1100–1200°C reduces the concentration of impurity atoms. Sintering is accompanied by a small growth of nanoparticles from 4,5 nm to 5,2 nm.

It is demonstrated that the decrease in a concentration of impurity atoms is a result of temperature and pressure effects on detonation nanodiamonds. In conclusion, the assumption is made that this effect is associated with an increase of impurity atoms diffusion mobility and the formation of areas of impurity atoms excessive concentration. The formation of such areas reduces the impurity concentration on the borders of the diamond cores.

Key words: detonation nanodiamond, impurity atoms, impurity concentration, high pressure high temperature sintering.

щимся в результате конденсации продуктов взрыва углеродсодержащих взрывчатых веществ в замкнутом объеме [3]. Несмотря на то, что в настоящее время известно множество углеродных наноструктур (фуллерены, нанотрубки, графен и др.), только

производство детонационных наноалмазов достигло промышленных масштабов, что делает его доступным для использования в различных областях деятельности человека.

Детонационный наноалмаз — это продукт детонации углеродсодержащих взрывчатых веществ, прошедший стадию очистки. Он представляет собой сложную систему нанокристаллического алмазного ядра и примесной подсистемы из различных примесных элементов и соединений [4]. Количественный и элементный состав примесной оболочки зависит от технологических условий синтеза. Но, как показывают исследования, примеси являются неотъемлемой составляющей алмазных наночастиц [5].

Наноалмазы обладают уникальными физико-химическими свойствами, которые связаны с особенностью его кристаллической решетки. К наиболее значимым свойствам можно отнести высокую твердость и износостойкость. Благодаря этим свойствам детонационные наноалмазы могут найти широкое практическое применение, в частности, создание путем спекания наноструктурированных алмазных сверхтвердых композиционных материалов [6].

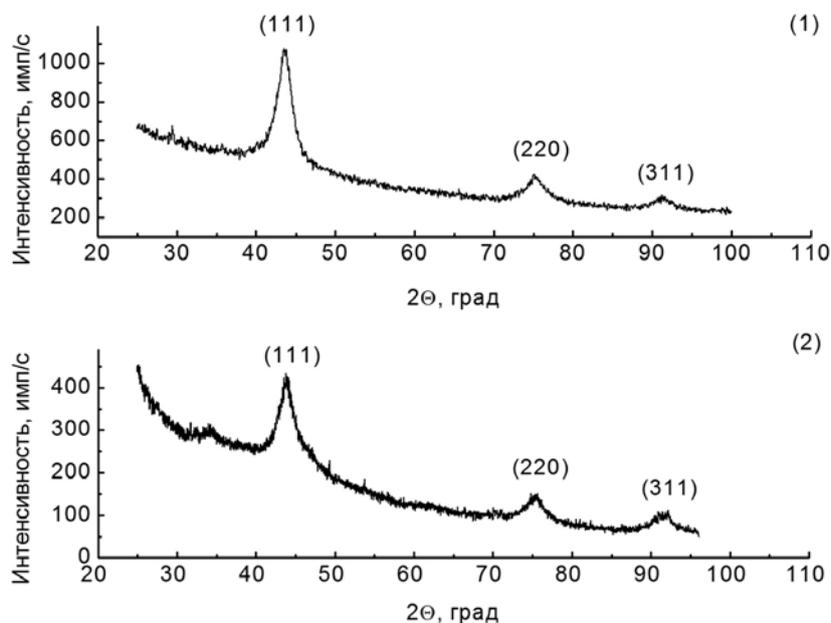
Данная статья посвящена исследованию структурного состояния и физико-механических свойств наноалмазных компактов, полученных спеканием детонационного наноалмаза в условиях высоких давлений и температур.

Материалы и методы исследования. В данной работе для исследования использовался порошок детонационного наноалмаза, изготовленный ФНПЦ «Алтай» по ТУ 84-112-87. Термобарическое спекание наноалмазов осуществлялось на беспрессовом аппарате «Разрывная сфера» (БАРС) [7] в Институте геологии и минералогии СО РАН. Спекание проводилось при давлении 5 ГПа и температурах 1100 и 1200°C. Время термобарического воздействия при достижении максимальных параметров спекания составляло 60 с. В процессе термобарического воздействия порошок находился в полуспеченной оксидной втулке из MgO. После спекания образец помещали в концентрированную азотную кислоту до растворения втулки.

