

- Diamond Grits in a Continuous Series of Their Grades and Sizes. *Journal of Superhard Materials*. 40, 6, 414–423.
7. Poroshky almazni syntetychni. Zahalni tekhnichni umovy. [Synthetic Diamond Powders. General Technical Specifications] 1995. DSTU 3292–95. Kiev: Derzhstandart Ukrainy. [in Russian].
 8. Novikov, N.V., Nikitin, Y.I., Petasyuk, G.A. (2003). Computer-based diagnostic sieve for identification of grit size and grit size distribution in microscopic samples of diamond grits. *Journal of Superhard Materials*. 25, 3, 68–78.
 9. Loshak M., Aleksandrova L., Kosenchuk T. (2013). Mitsnist' krystaliv almazu za statychnoho navantazhennya [Density of diamond crystals for static loading]. *Metrolohiya ta pryklady.– Metrology and devices*. 2(40), 11–15. [in Russian].

УДК 621.921.34

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-220-226

А. В. Ножкина, д-р техн. наук^{1,2}, **В. И. Костиков**, член-корр. РАН²

¹Акционерное общество «ВНИИАЛМАЗ», г. Москва, улица Гиляровского, дом 65, строение 1,
E-mail: vniialmaz@list.ru

²Национальный исследовательский технический университет «МИСиС», г. Москва,
Ленинский проспект, дом 4, E-mail: personal@misis.ru

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ К УГЛЕРОДУ ЭЛЕМЕНТОВ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ АЛМАЗОСОДЕРЖАЩИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В работе представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований термостойкости алмазосодержащих композиционных материалов, в том числе алмазов с покрытиями, то есть влияния температуры на физико-механические свойства композита. Показано, что эти свойства зависят от процессов взаимодействия алмазов с химически активными по отношению к углероду компонентами композита. Известно, что алмаз является метастабильной фазой углерода, а химически активные по отношению к углероду металлы являются катализаторами процесса графитизации алмаза на межфазной поверхности. Проведен анализ литературных и полученных авторами данных о влиянии температуры на фазовое превращение алмаза в графит. Показано, что в инертной к углероду среде алмаз сохраняется как фаза вплоть до температуры плавления алмаза в области метастабильности, указанной на *p,T*-фазовой диаграмме углерода. Проведен анализ графитизации алмазов на межфазной поверхности в контакте с металлами и кислородом при различных температурах. Экспериментально установлено влияние толщины покрытий на термостойкость алмазов при термообработке в химически активной к углероду газовой среде. Представлены результаты исследования и разработки термостойкого покрытия на алмазах, обладающего высокой адгезией и не образующей графита на межфазной поверхности.

Ключевые слова: алмаз, графит, термообработка, композиционный материал, фазовое превращение, алмазы с покрытием

Термостойкость алмазосодержащих композиционных материалов, в том числе алмазов с покрытиями, зависит от графитизации алмаза в процессе их изготовления или эксплуатации. Известно, что алмаз является метастабильной формой углерода и сохраняет структуру при температурах до 500 °С в любой химически активной по отношению к углероду среде, хотя фазовое превращение алмаза в графит при нормальных условиях должно протекать мгновенно.

Однако, из-за высокой энергии связи С–С в алмазе прямое фазовое превращение алмаза в графит в химически инертной к углероду среде происходит только при $T > 3700$ К, как показали результаты экспериментальных исследований выполненных Банди [1].

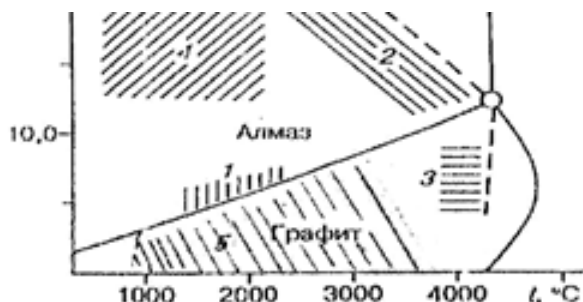


Рис. 1. Фазовая диаграмма углерода

Эксперименты Банди [1], представленные на p, T -фазовой диаграмме, при температуре 3700 К и поверхностной энергии, равной 3750 мДж/м², процесс фазового превращения происходит мгновенно путем плавления метастабильного алмаза с последующей кристаллизацией в термодинамически стабильную модификацию – графит (рис. 1, линия 3).

