



МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ В МАШИНОСТРОЕНИИ

УДК 621.762:621.921.34

В.Т. СЕНЮТЬ, канд. техн. наук, доц.

ведущий научный сотрудник лаборатории наноструктурных и сверхтвердых материалов

НТЦ «Технологии машиностроения и технологическое оборудование»¹

E-mail: vsenyut@tut.by

П.А. ВИТЯЗЬ, акад. НАН Беларуси, д-р техн. наук, проф.

главный научный сотрудник отделения технологий машиностроения и металлургии

НТЦ «Технологии машиностроения и технологическое оборудование»¹

E-mail: vitiazpresidium@bas-net.by

А.М. ПАРНИЦКИЙ, канд. техн. наук

старший научный сотрудник лаборатории наноструктурных и сверхтвердых материалов

НТЦ «Технологии машиностроения и технологическое оборудование»¹

E-mail: eugoracorp@tut.by

¹Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, г. Минск, Республика Беларусь

Поступила в редакцию 02.06.2023.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРНОГО ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НАНОАЛМАЗОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НЕАЛМАЗНЫМ УГЛЕРОДОМ (ЧАСТЬ 2)

В работе представлены результаты термодинамического анализа, показывающие, что использование наноалмазов с тонким графитоподобным покрытием, сформированным путем поверхностной графитизации наноалмазов, позволяет повысить термодинамический стимул образования алмазной структуры в условиях высоких давлений и температур. Для тонкой углеродной пленки с неупорядоченной структурой (аморфный углерод, сажа) давление перехода в алмаз превысит равновесное давление вследствие более низкой поверхностной энергии аморфного углерода по сравнению с поверхностной энергией графита. При этом уменьшение толщины пленки неалмазного углерода на поверхности алмазной частицы приводит к повышению давления фазового перехода графит–алмаз. Предложенный подход обеспечивает возможность снижения параметров синтеза наноструктурных поликристаллических алмазных материалов без дополнительного использования катализаторов фазового превращения.

Ключевые слова: наноалмаз, неалмазные формы углерода, диаграмма состояния, фазовые превращения, химический потенциал, энергия Гиббса

DOI: <https://doi.org/10.46864/1995-0470-2023-4-65-76-84>

Окончание № 3(64)

Введение. В настоящее время для получения наноструктурных алмазных поликристаллических сверхтвердых материалов (ПСТМ) используют активаторы спекания или катализаторы фазового превращения графит–алмаз, существенно ухудшающие

физико-механические характеристики (твердость, термостойкость) конечного продукта [1]. Поэтому сегодня актуален поиск новых технологических решений, позволяющих получать наноструктурные PSTM на основе алмаза с высоким уровнем

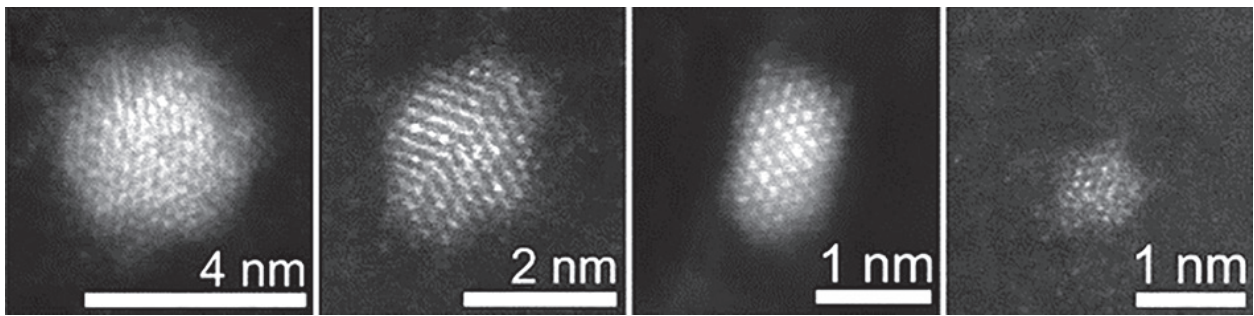


Рисунок 1 — Изображение индивидуальных частиц наноалмазов полиэдрической формы [7]
Figure 1 — Image of individual nanodiamond particles of polyhedral shape [7]

физико-механических характеристик при приемлемых режимах синтеза без использования активирующих добавок.

Снижение параметров превращения графита в алмаз может быть достигнуто за счет формирования на поверхности алмаза наноструктурного покрытия на основе неалмазного (графитоподобного) углерода. В этом случае поверхность алмазной подложки будет оказывать влияние на процесс перехода тонкого слоя графита (графитоподобного углерода) в алмаз при более благоприятных термодинамических условиях без дополнительного введения катализаторов фазового перехода графит–алмаз [2, 3].

Целью работы является термодинамический анализ процесса превращения тонких (нанометровых) углеродных слоев с различной структурой, сформированных на поверхности наноалмазов детонационного синтеза с размером частиц 2–10 нм, в алмаз и получение на этой основе наноструктурного алмазного поликристаллического материала.

Формирование наноалмазов с пленкой неалмазного (графитоподобного) углерода на поверхности за счет поверхностной графитизации наноалмаза. Как было показано ранее, перспективность варианта получения наноструктурных поликристаллических алмазных материалов заключается в использовании тонких пленок графитоподобного углерода на подложке, в качестве которой используют наноалмазы [2–4]. С одной стороны частицы наноалмазов — готовые центры кристаллизации при синтезе алмаза, в т. ч. с применением металлов-катализаторов. С другой стороны, наноалмазы выступают в роли активатора, способствующего трансформации графитоподобного покрытия в алмазную (алмазоподобную) структуру [5].

Наиболее энергетически выгодной представляется схема синтеза, когда углеродное покрытие непосредственно сформировано на поверхности частицы наноалмаза, что в свою очередь позволяет:

- увеличить площадь контакта наночастиц алмаза и графита (графитоподобного углерода);
- создать условия для когерентного срастания на границе «алмазная частица — графитовая частица», что будет способствовать большему снижению общей энергии при образовании алмаза;
- обеспечить непосредственный контакт алмазной поверхности и графита для увеличения веро-

ятности зародышеобразования алмаза вследствие автоэпитаксии;

- минимизировать количество примесей в получаемых алмазных частицах [6].

С помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) высокого разрешения установлено [7], что частица наноалмаза представляет собой полиэдр в виде усеченного октаэдра или кубооктаэдра диаметром 2–5 нм (рисунок 1). В [8] методом функционала электронной плотности морфология кристаллита наноалмаза определена как усеченный октаэдр (рисунок 2). При такой форме алмазных нанокристаллитов поверхностная графитизация начинается преимущественно с граней (111) [9], обладающих наименьшей поверхностной энергией [10, 11].