Фазовый состав и структурное состояние нанокристаллических алмазных композиционных материалов исследовались с использованием рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3.

Элементный состав образцов определялся методом рентгеноспектрального микроанализа на растровом электронном микроскопе Quanta 200 3D, совмещенном с системой энергодисперсионного микроанализа в центре коллективного пользования при Томском государственном университете.

Исследование твердости проводилось на микротвердомете ПМТ-3. Нагрузка на индентер составляла 0,5 кг, время выдержки — 15 с.



Рентгенограмма детонационного наноалмаза: (1) — исходного наноалмазного порошка, (2) — спекленного при давлении $p = 5$ ГПа и температуре 1100°C. Цифрами в круглых скобках отмечены рефлексы алмаза

Результаты и обсуждение экспериментов.

На рисунке представлена рентгенограмма исходного детонационного наноалмаза (1.1) и рентгено-

грамма композиционного наноалмазного материала, полученного спеканием наноалмазного порошка (1.2) при давлении $p = 5$ ГПа и температуре $T = 1100^\circ\text{C}$.

Система рефлексов идентифицирована как система рефлексов углерода с кристаллической решеткой алмаза.

Как следует из рисунка, рефлексы исходного детонационного наноалмаза и после термобарического спекания имеют аномальное уширение. Анализ уширения рефлексов позволил определить размеры об-

ластей когерентного рассеяния, то есть определить размер нанокристаллов детонационного алмаза в исходном порошке и в спеченных поликристаллических агрегатах.

Данные рентгеноструктурного анализа исходного детонационного наноалмаза и спеченных образцов представлены в таблице 1.

Таблица 1
Значения физического уширения и положения основных рефлексов наноалмаза исходного порошка в структуре спеченных образцов

hkl	Образец исходного порошка			Образец, спеченный при p = 5 ГПа T = 1100°C			Образец, спеченный при p = 5 ГПа T = 1200°C		
	2θ, град	d, Å	β, град	2θ, град	d, Å	β, град	2θ, град	d, Å	β, град
111	43,61	2,07	2,11	43,8	2,07	1,68	43,56	2,07	1,78
220	75,13	1,26	2,45	75,2	1,26	1,92	75,2	1,26	1,74
311	91,15	1,07	2,78	91,4	1,07	2,96			

На основании данных, приведенных в таблице 1, были проведены расчеты размеров областей когерентного рассеяния D. Расчет проводился по формуле Селякова-Шеррера [8]. Использовалась ее упрощенная форма, согласно которой уширение рефлексов связано только с малым размером кристаллов.

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Результаты проведенных расчетов представлены в таблице 2.

Таблица 2
Размеры кристаллов исходного детонационного наноалмаза и после термобарического воздействия

Образец	Исходный наноалмаз	После термобарического воздействия	
		P = 5 ГПа T = 1100°C	P = 5 ГПа T = 1200°C
Размер ОКР, нм	4,5±0,4	4,9±0,3	5,2±0,5

Согласно приведенным в таблице 2 данным, размеры кристаллов детонационного наноалмаза до спекания составляют 4,5 нм, что хорошо согласуется с общепринятыми данными [9, 10]. После термобарического воздействия наблюдается незначительный рост кристаллов. Так, в образце, спеченном при давлении 5 ГПа и температуре 1100°C, размер кристаллов наноалмаза равен 4,9 нм, а в образце, спеченном при том же значении давления при температуре 1200°C, кристаллы наноалмаза выросли до 5,2 нм.

Рентгенофазовый анализ образцов не выявил в структуре композиционных материалов другой кристаллической фазы углерода, кроме алмазной. Следовательно, термобарическое воздействие при выбранных параметрах спекания детонационного наноалмаза не приводит к существенному обратному фазовому переходу алмаза в графит.

В таблице 3 представлены результаты элементного анализа исходного порошка детонационного наноалмаза и после прессования при температуре 1200°C.

