

Ударноволновое спекание наноалмазов

© В.В. Даниленко

ЗАО „АЛИТ“,
03067 Киев, Украина
E-mail: vvdan@list.ru

Предложена и успешно опробована двухстадийная технология спекания ультрадисперсных алмазов (УДА). Проведены опыты по безампульному спеканию плотных гранул УДА в свинце давлением до 100 ГПа. Стандартные испытания полученных поликристаллов на прочность (фракций 80/63 и 125/80) показали большой разброс прочности — от АС4 до АС80, что свидетельствует о неоднородности условий спекания.

Впервые получен ударноволновым спеканием УДА монокристалл алмаза в виде прозрачного сдвойникового октаэдра размером 0.6 mm с содержанием примесей менее 0.05%. Этот неожиданный результат позволяет надеяться на создание технологии производства алмазов ювелирного качества (размером более 2 mm).

Анализируются p , T -условия спекания.

Среди различных областей применения детонационных наноалмазов или ультрадисперсных алмазов (УДА) ударноволновое спекание с целью получения твердых износостойких поликристаллов — задача наиболее трудная, но в то же время наиболее привлекательная по следующим причинам: энергия взрыва, расходуемая на синтез УДА, одновременно (одним взрывом) может быть использована и для спекания УДА; ударноволновая технология безампульного спекания очень выгодна как по производительности спекания (масса УДА, спекаемая в одном взрыве), так и по соотношению цена сырья (УДА)—цена готового продукта (поликристаллы или монокристаллы алмаза); в отличие от многих других применений УДА рынок сбыта алмазных поликристаллов с наноструктурой уже имеется, масштабы применения поликристаллов быстро растут.

Рассматривается жидкофазное безампульное спекание гранул УДА взрывом.

До сих пор попытки получения прочных поликристаллов спеканием УДА не были успешными как в статических [1,2], так и в динамических условиях [3]. Низкие значения твердости спеков, полученных в статических условиях, объясняются большой пористостью и графитизацией. Сделан вывод о том, что максимально достижимое в обычных пресс-формах для синтеза алмаза давление 10 ГПа недостаточно для спекания УДА [1].

Проведенные нами еще в 1964 г. первые опыты по спеканию УДА в смеси со свинцом в цилиндрических ампулах показали, что УДА графитизируется [4]. Причинами графитизации являются: высокая начальная пористость УДА, кислород, адсорбированный на поверхности частиц (кислород — катализатор графитизации), и малое время существования высокого давления, недостаточное как для спекания, так и для охлаждения спеченного УДА под давлением для предотвращения графитизации.

Для ультрадисперсных порошков (УДП) с частицами меньше 1 μm полная теория спекания не разработана. Некоторые общие особенности процесса спекания УДП рассматриваются в [5,6].

Перед спеканием УДП необходимо получить прессовки порошка с минимальной пористостью. Трудности прессования УДП связаны с существованием в УДП конгломератов, которые в процессе прессования выступают как объекты уплотнения. При этом образуются прочные каркасы, препятствующие равномерному уплотнению, а процесс уплотнения носит стадийный характер, вызванный периодическим образованием и разрушением каркасов.

Прочность агрегатов возрастает с уменьшением их размера вплоть до отдельных частиц, прочность которых значительно выше прочности массивного алмаза. Прочность сферических частиц УДА очень высока, близка к теоретической (100–200 ГПа), что связано с отсутствием в частицах дислокаций. О прочности частиц и кластеров говорит тот факт, что холодное прессование УДА статическим давлением 8 ГПа увеличивает плотность только до 60% теоретической [1], что близко к плотности плотной упаковки недеформируемых шаров одного диаметра.

Структуру УДА можно описать кластерной моделью (рис. 1) [1,5], согласно которой пористое тело разбито на микрообъемы с плотнейшей упаковкой частиц — кластеры с максимальным числом контактов между частицами (8–12), а сами кластеры расположены хаотично, с минимальным числом межчастичных контактов в пограничных зонах (4 и меньше) [5].

При спекании УДА (как и для любого УДП) всегда возникают микрообъемы, в которых капиллярные лапласовские давления во много раз превышают средний уровень. Тогда вокруг этих микрообъемов создаются растягивающие напряжения, приводящие к росту размера пор. Если предположить, что лапласовское давление пропорционально числу контактов, то давление в кластерах и между ними может отличаться на порядки. Например, для порошка с частицами 14 nm давление оценивается значениями 0.8 ГПа в кластере и 0.08 МПа между конгломератами кластеров. Такое различие приводит к локальному уплотнению кластеров и перераспределению размеров пор в объеме.

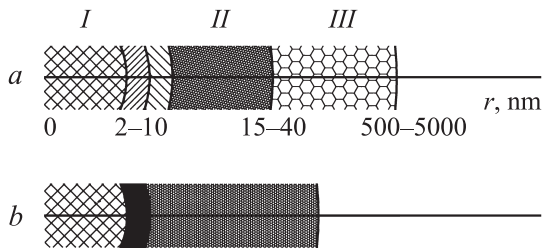


Рис. 1. Модели структуры УДА. *a* — трехуровневая модель структуры исходного порошка УДА; I — прочная сферическая частица алмаза плотностью $3.3\text{--}3.4\text{ г/см}^3$, покрытая аморфным углеродом и адсорбированными примесями; II — кластер с максимально плотной упаковкой частиц (с числом ближайших соседей, равным $8\text{--}12$) с плотностью $1.8\text{--}2.2\text{ г/см}^3$ (около 60% плотности частиц); III — рыхлые конгломераты кластеров с плотностью менее 0.4 г/см^3 . *b* — модель структуры гранул УДА перед спеканием; частицы покрыты адсорбированным водородом.