Расчеты температурной зависимости величины свободной поверхностной энергии, являющейся результатом уменьшения энергии связи атомов углерода в алмазе из-за увеличения параметров алмазной решетки и, как следствие, увеличения коэффициента линейного расширения алмаза, подтверждаются экспериментальными данными измерения параметров кристаллической решетки природного алмаза при различных температурах, полученными методом рентгеноструктурного анализа [3] (рис. 2).

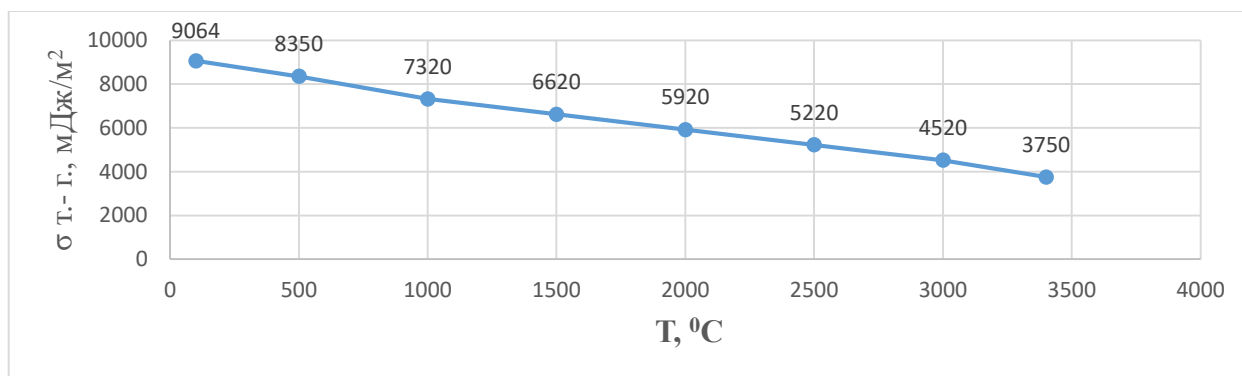


Рис. 2. Зависимость свободной поверхностной энергии алмаза плоскости {100} от температуры

Авторы показали (рис. 3), что при нагреве до 973К коэффициент линейного термического расширения природных алмазов в разных температурных интервалах (от 25 до 700°C) возрастает от $1,46 \cdot 10^{-6}$ до $3,88 \cdot 10^{-6}$, то есть в 2,5 раза. При этом, согласно нашим расчетам, свободная поверхностная энергия алмаза в отсутствие катализатора графитизации уменьшается с 9100 до 8000 мДж/м² для {100}, в присутствии кислорода [2] свободная поверхностная энергия алмаза уменьшается в 2,43 раза с 9100 мДж/м² до менее 3750 мДж/м².

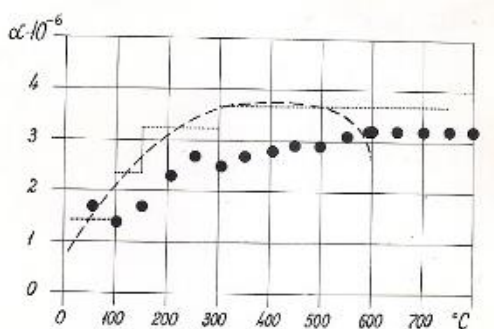


Рис. 3. Зависимость коэффициента линейного термического расширения синтетического алмаза от температуры

Аналогичные результаты получены для изменения параметров решетки алмаза от температуры, что связано с уменьшением энергии связи атомов углерода при увеличении расстояния между ними (рис. 4).