Наноструктурное углеродное покрытие на поверхности наноалмаза может быть получено за счет графитизации поверхности наноалмаза путем отжига наноалмазов в вакууме.

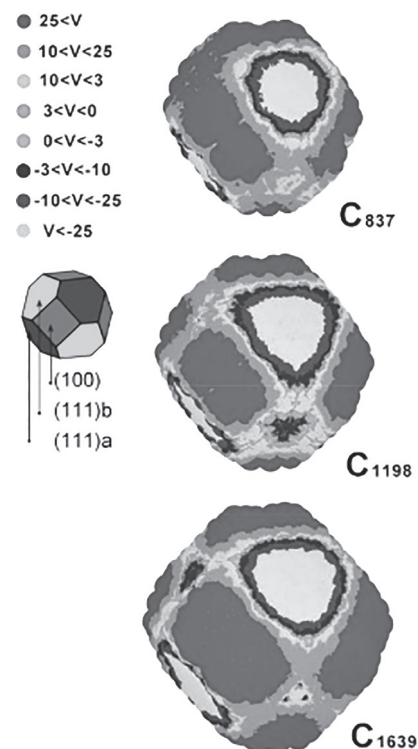


Рисунок 2 — Морфология нанокристаллитов наноалмаза, рассчитанная методом функционала электронной плотности [8]
Figure 2 — Morphology of nanodiamond nanocrystallites calculated by the electron density functional method [8]

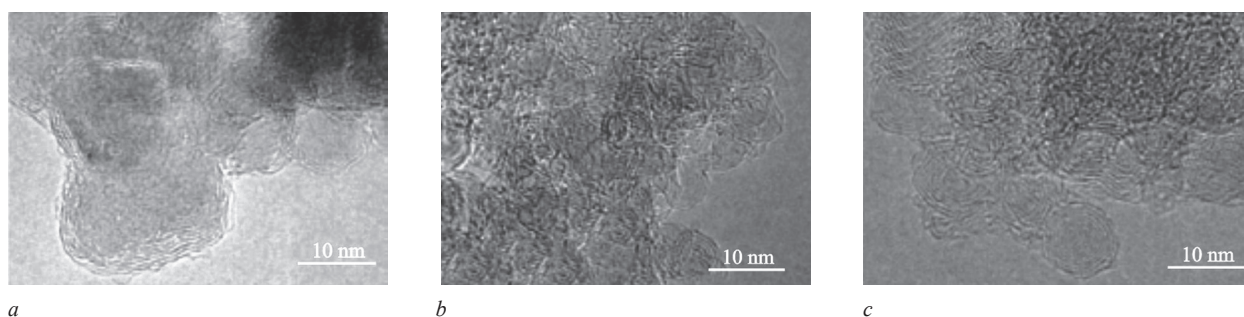


Рисунок 3 — ПЭМ высокого разрешения частиц наноалмаза после вакуумного отжига при величине вакуума 10^{-6} Торр в течение 1 ч при 1400 К (а), 1650 К (б), 1850 К (с) [12]

Figure 3 — High-resolution transmission electron microscopy of nanodiamond particles after vacuum annealing at a vacuum value of 10^{-6} Torr for 1 h at 1,400 K (a), 1,650 K (b), 1,850 K (c) [12]

Вакуумный отжиг частиц наноалмаза при повышенных температурах (900–2400 °С) ведет к образованию на его основе углеродного нанокompозита с алмазным «ядром» и графитизированной поверхностью. С ростом температуры отжига количество графитоподобных слоев увеличивается за счет алмазной «сердцевинки», размер которой при этом уменьшается [12]. Далее на основе наноалмаза формируется луковичный углерод с полиэдрической структурой, подобной фуллеренам. На рисунке 3 представлены образцы наноалмаза, полученные при высокотемпературной графитизации частиц наноалмаза в вакууме при различных температурах отжига. При температуре 900 °С на поверхности наноалмаза начинают образовываться фрагменты графитовых сеток. При температурах 1000–1500 °С сердцевина частиц сохраняет алмазную структуру, а периферийная зона состоит из слоев sp^2 — углерода (sp^2 – sp^3 -углеродный нанокompозит). При температурах отжига свыше 1500 °С (1800 К) происходит полное превращение частиц наноалмаза в углерод луковичной структуры [13].

При сжатии наноалмаза с графитизированной поверхностью выше критического давления P_k в температурном диапазоне получения материала происходит гофрировка графитовых плоскостей, сближение атомов углерода соседних плоскостей и формирование алмазной структуры на поверхности исходной алмазной частицы по мартенситному (сдвиговому) механизму (рисунок 4).

Термодинамический анализ процесса фазового превращения в системе «наноалмаз — пленка неалмазного (графитоподобного) углерода».

Рассмотрим фазовое превращение тонкого углеродного покрытия на поверхности наноалмаза в алмазную структуру для следующих случаев:

- наноалмаз с графитоподобной пленкой на поверхности (поверхностно-графитизированный наноалмаз);
- поверхностно-графитизированный наноалмаз с добавкой очищенного наноалмаза;
- детонационная алмазосодержащая шихта (с поверхностным слоем «аморфного» углерода);
- детонационная алмазосодержащая шихта (с поверхностным слоем «аморфного» углерода) с добавкой очищенного наноалмаза.

1. В случае использования поверхностно-графитизированного наноалмаза пленка графита когерентно связана с поверхностью наноалмаза. Для оценки граничной энергии графитовой пленки на алмазной частице допустим, что она определяется силами Ван-дер-Ваальса и равна энергии взаимодействия между графитовыми монослоями. Пленка островкового типа (не сплошная) представляет собой графитовые кристаллиты в виде полиэдров площадью S и высотой h на поверхности наноалмазной частицы (подложки). При мартенситном превращении площадь основания S элемента структуры графита (гексагон, плоскость 001) и алмаза (плоскость 111) равны. На рисун-

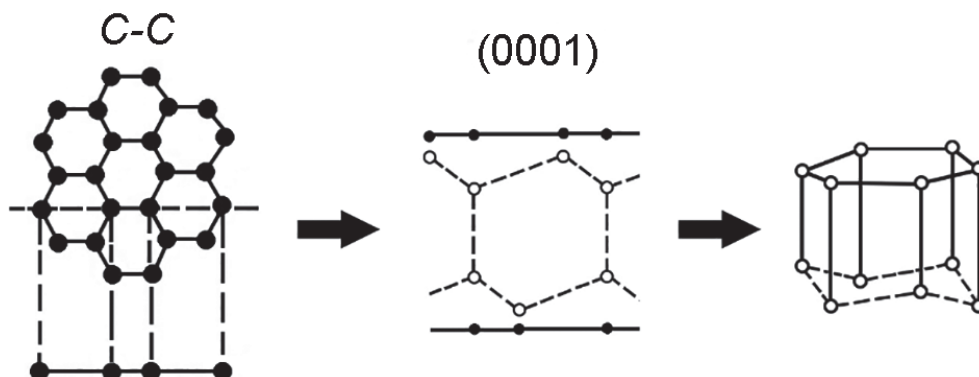


Рисунок 4 — Схема перехода графитовой пленки в алмаз в результате мартенситного превращения

