

05

## **Влияние алюминия на взаимодействие нанокристаллов детонационного алмаза при высокотемпературном отжиге**

© В.А. Плотников, Б.Ф. Демьянов, С.В. Макаров

Алтайский государственный университет, Барнаул

E-mail: plotnikov@phys.asu.ru

Поступило в Редакцию 28 ноября 2008 г.

При проведении отжига нанокристаллов детонационного алмаза в присутствии алюминия наблюдаются небольшой рост и консолидация частиц в металлоалмазный наноструктурный агрегат. Эти эффекты свидетельствуют о взаимодействии алюминия с примесными атомами и возникновении ковалентных связей между поверхностными атомами углерода отдельных нанокристаллов.

PACS: 62.23.Pq

В настоящее время известен метод детонационного синтеза наноалмазов, в котором для достижения термодинамических условий стабильного существования кристаллической решетки алмаза используется энергия взрыва углеродсодержащих взрывчатых веществ [1]. Перспективным направлением применения детонационных алмазов является их использование в качестве исходного материала для формирования структуры алмазных поликристаллов и композитов. Однако попытки получения прочных поликристаллов из детонационных алмазов как в динамических, так и в статических условиях не являются успешными. Одной из причин низких физико-механических свойств получаемых такими методами алмазных материалов является высокая адсорбционная способность исходных нанокристаллов, приводящая к высокой концентрации примесных атомов на поверхности наночастиц. В среднем детонационный наноалмаз на 80–88% состоит из углерода, находящегося в алмазной фазе, остальное — кислород, азот, водород, заключенные в молекулы CO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и оксидов, карбидов, солей таких элементов, как Fe, Ti, Cu, Ca, Si и т.д. [2]. Химическая очистка детонационного наноалмаза не приводит к желаемому результату, а представляет всего лишь процесс замещения одних веществ на другие. Модификация

же поверхности наночастиц такими металлами, как кобальт и титан, при спекании в вакууме не позволила получить высокие физико-механические свойства образцов, микротвердость которых достигала величины 0.8–1.0 GPa, а плотность 1.1–1.2 g/cm<sup>3</sup> [3].

В этой связи решение проблемы видится в создании одновременно условий как для очистки (хотя бы частичной) от адсорбированных веществ, так и для консолидации наночастиц за счет ковалентных связей.

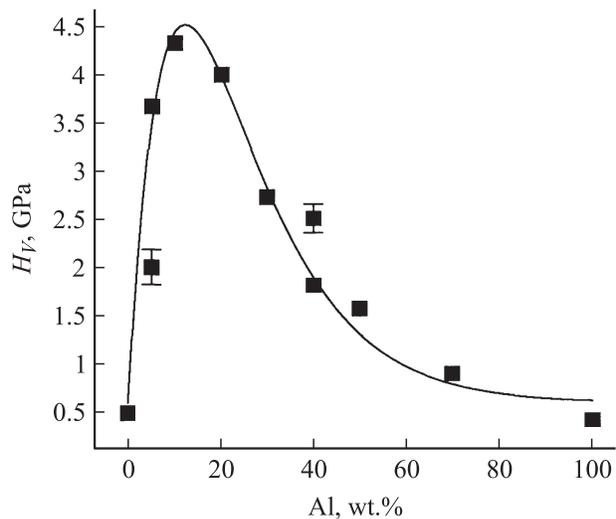
В настоящей работе проведено исследование влияния алюминия на процессы роста и консолидации нанокристаллического алмаза в поликристаллический агрегат в ходе высокотемпературного отжига спрессованных металлоалмазных образцов.

Порошок алюминия ПАП-1 и нанокристаллы детонационного алмаза, взятые в соотношении по алюминию 5, 10, 20, 30, 40, 50 и 70 wt.%, тщательно перемешивались. Образцы готовились путем прессования подготовленной металлоалмазной порошковой смеси в таблетки диаметром 10 mm и толщиной 3–5 mm. Максимальное усилие прессования 40 kN. Подготовленные таким образом образцы подвергались отжигу в вакууме (остаточное давление 10<sup>-3</sup> Torr) при температуре 950°С.

На рис. 1 представлена зависимость микротвердости отожженных образцов металлоалмазного композита от концентрации алюминия в исходной металлоалмазной смеси. Из приведенных данных следует, что эта зависимость представляет собой функцию с максимумом, приходящимся на концентрацию алюминия около 10 wt. %.

Как показано в публикации [3], процессы консолидации алмазных наночастиц в поликристаллический агрегат могут протекать лишь при высоких давлениях (около 7 GPa) и высоких температурах (1000–2300°С). Причем на процесс спекания существенное влияние оказывают атомы примеси, находящиеся на поверхности наночастиц.