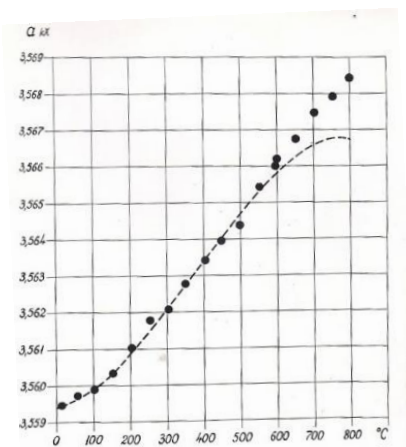


Рис. 4. Зависимость периода решетки синтетического алмаза от температуры

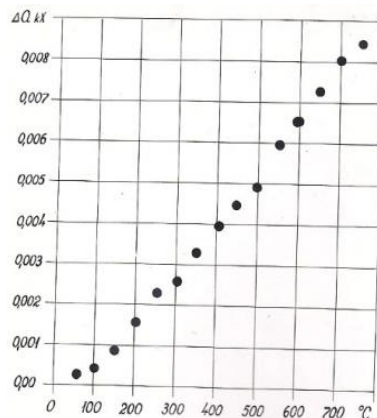


Рис. 5. Зависимость абсолютного приращения периода решетки синтетического алмаза от температуры. Экспериментальные точки получены с хромель-алюмелевой термопарой

Точки на рис. 5 – экспериментальные данные, полученные с хромель-алюмелевой термопары. Штриховая линия – изображение аналитической функции.

Термостойкость алмазов, алмазосодержащих композиционных материалов, алмазов с покрытиями зависит не только от температуры обработки, но и от химически активной к углероду среды, в которой проводится термообработка [4, 6], так как химически активная к углероду среда и, прежде всего, кислород и карбидообразующие металлы, влияет на изменение величины поверхностной энергии алмаза на границе с этой средой ($\sigma_{т-ж}$) следовательно, на энергию связи углерода на межфазной поверхности увеличивая скорость каталитического фазового превращения алмаза в графит.

Изменение поверхностной энергии алмаза на границе с металлами (межфазной энергии), рассчитанное по формуле Дюпре [4] по величине краевых углов смачивания показывает (табл. 1), что межфазная энергия ($\sigma_{т-ж}$) при взаимодействии с жидкими металлами уменьшается, но превышает величину $\sigma_{т-г}$ исходного алмаза, при которой происходит прямое фазовое превращения алмаза в графит [1] (рис. 2). При $T = 3700$ К $\sigma_{т-г} = 3750$ мДж/м² для плоскости (100) и 2460 мДж/м² для плоскости (111). Однако следует отметить, что в процессе взаимодействия алмаза с металлами величина динамической поверхностной энергии на границе с металлом ($\sigma_{т-г}^д$), рассчитанная по формуле Костикова–Митина [4] уменьшается и тем больше, чем интенсивнее химическое взаимодействие металла с углеродом и фазовый переход алмаза в графит, как показывают расчеты, представленные в табл. 3, может проходить при меньших температурах термообработки, что подтверждается многочисленными экспериментами [2, 4, 6] Интересно отметить, что все карбидообразующие металлы, исследованные нами, кроме кремния (3360 мДж/м²), согласно выполненным расчетам, являются катализаторами графитизации алмаза, так как величины межфазной поверхностной энергии алмаза плоскости(111) в контакте с этими металлам (от 1075 мДж/м² для марганца до 1680 мДж/м² для железа) меньше величины свободной поверхностной энергии этой плоскости алмаза при $T = 3700$ К, при которой происходит его плавление с фазовым переходом в графит.

Это позволяет по изменению величины межфазной энергии на границе с различными металлами оценить влияние металлов и других химически-активных сред на термостойкость

алмаза при различных температурах, вследствие различия температур начала фазового перехода алмаза в графит и определить энергии активации этих процессов.