Figure 4 — Scheme of transition of graphite film into diamond as a result of martensitic transformation

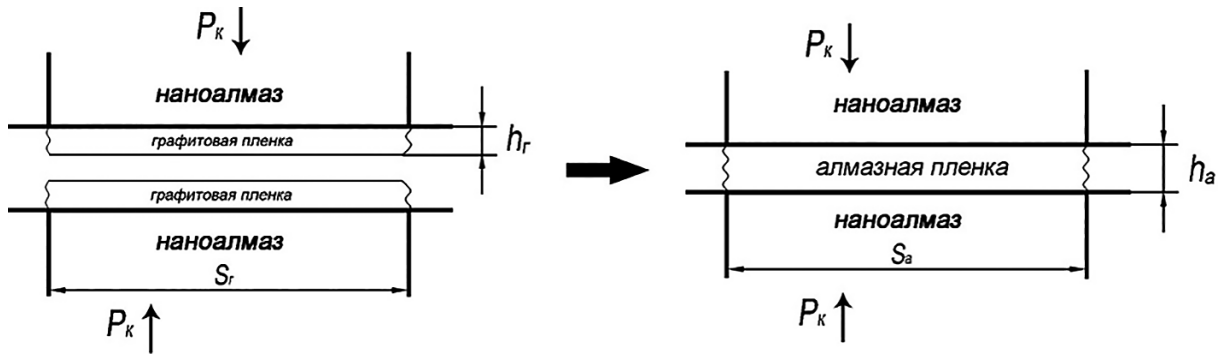


Рисунок 5 — Изменение поверхностной энергии при переходе графитовых пленок на алмазных поверхностях в алмаз
 Figure 5 — Surface energy change during the transition of graphite films on diamond surfaces into diamond

ке 5 схематически показано образование алмазной пленки при трансформации графитовых пленок на поверхностях наноалмаза в алмазную структуру.

При сжатии происходит сближение слоев графита, их трансформация по механизму гофрировки с образованием алмазных связей. Площади оснований графита и образующегося алмаза при мартенситном (сдвиговом) механизме перехода будут одинаковы и равны S . Исходная поверхностная энергия для границ раздела алмаз–графит определяется в соответствии с [14].

При этом исходная межфазная энергия между контактирующими пленками графита (при когерентном контакте) будет равна нулю: $\sigma_{\beta \text{ пов.}} + \sigma_{\alpha \text{ пов.}} - 2\sigma_{\beta \text{ пов.}}$.

Тогда изменение химического потенциала при переходе графитовых пленок в алмазную структуру будет определяться как

$$\Delta\mu = m(\mu_{\alpha} - \mu_{\beta}) + 2S(\sigma_{\beta \text{ пов.}} - \sigma_{\alpha \text{ пов.}}) + 4\sqrt{\pi S}(h_{\alpha}\sigma_{\alpha \text{ бок.}} - h_{\beta}\sigma_{\beta \text{ бок.}}), \quad (1)$$

где μ_{α} и μ_{β} — химические потенциалы алмаза и графита, Дж/г; $\sigma_{\alpha \text{ пов.}}$ и $\sigma_{\beta \text{ пов.}}$ — поверхностные энергии оснований алмаза и графита, Дж/м²; $\sigma_{\alpha \text{ бок.}}$ и $\sigma_{\beta \text{ бок.}}$ — поверхностные энергии боковых поверхностей алмаза и графита, Дж/м²; S — площадь межфазного контакта, м²; h_{α} и h_{β} — толщина (высота) пленок алмаза и графита, м.

При переходе пленки графита в алмаз на поверхности наноалмаза межфазная граница исчезает, и, следовательно, межфазная энергия поверхности после превращения становится равной нулю.

Значение $\sigma_{\beta \text{ пов.}} - \sigma_{\alpha \text{ пов.}}$ существенно меньше нуля, т. к. $\sigma_{\alpha \text{ пов.}}$ всегда больше $\sigma_{\beta \text{ пов.}}$, а величина изменения энергии боковой поверхности при фазовом переходе будет незначительно больше нуля, либо равна нулю при $h_{\alpha}\sigma_{\alpha \text{ бок.}} = h_{\beta}\sigma_{\beta \text{ бок.}}$, либо меньше нуля, т. к. величины $\sigma_{\alpha \text{ бок.}}$ и $\sigma_{\beta \text{ бок.}}$ сравнимы между собой. Поэтому в данном случае фазовый переход алмаз–графит будет происходить ниже линии равновесия алмаза и графита.

2. Поверхностно-графитизированный наноалмаз с добавкой очищенного наноалмаза показан на рисунке 6.

Так как поверхность наноалмаза обладает каталитической активностью [3, 15], использование добавки «чистого» наноалмаза в смеси с графитизированным будет стимулировать процесс перехода пленки графитоподобного углерода (графита) на поверхности графитизированного алмаза в алмазную структуру.

Проведем оценку влияния добавки очищенного алмаза на положение линии фазового равновесия алмаз–графит при образовании алмазной пленки.

Со стороны алмаза с графитизированной поверхностью исходные значения поверхностной энергии границы раздела алмаз–графит находим по [14].

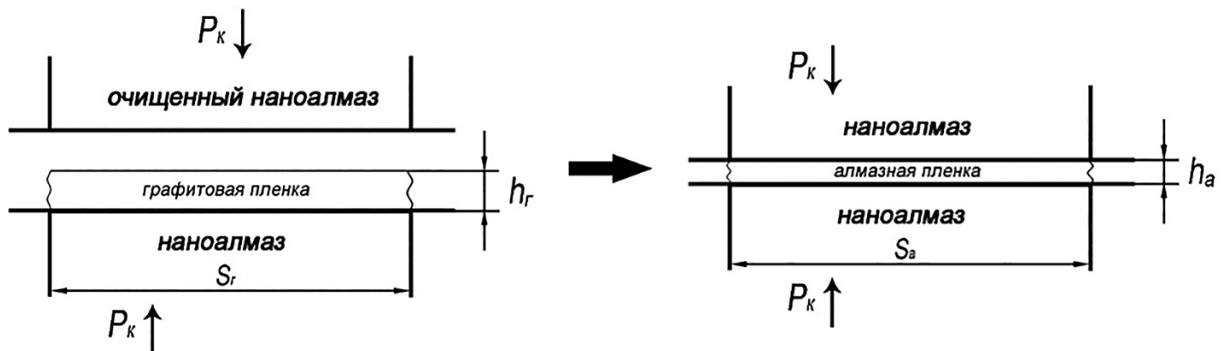


Рисунок 6 — Изменение поверхностной энергии при переходе графитовой пленки на алмазной подложке в алмаз с добавкой «чистого» наноалмаза