Таблица 3
Элементный состав исходного порошка детонационного наноалмаза и спеченного алмазного поликристаллического агрегата

Элемент	C	O	Fe	S	Ca	Al	Cu	Cr	Si
Исходный порошок, Wt %	82,28	4,93	4,52	4,33	1,92	1,27	0,61	0,56	0,40
Спеченный при p = 5 ГПа, T = 1200°C, Wt %	94,60	1,26	0,76	1,91	0,37	0,66	-	-	0,45

Сопоставляя данные в таблице 3, можно отметить, что элементный состав и содержание элементов в наноалмазе после спекания значительно изменились. Количество кислорода уменьшилось в 4 раза, железа — в 6 раз, алюминия — в 2 раза, серы — почти

в 3 раза, кальция — в 6 раз. Уменьшение содержания летучих соединений обусловлено термодесорбцией. Существенное снижение концентрации металлических примесных элементов, очевидно, связано с термомеханической активацией диффузионных процес-

сов, приводящих, по-видимому, к их локализации по границам раздела и уменьшению их концентрации на поверхности алмазного ядра.

В таблице 4 представлены значения микротвердости для образца, полученного из исходного порош-

ка наноалмазов, путем отжига спрессованной в форме цилиндра заготовки в вакууме при температуре 950°C и компактов, полученных после термобарического воздействия при температурах 1100°C и 1200°C и давлении 5 ГПа.

Таблица 4

Механические свойства образцов наноалмаза до и после термобарического воздействия

Образец	Исходный наноалмаз	После термобарического воздействия	
		P = 5 ГПа, T = 1100°C	P = 5 ГПа, T = 1200°C
Микротвердость, ГПа	0,5±0,1	9,1±4,6	8,6±3,3

Как следует из приведенных данных, спеченные без давления образцы имеют низкие прочностные характеристики (0,5 ГПа). Микротвердость спеченных под давлением образцов на порядок больше и составляет 9,1 и 8,6 ГПа.

Таким образом, можно утверждать, что в результате термобарического воздействия на детонационные наноалмазы происходит очистка наночастиц от примесей и формирование прочного поликристаллического наноалмазного агрегата.

Заключение. Согласно полученным данным, термобарическое спекание детонационного наноалмаза в условиях высокого давления (5 ГПа) и температур (1100-1200°C) не привело к существенному увеличению размеров нанокристаллов. Наблюдаемый рост,

по-видимому, связан с переходом в алмазную фазу углерода, находящегося на поверхности наноалмазного ядра.

В то же время спекание детонационного наноалмаза в этих условиях позволяет получить поликристаллические агрегаты, значение прочности которых на порядок выше по сравнению с исходной прочностью.

Термобарическое воздействие сопровождается значительным уменьшением концентрации примесных атомов. Этот эффект, очевидно, связан с увеличением диффузионной подвижности атомов примеси и образованием областей избыточной концентрации примесных атомов. Образование таких областей снижает концентрацию этих элементов по границам алмазных ядер.

Библиографический список

1. Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология : сборник тезисов докладов VIII Междунар. конф. — Троицк, 2012.
2. Wentian Gu, Nicholas Peters, Gleb Yushin Functionalized carbon onions, detonation nanodiamond and mesoporous carbon as cathodes in Li-ion electrochemical energy storage devices // Carbon. — 2013. — Vol. 53.
3. Лямкин А.И. Получение алмазов из взрывчатых веществ // ДАН СССР. — 1988. — Т. 302, № 3.
4. Plotnikov V.A., Makarov S.V., Bogdanov D.G., Bogdanov A.S. // AIP Conf. Proc. 1785, 040045-1–040045-4.
5. Долматов В.Ю. К вопросу об элементном составе и кристаллохимических параметрах детонационных наноалмазов // Сверхтвердые материалы. — 2009. — № 3.
6. Витязь П.А. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение. — Минск, 2013.
7. Чепуров А.И., Федоров И.И., Сонин В.М. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования. — Новосибирск, 1997.
8. Гинье А. Рентгенография кристаллов. Теория и практика. — М., 1961.
9. Gaebel T., Bradac C., Chen J., Say J.M., Brown L., Hemmer P., Rabeau J.R. Size-reduction of nanodiamonds via air oxidation // Diamond & Related Materials. — 2012. — Vol. 21.
10. Плотников В.А., Богданов Д.Г., Макаров С.В. Детонационный наноалмаз. — Барнаул, 2014.