Таблица 1. Межфазной поверхностной энергии алмаза на границе с металлами

| Металлы | $\sigma_{т-г}^д$, мДж/м ² (111) | Температура плавления Ме, °С | ΔG , ккал/моль | $\sigma_{т-ж}$ (100), мДж/м ² | Краевой угол смачивания алмаза, θ (100) | $\Delta\sigma_{т-ж}$ при T пл Ме, мДж/м ² | $\Delta\sigma_{т-г}$ (100) при T пл металла, мДж/м ² | $\Delta\sigma$ общ, мДж/м ² | $\sigma_{т-ж}$ при T пл Ме, мДж/м ² | $\Delta\sigma_{т-г}^д$ мДж/м ² | $\sigma_{т-г}^д$, мДж/м ² (100) |
|---------|---|------------------------------|------------------------|--|--|--|---|--|--|---|---|
| Ti | 1330 | 1660 | - 43,24 | 7700 | 0 | 1400 | 2500 | 3900 | 5200 | 1070 | 4130 |
| Si | 2960 | 1415 | - 12,27 | 8380 | 0 | 720 | 2500 | 3220 | 5880 | 400 | 5480 |
| V | 1562 | 1887 | - 25,43 | 7310 | 0 | 1790 | 3180 | 4970 | 4130 | 400 | 3730 |
| Cr | 1560 | 1857 | - 26,45 | 7510 | 0 | 1590 | 3180 | 4770 | 4330 | 500 | 3830 |
| Mn | 1075 | 1244 | - 21,40 | 8070 | 0 | 1030 | 3100 | 4130 | 4970 | 2180 | 2790 |
| Fe | 1680 | 1539 | - 7,55 | 7721 | 43 | 1379 | 2480 | 3859 | 5241 | 941 | 4300 |
| Co | 1620 | 1492 | - 7,27 | 8155 | 54 | 945 | 2500 | 3445 | 5655 | 1335 | 4320 |
| Ni | 1652 | 1452 | - 7,0 | 8377 | 58 | 723 | 2500 | 3223 | 5877 | 1702 | 4175 |

В исследованиях, выполненных нами ранее [4–6], установлено, что каталитическое действие металлов резко возрастает в присутствии кислорода, причем потери массы алмаза вследствие графитизации зависят от толщины слоя металла, находящегося на поверхности

алмаза и заметно превышают массу углерода, необходимую для достижения предельной растворимости углерода в исследуемом металле [6] (рис. 6). Скорость графитизации лимитируется скоростью поступления кислорода к межфазной поверхности алмаза с покрытием.

На рис. 6 представлены результаты измерения глубины кратера, образованного на CVD алмазной поликристаллической пластине в результате нанесения никелевых контактов на его поверхность, последующей термообработки пластины при температуре 1100 °С в вакууме 10⁻⁴ мм. рт. ст. в течении 2-х часов и удаления пленки металла путем