Figure 6 — Surface energy change during the transition of graphite film on diamond substrate into diamond with the addition of “pure” nanodiamond

При когерентном взаимодействии поверхности очищенного алмаза с поверхностью графитовой пленки разность химических потенциалов алмаза и графита определим следующим образом:

$$\Delta\mu = m(\mu_\alpha - \mu_\beta) + 2S(\sigma_{\beta\text{ пов.}} - \sigma_{\alpha\text{ пов.}}) + 2\sqrt{\pi S}h_\alpha\sigma_{\alpha\text{ бок.}} - 2\sqrt{\pi S}h_\beta\sigma_{\beta\text{ бок.}} \quad (2)$$

В данном случае высоты h_β исходной графитовой и h_α образующейся алмазной пленок будут меньше, чем в случае 1 для системы на основе поверхностно-графитизированных алмазов. Поэтому переход алмаз–графит будет происходить также ниже линии равновесия алмаза и графита (в случае $h_\alpha\sigma_{\alpha\text{ бок.}} = h_\beta\sigma_{\beta\text{ бок.}}$).

В случае неполной когерентности образующейся алмазной пленки с кристаллом алмаза остается граница и межфазная энергия оказывается не равной нулю. Разность химических потенциалов алмаза и графита в случае наибольшей «конечной» межфазной энергии $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\text{ пов.}}$:

$$\Delta\mu = m(\mu_\alpha - \mu_\beta) + S\sigma_{\beta\text{ пов.}} - S\sigma_{\alpha\text{ пов.}} + S\sigma_{\beta\text{ пов.}} + 2\left(\sqrt{\pi S}h_\alpha\sigma_{\alpha\text{ бок.}} - \sqrt{\pi S}h_\beta\sigma_{\beta\text{ бок.}}\right)$$

или

$$\Delta\mu = m(\mu_\alpha - \mu_\beta) + 2S\sigma_{\beta\text{ пов.}} - S\sigma_{\alpha\text{ пов.}} + 2\left(\sqrt{\pi S}h_\alpha\sigma_{\alpha\text{ бок.}} - \sqrt{\pi S}h_\beta\sigma_{\beta\text{ бок.}}\right). \quad (3)$$

В последнем случае (при сохранении межфазной границы образующейся пленки) линия фазового перехода будет выше, чем в случае когерентного срастания пленок, но ниже линии равновесия алмаз–графит.

3. При переходе пленки углерода с аморфной структурой (сажа) в алмаз (в отличие от упорядоченной графитовой структуры) энергия взаимодействия аморфного слоя с алмазной поверхностью будет меньше, чем для графитового слоя (рисунок 7).

Поэтому для перехода детонационной алмазосодержащей шихты со слоем «аморфного» углерода в алмаз в предельном случае (отсутствие взаимодействия аморфного слоя с алмазной подложкой) изменение химического потенциала составит:

$$\Delta\mu = m(\mu_\alpha - \mu_\beta) + 2S(\sigma_{\alpha\text{ пов.}} - \sigma_{\beta\text{ пов. аморф.}}) + 4\sqrt{\pi S}h_\alpha\sigma_{\alpha\text{ бок.}} - 4\sqrt{\pi S}h_\beta\sigma_{\beta\text{ бок. аморф.}} \quad (4)$$

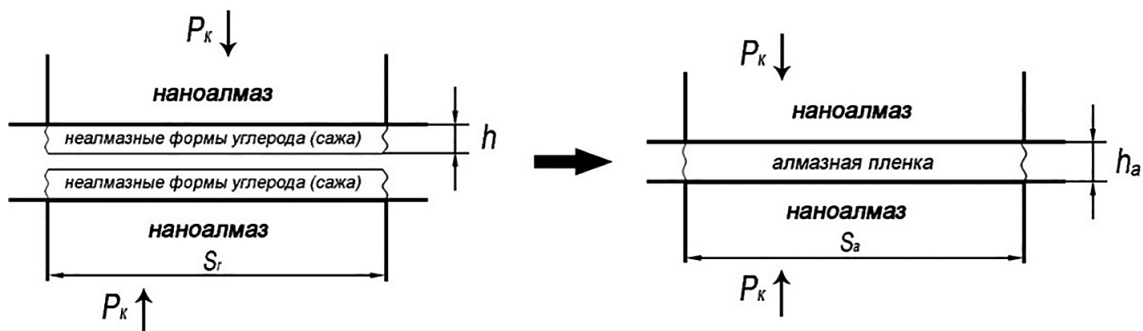


Рисунок 7 — Изменение поверхностной энергии при переходе пленки углерода с аморфной структурой (сажа) в алмаз
Figure 7 — Surface energy change during the transition of carbon film with amorphous structure (soot) into diamond

где $\sigma_{\alpha\text{ пов.}}$ и $\sigma_{\alpha\text{ бок.}}$ — энергии основания и боковой поверхности частиц алмаза; $\sigma_{\beta\text{ пов. аморф.}}$ и $\sigma_{\beta\text{ бок. аморф.}}$ — энергии основания и боковой поверхности частиц слоя аморфного углерода, Дж/м².

Значения поверхностной энергии аморфного углерода $\sigma_{\beta\text{ пов. аморф.}} \ll \sigma_{\beta\text{ пов. графит.}}$ поэтому

$$2S(\sigma_{\alpha\text{ пов.}} - \sigma_{\beta\text{ пов. аморф.}}) > 0 \text{ и } \left(\sqrt{\pi S}2h_\alpha\sigma_{\alpha\text{ пов.}} - \sqrt{\pi S}2h_\beta\sigma_{\beta\text{ бок. аморф.}}\right) > 0, \text{ следовательно, превраще-}$$

ние аморфной пленки в алмаз будет выше линии равновесия и параметров перехода для упорядоченного графитового слоя.

4. Для случая использования детонационной алмазосодержащей шихты с добавкой очищенного наноалмаза, по сравнению с предыдущим вариантом (без добавки наноалмазов), высота h_β исходного аморфного слоя и соответственно h_α образующейся алмазной пленки будет меньше, чем в предыдущем случае, что снизит параметры превращения. Но и в этом случае фазовый переход будет выше линии равновесия графит–алмаз.