В наших экспериментах в отсутствие алюминия в исходной порошковой смеси отжиг спрессованного в таблетки исходного порошка детонационного наноалмаза не приводит к спеканию, прочность материала таблетки низка, порошок легко отделялся от образца. В тоже время отжиг в присутствии алюминия приводит к резкому скачку прочности, что может свидетельствовать о связывании части примесных атомов алюминием и возникновении связей между наночастицами алмаза. Можно предположить, что образование связей между наночастицами приводит либо к образованию поликристаллических агрегатов, либо к

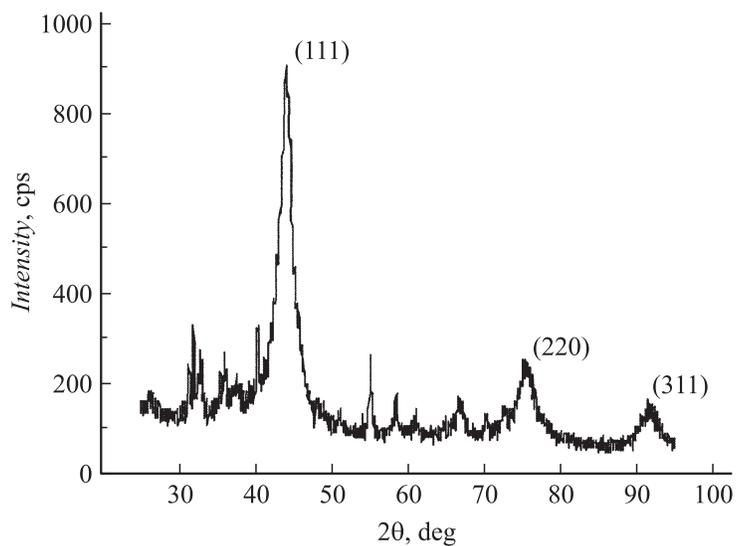


**Рис. 1.** Зависимость микротвердости металлоалмазного наноструктурного композита от концентрации алюминия.

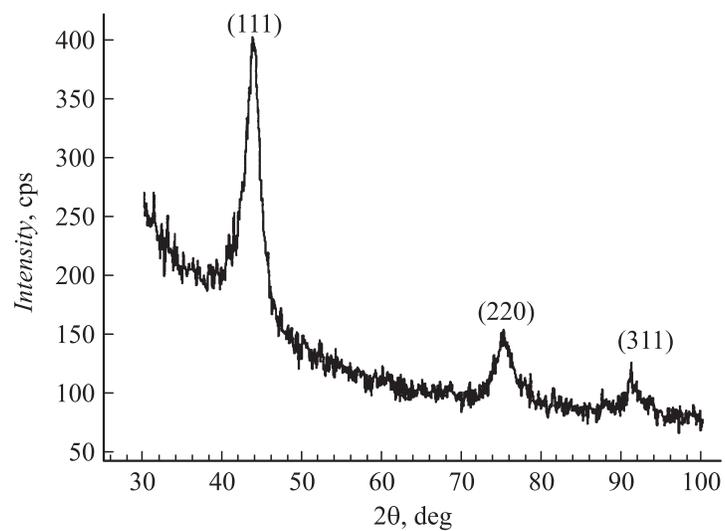
образованию монокристаллических блоков при хорошем сопряжении границ отдельных нанокристаллов. Снижение прочности при увеличении концентрации алюминия, очевидно, обусловлено увеличением расстояния между частицами, заполненного алюминием.

Рассмотрим рентгенограмму металлоалмазного композита с 10 wt. % алюминия (рис. 2) после высокотемпературного отжига. Если сопоставить ее с рентгенограммой от исходных кристаллов наноалмаза (рис. 3), то можно отметить существенные отличия, главное из которых — наличие дополнительных рентгеновских рефлексов кроме (111), (220), (311) алмаза в структуре композита. В табл. 1 приведены обобщенные данные анализа рентгенограмм по уширению и положению основных рентгеновских рефлексов исходного детонационного наноалмаза, отожженного наноалмаза, а также наноалмаза в структуре металлоалмазного композита.