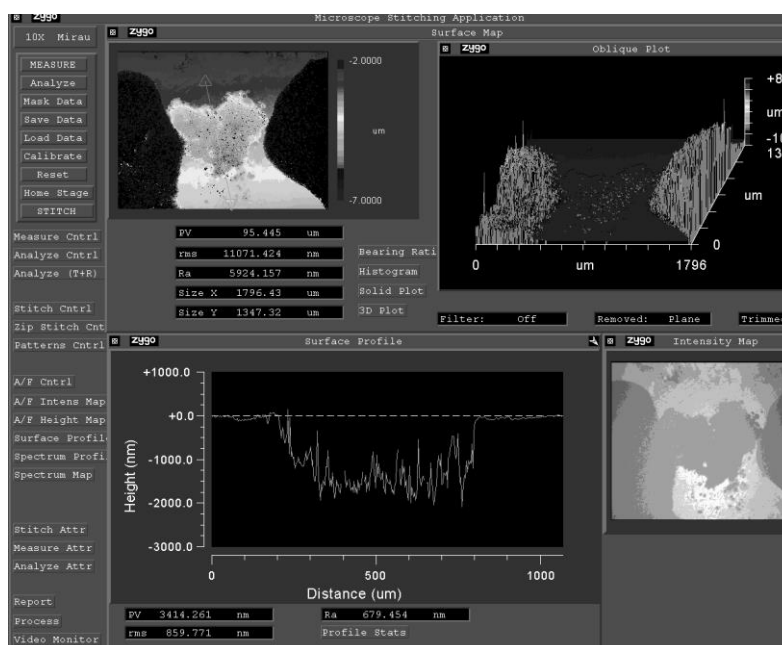


Рис. 6. Кратер на поверхности алмазной пластины после нагрева в контакте с Ni плёнкой толщиной 300 нм в течении 2-х часов при T=1100 °С

химического травления. Спектр комбинационного рассеяния алмаза после удаления никеля показал наличие графита на дне кратера алмазной пластины. Глубина кратера в алмазе составила 150 мкм при толщине пленки никеля 300 нм. Металлическое покрытие оставалось на алмазе, масса графита уменьшалась из-за окисления и удаления газовой фазы оксидов углерода [6]. Аналогические результаты получены нами для систем алмазов с наноразмерными покрытиями кобальта, железа, хрома [6]. Однако на монокристаллах природных алмазов с покрытиями толщиной 2 мкм, полученными методом плазменного осаждения W, Mo, Ta и Nb после термообработки в течение часа при $T = 1500$ °С в вакууме 10^{-4} мм. рт. ст., наличия графита, по данным рентгенофазового анализа, на межфазной поверхности алмаза и убыли массы алмаза после растворения покрытия не обнаружено.

В табл. 2 представлены результаты рентгенофазового анализа алмазных порошков с различными покрытиями до и после термообработки. В процессе термообработки в вакууме происходит диффузия кислорода в металлическое покрытие с образованием оксидов. Если в составе покрытия присутствуют металлы, образующие прочные в термодинамическом отношении карбиды или оксиды, термостойкость композиционного материала не уменьшается. При термообработке при $T = 1100$ °С алмаза с хромовым покрытием образуется графит и происходит незначительная убыль массы. В алмазе с покрытием из сплава хрома с кремнием, графита нет, так как Si образовал прочные в термодинамическом отношении соединения SiC и SiO₂.

Таблица 2. Фазовый состав алмазных порошков с покрытиями

| Металлическое покрытие | Фазовый состав | | Температура термообработки, °С | Потери массы |
|------------------------|--------------------------|---|--------------------------------|--------------|
| | До термообработки | После термообработки | | |
| Ni | Ni, C _{алм} | C _{алм} , C _{гр} , Ni, NiC, NiO, Ni ₂ O аморфный углерод, графит | 1100 | + |
| Ni-Si | Ni, C _{алм} | C _{алм} , SiC, Ni ₃ Si ₂ , SiO ₂ Ni | 1150 | 0 |
| Cr | Cr, C _{алм} | C _{алм} , Cr ₃ C ₂ , Cr ₇ C ₃ , Cr ₂₃ C ₆ , CrO ₃ , Cr ₂ N ₄ Cr. графит | 1150 | + |
| Cr-Si | Cr, Si, C _{алм} | C _{алм} , SiC, CrSi ₂ , SiO ₂ , Cr. | 1150 | 0 |

Теоретические расчеты и результаты экспериментальных исследований, представленные в работе, показывают, что описанное в работе Банди [1] плавление и прямое фазовое превращение алмаза в графит происходит при температуре 3700 К и определяет термостойкость алмаза в отсутствие химически-активной среды в процессе термообработки.