Однако при добавлении к поверхностно-графитизированным наноалмазам очищенных наноалмазов, обладающих каталитической активностью, параметры превращения графитоподобной пленки в алмазную структуру могут существенно снижаться.

Изменение изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) при переходе графита в алмаз под воздействием давления и температуры имеет вид:

$$\Delta G_T^p = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p^0 dT - T \int_{298}^T \frac{C_p}{T} dT + \int_{0;1013}^P \Delta V dP, \quad (5)$$

где ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 — изменение стандартных энтальпии и энтропии превращения при нормальных условиях; ΔC_p — изменение теплоемкости при постоянном давлении [10, 15].

Для упрощенного расчета $\Delta C_p = 0$ и $\Delta V = \text{const}$. Отсюда:

$$\Delta G_T^p = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + P\Delta V_{298}^0. \quad (6)$$

Для нахождения равновесного давления пре-
вращения принимаем

$$\Delta G_T^p = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + P\Delta V_{298}^0 = 0. \quad (7)$$

В соответствии с преобразованиями Лежандра
химический потенциал системы можно предста-
вить как

$$\mu_k = (\partial G / \partial N_k)_{T,P,N} = (\partial H / \partial N_k)_{S,P,N}, \quad (8)$$

где G — энергия Гиббса; H — энтальпия при по-
стоянных S, P, T, N (S — энтропия; P — давление;
 T — температура; N_k — количество частиц k -го сор-
та в системе).

При вычислении энергии Гиббса при различ-
ных p, T -параметрах для каждого рассматривае-
мого случая использовали значения $\Delta\mu$ из выраже-
ний (1)–(4). Изменение химических потенциалов
 $\Delta\mu$ находили для стандартных условий, при кото-
рых разность объемных химических потенциалов
алмаза и графита равна изменению стандартной
энтальпии.

Для оценки термодинамических параметров
фазового превращения слоев неалмазного углеро-
да в алмаз использовали значения термодинами-
ческих и структурных параметров графита и ал-
маза, приведенные в [10, 15, 16].

Диаметр частицы наноалмаза принимали рав-
ным 2–10 нм, высоту (толщину) графитовой пленки
на поверхности наноалмаза — 0,9–1,2 нм; площадь
межфазной поверхности алмаз–графит — 5–15 нм²,
поверхностную энергию алмаза в зависимости от
грани (111), (110), (100) — 5–10 Дж/м², поверхно-
стную энергию призматической грани графита —
1,5–5 Дж/м² [11, 17, 18], поверхностную энергию
базисной грани графита — 0,13–0,15 Дж/м² [19],
поверхностную энергию аморфного углерода —
0,14–0,16 Дж/м² [17, 18].

В таблице 1 приведены параметры структуры
и поверхностной энергии наноалмаза и пленок не-
алмазного углерода с графитоподобной и аморф-
ной структурой.

Расчеты давлений фазового перехода тонко-
пленочных структур графита в алмаз проводили
для диапазона температур 1000–2500 °С. В ре-
зультате рассчитаны положения линий равновесия
внутри заштрихованных областей на p, T -диаграм-
ме для различных значений параметров структуры
нанопленок алмаза и неалмазного (графитоподоб-
ного) углерода.

В таблицах 2–5 представлены данные расче-
тов параметров синтеза наноалмазных пленочных
структур.

На рисунке 8 на основе проведенного термо-
динамического анализа показаны области пере-
хода тонких нанометровых пленок на основе не-
алмазных форм углерода в алмаз и формирование
наноалмазного материала из различных исходных
компонентов (поверхностно-графитизированный
наноалмаз, поверхностно-графитизированный на-

Таблица 1 — Поверхностная энергия и размеры алмазной
и графитовой (графитоподобной) структур
Table 1 — Surface energy and dimensions of diamond and graphite
(graphite-like) structures

Параметры	Значения
Поверхностная энергия плоскости базиса алмаза $\sigma_{\alpha\text{пов.}}$, Дж/м ²	5–7
Поверхностная энергия боковой плоскости алмаза $\sigma_{\alpha\text{бок.}}$, Дж/м ²	8–10
Поверхностная энергия плоскости базиса графита $\sigma_{\beta\text{бок.}}$, Дж/м ²	0,13–0,15
Поверхностная энергия боковой плоскости графита $\sigma_{\beta\text{бок.}}$, Дж/м ²	1,5–5
Поверхностная энергия аморфного углерода $\sigma_{\beta\text{пов.}}/\sigma_{\beta\text{бок.}}$, Дж/м ²	0,14–0,16
Высота графитовой (графитоподобной) пленки h_{β} , нм	0,9–1,2
Высота алмазной пленки h_{α} , нм	0,85–1,1
Площадь межфазной поверхности алмаз–графит S , нм ²	5–15

ноалмаз с добавлением очищенного наноалмаза,
детонационная алмазосодержащая шихта с по-
верхностным слоем «аморфного» углерода, в т. ч.
с добавкой очищенных наноалмазов). Значками на
диаграмме обозначены точки, полученные опыт-
ным путем [3].

Таким образом, в результате исследований по-
казано, что наиболее перспективными системами
при синтезе алмазных наноструктурных ПСТМ
являются наноалмазы с тонким нанометровым
слоем неалмазного углерода, когерентно связан-
ным с поверхностью наноалмаза. Использо-
вание таких композиционных порошков в качестве
исходных приводит к наибольшему снижению
 p, T -параметров синтеза. Более высокие режимы
превращения в алмаз будут у системы «наноал-
маз — тонкий слой аморфного углерода» вслед-
ствие меньшей поверхностной энергии этой раз-
новидности углерода и отсутствия когерентности
между аморфной пленкой, алмазной подложкой

Таблица 2 — Область перехода графитовой пленки в алмаз
для поверхностно-графитизированного наноалмаза
Table 2 — Transition region of graphite film into diamond
for surface-graphitized nanodiamond

Давление P , ГПа	2,5–4	3,0–4,5	3,2–4,7	4,8–5,2	5–6	6,5–7,5
Темпера- тура T , °С	1000	1200	1500	1800	2000	2200

Таблица 3 — Область перехода графитовой пленки в алмаз
для поверхностно-графитизированного наноалмаза с добавкой
очищенного наноалмаза
Table 3 — Transition region of graphite film into diamond for surface-
graphitized nanodiamond with the addition of purified nanodiamond

Давление P , ГПа	2–2,5	2,6–3,0	3–3,5	4–4,5	4,6–5	5–5,5
Темпера- тура T , °С	1000	1200	1500	1800	2000	2200