Отметим, что все рефлексы наноалмаза имеют аномально высокое уширение (небольшое снижение уширения претерпел только рефлекс (111) наноалмаза в металлоалмазном композите). На основе данных



**Рис. 2.** Рентгенограмма металлоалмазного композита после термообработки.



**Рис. 3.** Рентгенограмма нанокристаллического алмаза.

**Таблица 1.** Значения физического уширения и положение основных рефлексов детонационного наноалмаза

Индексы основных рефлексов	Положение основных рефлексов $2\theta$ , deg	Физическое уширение $\beta$ , deg			Положение рефлексов композита $2\theta$ , deg
		Исходный наноалмаз	Наноалмаз после отжига	Металлоалмазный композит	
111	43.961	2.25	2.25	2.0	43.983
220	75.346	2.27	2.47	2.36	75.500
311	91.332	2.48	3.38	—	—

**Таблица 2.** Размеры нанокристаллов детонационного алмаза

Размер исходных кристаллов наноалмаза	Размер кристаллов наноалмаза после отжига	Размер кристаллов наноалмаза после отжига с алюминием
4.5 nm	4.3 nm	7.4 nm

по уширению и положению рентгеновских рефлексов, приведенных в табл. 1, были проведены расчеты зон когерентного рассеяния. Расчеты проводились по упрощенной формуле [4], согласно которой уширение  $\beta$  линий связано только с эффектом дисперсности

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

Здесь  $D$  — размер зон когерентного рассеяния,  $\lambda$  — длина волны рентгеновского излучения. Обобщенные расчетные данные по размерам нанокристаллов (размер зон когерентного рассеяния совпадает с размером частиц) в зависимости от термической обработки приведены в табл. 2. Как следует из этих данных, размер нанокристаллов мал и составляет около 4.5 nm, в металлоалмазном композите — около 7.4 nm.

Таким образом, одной из причин снижения уширения может быть некоторый рост исходных нанокристаллов детонационного алмаза при отжиге в присутствии алюминия. Действительно, как следует из данных табл. 2 (расчеты, проведенные для линии (111)), наблюдается некото-

рое с 4.5 до 7.4 nm увеличение размеров частиц (зон когерентного рассеяния). Необходимо отметить, что рентгеновский метод дает средний размер совершенной монокристаллической области кристалла (блока когерентного рассеяния).

Своеобразная зависимость прочности металлоалмазного композита от концентрации алюминия в виде функции с максимумом свидетельствует о консолидации наночастиц детонационного алмаза за счет образования связей между частицами. В то же время обнаруженный небольшой рост областей когерентного рассеяния связан с ростом областей совершенной кристаллической структуры. Однако рост областей когерентного рассеяния не исключает образования поликристаллических сростков, состоящих из нескольких монокристаллов. Тем более образование поликристаллических сростков возможно, если учесть, что наночастицы детонационного алмаза в исходном состоянии склонны к агрегации и образованию цепочечных структур, более прочных (первичные) размером 1–5  $\mu\text{m}$  и менее прочных (вторичные) размером до 200  $\mu\text{m}$  [2]. Синтезированные в сильно неравновесных условиях детонационные наноалмазы обладают высокой активностью поверхностных атомов. Это связано с существованием на поверхности незамкнутых сильных ковалентных связей, которые могут либо замыкаться сами на себя, либо захватывать атомы и молекулы разных химических соединений. Исследования свидетельствуют о высокой подвижности поверхностных атомов углерода, которая может привести к спеканию наночастиц в поликристалл при условии предварительного удаления с поверхности частиц слоев аморфного углерода и примесей.

Можно предположить, что алюминий, обладая высокой активностью и находясь в жидком состоянии, интенсивно взаимодействует с примесными атомами, приводя к очистке (по-видимому, частичной) поверхности наночастиц. Действительно, согласно рентгеновским данным, дополнительные рефлексы на рентгенограмме металлоалмазного композита обусловлены образованием в ходе отжига оксидов алюминия. Система рефлексов идентифицирована как  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (theta-модификация) в количестве 6.64 wt.% и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (модификация корунд) в количестве 1.59 wt.%. Последующие процессы типа рекристаллизации приводят к небольшому росту и консолидации наночастиц с образованием поликристаллического агрегата. Такой процесс возможен только в нанокристаллическом состоянии. Следует отметить, что слой аморфного углерода на границе двух кристаллов также может перейти в

решетку алмаза в связи с расширением области термодинамической стабильности наноалмаза.

## Список литературы

- [1] *Верещагин А.Л.* Детонационные наноалмазы. Барнаул: Изд-во Алт. гос. техн. ун-та, 2001. 177 с.
- [2] *Кулаков И.И.* // ФТТ. 2004. Т. 46. № 4. С. 621–628.
- [3] *Сенють В.Т., Мосунов Е.И.* // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 4. С. 746–748.
- [4] *Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н., Расторгуев Л.Н.* Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.