Выполненные нами исследования [4–6] показали, что термостойкость алмазов, алмазосодержащих композиционных материалов, алмазов с покрытиями:

- зависит не только от температуры обработки, но и от химически активной к углероду среды, в которой проводится обработка;
- определяется наличием и скоростью графитизации алмаза в процессе термообработки;
- для алмазов с покрытием существенно зависит не только от наличия в составе покрытия химически активных по отношению к углероду элементов, но и от толщины покрытия;
- покрытия наноразмерной толщины, содержащие химически активные по отношению к углероду металлы, приводят к потере массы алмаза при термообработке в присутствии кислорода, на 1–2 порядка превышающим предел растворимости углерода в этом покрытии [6].

Выводы

Графитизация алмаза в процессе термообработки в области его термодинамической метастабильности при температуре ниже температуры плавления метастабильного алмаза (3700 К) – это результат влияния различных химически-активных по отношению к углероду твердых, жидких и газообразных сред на процесс каталитического фазового превращения алмаза в графит на межфазной поверхности и, как следствие, на термостойкость композиционного алмазосодержащего материала, так как вне зоны контакта алмаза с химически-активной по отношению к углероду средой алмазная фаза и ее свойства сохраняются [4–6].

При создании алмазосодержащих композиционных материалов, алмазов с покрытием, необходимо введение в их состав карбидообразующих металлов с высокой адгезией к алмазу и образующих термодинамически прочные карбиды и оксиды для защиты межфазной поверхности алмаза с металлом от кислорода и обеспечения высокой термостойкости алмазных композитов.

В роботі представлені результати теоретичних і експериментальних досліджень термостійкості алмазовміщуючих композиційних матеріалів, в тому числі алмазів з покриттями, тобто впливу температури на фізико-механічні властивості композиту. Показано, що ці властивості залежать від процесів взаємодії алмазів з хімічно активними по відношенню до вуглецю компонентами композиту. Відомо, що алмаз є метастабільною фазою вуглецю, а хімічно активні по відношенню до вуглецю метали є каталізаторами процесу графітизації алмаза на міжфазній поверхні. Проведено аналіз літературних і отриманих авторами даних про вплив температури на фазове перетворення алмазу в графіт. Показано, що в інертному до вуглецю середовищі алмаз зберігається як фаза аж до температури плавлення алмазу в області метастабільності, зазначеної на р,Т-фазовій діаграмі вуглецю. Проведено аналіз графітизації алмазів на міжфазній поверхні в контакт з металами і киснем при різних температурах. Експериментально встановлено вплив товщини покриттів на термостійкість алмазів при термообробці в хімічно активному до вуглецю газовому середовищі. Представлені результати дослідження і розробки термостійкого покриття на алмазах, що має високу адгезію і не утворює графіту на міжфазній поверхні.

Ключові слова: алмаз, графіт, термообробка, композиційний матеріал, фазове перетворення, алмази з покриттям

A. V. Nozhkina^{1,2}, V. I. Kostikov²,

¹JSC Research Institute of Natural, Synthetic Diamonds and Instrument VNIIMALMAZ

²National University of Science and Technology MIS&S

INFLUENCE OF CHEMICALLY ACTIVE CARBON ELEMENTS FOR THERMAL RESISTANCE OF DIAMOND CONTAINERS COMPOSITION MATERIALS

The paper presents the results of theoretical and experimental studies of the heat resistance of diamond-containing composite materials, including diamonds with coatings that is the influence of temperature on the physical and mechanical properties of the composite. It is shown that these properties depend on the interaction of diamonds with chemically active with respect to carbon components of the composite. It is known that diamond is a metastable phase of carbon, and metals that are chemically active with respect to carbon are catalysts for the process of graphitization of diamond on an interfacial surface. The analysis of literature data and data obtained by the authors on the effect of temperature on the phase transformation of diamond into graphite is carried out. It is shown that in an inert medium to carbon, diamond is preserved as a phase up to the melting point of diamond in the metastability region indicated in the p,T-phase diagram of carbon. An analysis of graphitization of diamonds on the interfacial surface in contact with metals and oxygen at various temperatures was carried out. The effect of the thickness of the coatings on the thermal stability of diamonds during heat treatment in a gaseous medium chemically active to carbon was experimentally established. The results of research and development of heat-resistant coatings on diamonds with high adhesion and not forming graphite on the interfacial surface are presented.