Таблица 4 — Область перехода в алмаз пленки неалмазного «аморфного» углерода
Table 4 — Transition region of the film of non-diamond “amorphous” carbon into diamond

Давление P , ГПа	11–11,5	12–12,5	12,5–13	13,5–14	14,5–15	15,2–15,5	16
Температура T , °C	1000	1200	1500	1800	2000	2200	2500

Таблица 5 — Область перехода в алмаз пленки неалмазного «аморфного» углерода с добавкой очищенного наноалмаза
Table 5 — Transition region of the film of non-diamond “amorphous” carbon with the addition of purified nanodiamond into diamond

Давление P , ГПа	10–10,3	10,5–11	11,2–12,2	11,5–12,5	12–13,5	13–14	14,5–15
Температура T , °C	1000	1200	1500	1800	2000	2200	2500

и образующейся алмазной пленкой. Добавление очищенных наноалмазов, обладающих каталитической активностью, к наноалмазам с модифицированной поверхностью способствуют снижению параметров фазового превращения слоя неалмазного углерода в алмазную структуру при формировании наноструктурных ПСТМ на основе алмаза.

Заключение. 1. Проведенный термодинамический анализ показал, что наиболее энергетически выгодной представляется схема получения наноструктурного алмазного ПСТМ, предусматривающая фазовое превращение в алмаз тонкого гра-

фитоподобного покрытия, сформированного на наноалмазе путем его поверхностной графитизации.

2. Для синтеза наноструктурного алмазного ПСТМ предложены различные варианты исходной шихты на основе наноалмаза с неалмазным углеродом на поверхности:

- наноалмаз с графитоподобной пленкой (поверхностно-графитизированный наноалмаз);
- поверхностно-графитизированный наноалмаз с добавкой очищенного наноалмаза;
- детонационная алмазосодержащая шихта (с поверхностным слоем «аморфного» углерода);
- детонационная алмазосодержащая шихта (с поверхностным слоем «аморфного» углерода) с добавкой очищенного наноалмаза.

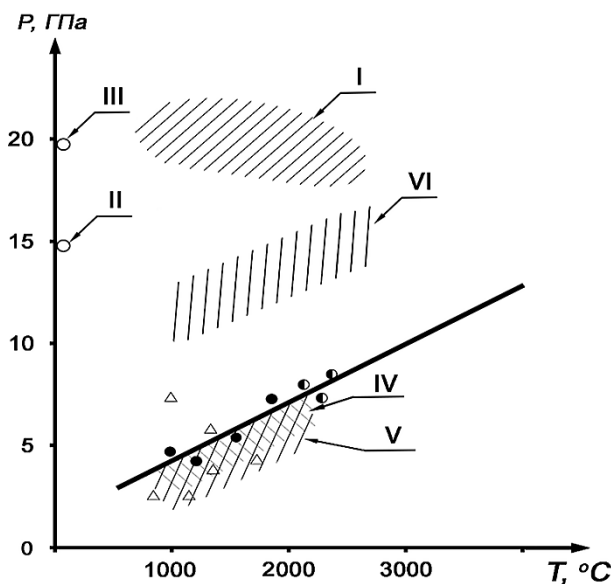
3. Выявлено воздействие структуры неалмазного покрытия на параметры перехода графита в алмаз. Для углеродной пленки с неупорядоченной структурой (аморфный углерод, сажа) давление перехода в алмаз превысит как равновесное давление, так и давление перехода для упорядоченной графитовой структуры в алмаз. При этом уменьшение толщины пленки неалмазного углерода на поверхности алмазной частицы способствует повышению давления фазового перехода графит–алмаз.

4. В результате проведенных расчетов определено, что область превращения тонкой графитоподобной пленки с упорядоченной структурой толщиной 1 нм в алмаз, сформированной на поверхности наноалмаза размером 2–10 нм, будет находиться ниже линии равновесия графит–алмаз в диапазоне температур синтеза 1000–2500 °C.

5. Рост межфазной энергии при переходе углеродной пленки с неупорядоченной структурой (аморфный углерод, сажа) на поверхности наноалмаза в алмаз приводит к росту давления фазового превращения до 10–15 ГПа вследствие более низкой поверхностной энергии аморфного углерода по сравнению с поверхностной энергией графита.

6. Дополнительное введение в реакционную шихту очищенных частиц наноалмазов приводит к снижению давления превращения неалмазного (аморфного) углерода в алмазную структуру с 10–15 до 7–8 ГПа, что обусловлено влиянием поверхности алмазных наночастиц на термодинамический стимул превращения.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ по договору № T23КИТГ-001.



- - НА с графитоподобной пленкой
- △ - НА с графитоподобной пленкой с добавкой очищенного наноалмаза (50:50, мас.%)
- - детонационная шихта с добавкой очищенного наноалмаза (50:50, мас.%)

Рисунок 8 — Области перехода различных форм неалмазного углерода в алмаз: I — прямое фазовое превращение высокоориентированного графита в алмаз [20, 21]; II, III — переход графеновых наноластин и микрокристаллитов графита в алмаз [22]; IV, V — область перехода в алмаз тонкого слоя графита на поверхностно-графитизированном наноалмазе (НА) (V — шихта с добавкой очищенного наноалмаза); VI — область перехода в алмаз неалмазного «аморфного» углерода детонационной алмазосодержащей шихты (в т. ч. с добавкой очищенного наноалмаза)

Figure 8 — Transition regions of various forms of non-diamond carbon into diamond: I — direct phase transformation of highly oriented graphite into diamond [20, 21]; II, III — transition of graphene nanoplates and graphite microcrystallites into diamond [22]; IV, V — transition region of a thin layer of graphite on surface-graphitized nanodiamond (HA) into diamond (V — charge with the addition of purified nanodiamond); VI — transition region of non-diamond “amorphous” carbon of detonation diamond-containing charge into diamond (including the addition of purified nanodiamond)

Список литературы

1. Синтез и спекание сверхтвердых материалов для производства инструмента / Н.П. Беженар [и др.]; под общ. ред. П.А. Витязя, В.З. Туркевича. — Минск: Беларус. навука, 2021. — 337 с.
2. Obtaining nanocrystalline superhard materials from surface-modified nanodiamond powder / P.A. Vityaz [et al.] // *Journal of Advanced Materials and Technologies*. — 2022. — Vol. 7, no. 4. — Pp. 256–269. — DOI: <http://doi.org/10.17277/jamt.2022.04.p.256-269>.
3. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение / П.А. Витязь [и др.]; под общ. ред. П.А. Витязя. — Минск: Беларус. навука, 2013. — 381 с.
4. Синтез алмазных наноструктурных материалов на основе наноалмазов / П.А. Витязь [и др.] // Докл. НАН Беларуси. — 2012. — Т. 56, № 6. — С. 87–91.
5. Synthesis of superhard materials based on sphalerite boron nitride using carbon nanoparticles as a phase conversion catalyst / P.A. Vityaz [et al.] // *Journal of Advanced Materials and Technologies*. — 2020. — No. 3(19). — Pp. 8–17.
6. Improvement of manufacture technology of nanostructured diamond materials with the use of physicochemical nonequilibrium analysis / M.L. Kheyfets [et al.] // *Inorganic Materials: Applied Research*. — 2016. — Vol. 7, no. 1. — Pp. 137–142. — DOI: <https://doi.org/10.1134/S2075113316010081>.
7. Ōsawa, E. Recent progress and perspectives in single-digit nanodiamond / E. Ōsawa // *Diamond and Related Materials*. — 2007. — Vol. 16, iss. 12. — Pp. 2018–2022. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.08.008>.
8. Barnard, A.S. Crystallinity and surface electrostatics of diamond nanocrystals / A.S. Barnard, M. Sternberg // *J. Mater. Chem.* — 2007. — Vol. 17, iss. 45. — Pp. 4811–4819. — DOI: <https://doi.org/10.1039/B710189A>.
9. Barnard, A.S. Self-assembly in nanodiamond agglutinates / A.S. Barnard // *J. Mater. Chem.* — 2008. — Vol. 18, iss. 34. — Pp. 4038–4041. — DOI: <https://doi.org/10.1039/B809188A>.
10. Физические свойства алмаза: справ. / под ред. Н.В. Новикова. — Киев: Наук. думка, 1987. — 188 с.
11. Ножкина, А.В. Физико-химические процессы на межфазной поверхности алмаза с обрабатываемым материалом / А.В. Ножкина, В.И. Костилов, В.Б. Дудаков // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника, технология его изготовления и применения. — 2012. — Вып. 15. — С. 351–358.
12. Influence of gamma irradiation on electrophysical properties of onion-like carbon / A.I. Romanenko [et al.] // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. — 2008. — Vol. 10, no. 7. — Pp. 1749–1753.
13. Detonation nanodiamond and onion-like carbon: applications in composites / O. Shenderova [et al.] // *Phys. Stat. Sol.* — 2008. — Vol. 205, iss. 9. — Pp. 2245–2251. — DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.200879706>.
14. Сенюць, В.Т. Термодинамічний аналіз процесу формування наноструктурного полікристалічного матеріалу на основі наноалмазов, модифікованих неалмазним вуглеродом (частина 1) / В.Т. Сенюць, П.А. Витязь, А.М. Парницький // *Механіка машин, механізмів і матеріалів*. — 2023. — № 3(64). — С. 60–65. — DOI: <https://doi.org/10.46864/1995-0470-2023-3-64-60-65>.
15. Долматов, В.Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение / В.Ю. Долматов. — СПб.: НПО «Профессионал», 2011. — 536 с.
16. Курдюмов, А.В. Фазовые превращения в углероде и нитриде бора / А.В. Курдюмов. — Киев: Наук. думка, 1979. — 188 с.
17. Ножкина, А.В. Поверхностная энергия алмаза и графита / А.В. Ножкина, В.И. Костилов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника, технология его изготовления и применения. — 2017. — Вып. 20. — С. 161–167.
18. Турчанинов, М.А. Механизмы кристаллизации жидкого углерода, полученного при плавлении графита импульсом лазера в газовых средах с давлением ~10 МПа: автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.14 / М.А. Турчанинов; Объед. ин-т высок. температур РАН. — М., 2010. — 25 с.
19. Jiang, Q. Thermodynamic phase stabilities of nanocarbon / Q. Jiang, Z.P. Chen // *Carbon*. — 2006. — Vol. 44, iss. 1. — Pp. 79–83. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.014>.
20. Nanolayered diamond sintered compact obtained by direct conversion from highly oriented graphite under high pressure and high temperature / F. Isobe [et al.] // *Journal of Nanomaterials*. — 2013. — Vol. 2013. — 6 p.
21. Microstructure features of polycrystalline diamond synthesized directly from graphite under static high pressure / H. Sumiya [et al.] // *Journal of Materials Science*. — 2004. — Vol. 39, iss. 2. — Pp. 445–450. — DOI: <https://doi.org/10.1023/B:JM-SC.0000011496.15996.44>.
22. High pressure transformation of graphene nanoplates: A Raman study / S. Lu [et al.] // *Chemical Physics Letters*. — 2013. — Vol. 585. — Pp. 101–106. — DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.08.085>.

SENYUT Vladimir T., Ph. D. in Eng., Assoc. Prof.

Leading Researcher of the Laboratory of Nanostructured and Superhard Materials of the R&D Center “Mechanical Engineering Technologies and Processing Equipment”¹
E-mail: vsenyut@tut.by

VITYAZ Petr A., Academician of the NAS of Belarus, D. Sc. in Eng., Prof.

Chief Researcher of the Department of Technologies of Mechanical Engineering and Metallurgy of the R&D Center “Mechanical Engineering Technologies and Processing Equipment”¹
E-mail: vityazpresidium@bas-net.by

PARNITSKY Alexander M., Ph. D. in Eng.

Senior Researcher of the Laboratory of Nanostructured and Superhard Materials of the R&D Center “Mechanical Engineering Technologies and Processing Equipment”¹
E-mail: europacorp@tut.by

¹Joint Institute of Mechanical Engineering of the NAS of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE FORMATION OF A NANOSTRUCTURAL POLYCRYSTALLINE MATERIAL BASED ON NANODIAMONDS MODIFIED WITH NON-DIAMOND CARBON (PART 2)

The paper presents the results of thermodynamic analysis showing that the use of nanodiamonds with a thin graphite-like coating formed by surface graphitization of nanodiamonds makes it possible to increase the thermodynamic stimulus for the formation of a diamond structure under conditions of high pressures and temperatures. For a thin carbon film with a disordered structure (amorphous carbon, soot), the pressure of transition into diamond will exceed the equilibrium pressure due to the lower surface energy of amorphous carbon compared to the surface energy of graphite. In this case, a decrease in the thickness of the non-diamond carbon film on the surface of a diamond particle leads to an increase in the pressure of the graphite–diamond phase transition. The proposed approach provides the possibility of reducing the synthesis parameters of nanostructured polycrystalline diamond materials without additional use of phase transformation catalysts.