Key words: diamond, graphite, composite material, heat treatment, phase transformation coated diamonds.

Литература

1. Bandy F. P., Bovekerk H. P., Strong H. M., Wentorf R. H. Diamond-Graphite Equilibrium Line from Growth and Graphitization of Diamond // *J. Chem. Phys.* – 1961. – 35. – N 2. – P. 383–391.
2. Evans T., Phaal C. Imperfections in type I and type II diamonds. *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1962. – 270. – N 1343. – P. 538–552; DOI: 10.1098/rspa.1962.0243.
3. Сохор М. И., Витор В. Д., Баранов М. А. Рентгенографическое исследование термического расширения порошков природных и синтетических алмазов // *Труды ВНИИАШ.* – Л.: ВНИИАШ, 1965. – С. 26–34.
4. Ножкина А. В. Взаимодействие алмаза с металлами и сплавами // Вячеслав Петрович Елютин (1907–1993): ученый, педагог, гос. деятель / под ред. Ю. С. Карабасова. – М.: МИСиС: Руда и металлы, 2005. – С. 165–173.
5. Nojkina A. V., Shulzhenko A. A., Gargin V. G., Bochechka A. A. The formation of a diamond layer on a carbide substrate during diamond interaction with Si, WC and Co // *High Pressure Research.* – 2000. V. 18. N 1–6. – P. 325–330.
6. Аллотропные превращения на поверхности алмаза под действием наноразмерных катализаторов / А. В. Ножкина, В. И. Костиков, А. И. Лаптев и др. // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – Выпуск 18.* – Киев: ИСМ им.В.Н.Бакуля, НАН Украины, 2015. – С. 167–171.

Поступила 02.08.19

References

1. Bandy, F. P., Bovekerk, H. P., Strong, H. M., & Wentorf, R. H. (1961). Diamond-Graphite Equilibrium Line from Growth and Graphitization of Diamond. *J. Chem. Phys.*, 35, 2, 383–391.
2. Evans, T., & Phaal, C. (1962). Imperfections in type I and type II diamonds. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 270, 1343, 538–552.
3. Sokhor, M.I., Vitor, V. D., Baranov, M. A. (1965). Renthenograficheskoe issledovanie termicheskoho rasshireniia poroshkov prirodnykh I sinteticheskikh almazov [X-ray study of thermal expansion of powders of natural and synthetic diamonds]. *Trudy VNIASH – Proceedings of the All-Union Scientific Research Institute of Abrasives and Grinding.* Leninhrad: VNIASH [in Russian].
4. Nozhkina, A. V. (2005). Vzaimodeistvie almazas metallami I splavami [Engagement diamond with metals and alloys]. *Viacheslav Petrovich Eliutin (1907–1993): uchenyi, pedahoh, ujc. Deiatel – Vyacheslav Petrovich Elyutin (1907–1993): scientist, teacher, statesman.* Yu. S. Rarabasov (Ed.) Moscow: MISIS: Ruda I metally [in Russian].
5. Nojkina, A. V., Shulzhenko, A. A., Gargin, V. G., & Bochechka, A. A. (2000). The formation of a diamond layer on a carbide substrate during diamond interaction with Si, WC and Co. *High Pressure Research.* 18, 1–6, 325–330.
6. Nozhkina, A. V., Kostikov, V. I., Laptev, A. I., et al. (2015). Allotropnye prevrashcheniia na poverkhnosti almaza pod deistviem nanorazmernykh katalizatorov [Allotropic transformations on the surface of diamond under the action of nanoscale catalysts]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiya ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 18, 167–171 [in Russian].