Keywords: nanodiamond, non-diamond forms of carbon, state diagram, phase transformations, chemical potential, Gibbs energy

DOI: <https://doi.org/10.46864/1995-0470-2023-4-65-76-84>

References

1. Bezhenar N.P., et al. *Sintez i spekanie sverkhtrverdykh materialov dlya proizvodstva instrumenta* [Synthesis and sintering of superhard materials for tool production]. Minsk, Belorusskaya nauka Publ., 2021. 337 p. (in Russ.).
2. Vityaz P.A., Senyut V.T., Kheifetz M.L., Kolmakov A.G. Obtaining nanocrystalline superhard materials from surface-modified nanodiamond powder. *Journal of advanced materials and technologies*, 2022, vol. 7, no. 4, pp. 256–269. DOI: <http://doi.org/10.17277/jamt.2022.04.pp.256-269>.
3. Vityaz P.A., et al. *Nanoalmazny detonatsionnogo sinteza: poluchenie i primeneniye* [Detonation synthesis nanodiamonds: preparation and application]. Minsk, Belorusskaya nauka Publ., 2013. 381 p. (in Russ.).
4. Vityaz P.A., Senyut V.T., Kheifetz M.L., Kolmakov A.G., Klimenko S.A. Sintez almaznykh nanostrukturnykh materialov na osnove nanoalmazov [Synthesis of diamond nanostructured materials on the basis of nanodiamonds]. *Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2012, vol. 56, no. 6, pp. 87–91 (in Russ.).
5. Vityaz P.A., Senyut V.T., Kheifetz M.L., Kolmakov A.G., Klimenko S.A. Synthesis of superhard materials based on sphalerite boron nitride using carbon nanoparticles as a phase conversion catalyst. *Journal of advanced materials and technologies*, 2020, no. 3(19), pp. 8–17.
6. Kheifetz M.L., Kolmakov A.G., Vityaz P.A., Senyut V.T., Klimenko S.A. Improvement of manufacture technology of nanostructured diamond materials with the use of physicochemical nonequilibrium analysis. *Inorganic materials: Applied research*, 2016, vol. 7, no. 1, pp. 137–142. DOI: <https://doi.org/10.1134/S2075113316010081>.
7. Osawa E. Recent progress and perspectives in single-digit nanodiamond. *Diamond and related materials*, 2007, vol. 16, iss. 12, pp. 2018–2022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.08.008>.
8. Barnard A.S., Sternberg M. Crystallinity and surface electrostatics of diamond nanocrystals. *Journal of materials chemistry*, 2007, vol. 17, iss. 45, pp. 4811–4819. DOI: <https://doi.org/10.1039/B710189A>.
9. Barnard A.S. Self-assembly in nanodiamond agglutinates. *Journal of materials chemistry*, 2008, vol. 18, iss. 34, pp. 4038–4041. DOI: <https://doi.org/10.1039/B809188A>.
10. *Fizicheskie svoystva almaza* [Physical properties of diamond]. Kiev, Nauchnaya mysl Publ., 1987. 188 p. (in Russ.).
11. Nozhkina A.V., Kostikov V.I., Dudakov V.B. Fiziko-khimicheskie protsessy na mezhfaznoy poverkhnosti almaza s obrabatyvaemym materialom [Physico-chemical processes on the interfacial surface of the diamond with the processed material]. *Porodorazrushayushchiy i metalloobrabatyvayushchiy instrument — tekhnika, tekhnologiya ego izgotovleniya i primeneniya*, 2012, iss. 15, pp. 351–358 (in Russ.).
12. Romanenko A.I., et al. Influence of gamma irradiation on electrophysical properties of onion-like carbon. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, 2008, vol. 10, no. 7, pp. 1749–1753.
13. Shenderova O., et al. Detonation nanodiamond and onion-like carbon: applications in composites. *Physica status solidi*, 2008, vol. 205, iss. 9, pp. 2245–2251. DOI: <https://doi.org/10.1002/pssa.200879706>.
14. Senyut V.T., Vityaz P.A., Parnitsky A.M. Termodinamicheskiy analiz protsessa formirovaniya nanostrukturного polikristallicheskogo materiala na osnove nanoalmazov, modifitsirovannykh nealmaznym uglerodom (chast 1) [Thermodynamic analysis of the formation of a nanostructural polycrystalline material based on nanodiamonds modified with non-diamond carbon (part 1)]. *Mechanics of machines, mechanisms and materials*, 2023, no. 3(64), pp. 60–65. DOI: <https://doi.org/10.46864/1995-0470-2023-3-64-60-65> (in Russ.).
15. Dolmatov V.Yu. *Detonatsionnye nanoalmazy. Poluchenie, svoystva, primeneniye* [Detonation nanodiamonds. Preparation, properties, application]. Saint Petersburg, NPO “Professional” Publ., 2011. 536 p. (in Russ.).
16. Kurdyumov A.V. *Fazovye prevrashcheniya v uglerode i nitride bora* [Phase transformations in carbon and boron nitride]. Kiev, Nauchnaya mysl Publ., 1979. 188 p. (in Russ.).
17. Nozhkina A.V., Kostikov V.I. Poverkhnostnaya energiya almaza i grafita [Surface energy of diamond and graphite]. *Porodorazrushayushchiy i metalloobrabatyvayushchiy instrument — tekhnika, tekhnologiya ego izgotovleniya i primeneniya*, 2017, iss. 20, pp. 161–167 (in Russ.).
18. Turchaninov M.A. *Mekhanizmy kristallizatsii zhidkogo ugleroda, poluchennogo pri plavlenii grafita impulsom lazera v gazovykh sredakh s davleniem ~10 MPa*. Avtoref. diss. kand. fiz.-mat. nauk [Mechanisms of crystallization of liquid carbon obtained by melting graphite with a laser pulse in gaseous media with a pressure of ~10 MPa. Extended Abstract of Ph. D. Thesis]. Moscow, 2010. 25 p. (in Russ.).
19. Jiang Q., Chen Z.P. Thermodynamic phase stabilities of nanocarbon. *Carbon*, 2006, vol. 44, iss. 1, p. 79–83. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2005.07.014>.
20. Isobe F., Ohfujii H., Sumiya H., Irifune T. Nanolayered diamond sintered compact obtained by direct conversion from highly oriented graphite under high pressure and high temperature. *Journal of nanomaterials*, 2013, vol. 2013, 6 p. DOI: <https://doi.org/10.1155/2013/380165>.
21. Sumiya H., Irifune T., Kurio A., Sakamoto S., Inoue T. Microstructure features of polycrystalline diamond synthesized directly from graphite under static high pressure. *Journal of materials science*, 2004, vol. 39, iss. 2, pp. 445–450. DOI: <https://doi.org/10.1023/B:JMSC.0000011496.15996.44>.
22. Lu S., et al. High pressure transformation of graphene nanoplates: A Raman study. *Chemical physics letters*, 2013, vol. 585, pp. 101–106. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.08.085>.