Таким образом, спеки УДП имеют два типа границ: I — внутри кластеров (аналог межзеренных границ) и II — границы между кластерами (границы пор) [1]. Как видно, прослеживается сходство между неоднородностью процесса и получаемых структур прессования и спекания.

В УДП процессы рекристаллизации (в кластерах) и спекания кластеров протекают симбатно при низкой температуре $(0.1\text{--}0.3)T_m$, тогда как в грубодисперсных системах собирательная рекристаллизация идет при $0.7T_m$. Эти процессы можно описать закономерностями генерации и движения неравновесных вакансий [6], концентрация которых на границах может достигать высоких значений, соответствующих предплавленному состоянию.

При твердофазном спекании УДП наблюдаются два механизма массопереноса: взаимное проскальзывание кластеров (коагуляция) и жидкоподобная коалесценция. Эксперименты показывают, что процесс спекания и усадки проходит в два этапа. Первый этап быстрый, с наиболее активной рекристаллизацией одновременно по двум названным механизмам или только по одному из них в зависимости от температуры. Второй этап медленный и носит характер собирательной рекристаллизации.

Процесс твердофазного спекания УДА только относительно быстрый (секунды [1,2]) и, по-видимому, не успевает завершиться за микросекунды ударного сжатия. Даже увеличение времени ударного сжатия до 425 мкс (за счет увеличения размеров заряда) не дает прочных поликристаллов в результате твердофазного спекания алмазного порошка [7]. Поэтому условия ударноволнового спекания должны обеспечивать протекание более быстрого жидкофазного спекания.

Разноплотная структура порошка УДА (рис. 1) обуславливает различие температур ударного сжатия микробъемов порошка: рыхлые конгломераты нагреваются сильнее более плотных кластеров частиц и с большей

вероятностью графитизации после разгрузки. Поэтому спекаемые гранулы должны иметь максимально однородную структуру.

Таким образом, высокая плотность частиц в кластерах, малый радиус контактирующих частиц и связанная с этим большая величина лапласова давления в кластере создают предпосылки для начала спекания кластера уже при низких температурах и давлениях. Поэтому перед быстрым взрывным спеканием представляется целесообразным проведение медленной рекристаллизации кластеров в статических условиях.

Применительно к наноалмазу нами предложено и успешно опробовано спекание в два этапа: статическое спекание кластеров УДА (в процессе термохимической очистки и получения высокоплотных гранул) и затем ударноволновое жидкофазное спекание кластеров в гранулах.

Качественное спекание УДА возможно только при условии предварительного удаления с поверхности частиц слоев аморфного углерода и примесей. Очистка поверхности частиц УДА проводилась водородом при 850°C в течение 2 часов с последующим охлаждением в водороде для его адсорбции на поверхности частиц (рис. 1). После такой очистки интенсивность отражений на рентгеновской дифрактограмме увеличивается, а наблюдения под электронным микроскопом показывают, что начинается процесс зонального обособления, при котором растет различие между кластерами и их агрегатами.

Полученная высокая плотность гранул очищенного водородом УДА (до 2.7 г/см^3) свидетельствует о продолжении спекания кластеров в процессе гранулирования.

Рассмотрим условия ударноволнового жидкофазного спекания. При ударном сжатии пористых тел схлопывание пор сопровождается быстрой пластической деформацией окружающего поры объема вещества с интенсивным локальным тепловыделением [8]. Для твердых керамических порошков с высокими пределами упругости это тепловыделение настолько велико, что вызывает расплавление вещества, заполняющего пору. Затем расплавленное вещество охлаждается за счет выравнивания температуры по всему объему сжатого порошка. Таким образом, при ударном сжатии возникают сначала высокая температура в объеме пор T_{por} , а затем более низкая равновесная температура T_e .

Пренебрегая малым нагревом практически несжимаемых алмазных частиц, можно считать, что вся тепловая энергия выделяется только в объеме пор. Тогда значения T_e и T_{por} можно оценить из соотношений

$$T_e = p(v_{00} - v)/2c_p, \quad (1)$$

$$T_{por} = T_p/(1 - v_0/v_{00}), \quad (2)$$

где v_{00} , v — исходный и конечный удельные объемы; p — давление; c_p — средняя удельная теплоемкость; v_0 — удельный объем монокристалла. При сжатии алмазного порошка до беспористого состояния $v = v_0$.

Благодаря высокой теплопроводности алмаза, равновесная температура достигается очень быстро, за время $t = d^2/D$, где d — размер частиц, а $D = 1 \text{ cm}^2/\text{s}$ — температуропроводность алмаза.

Согласно проведенным нами расчетам [4], тепловое равновесие достигается сразу за фронтом ударной волны для порошка алмаза с частицами $d < 26 \text{ nm}$ (т.е. для УДА).

С ростом пористости и дисперсности порошка уменьшается разница между T_{por} и T_e , поскольку уменьшается отношение горячего приповерхностного деформируемого объема (заполняющего поры) к общему объему. Считая объемы пор и частиц УДА практически одинаковыми, получим, что для УДА $T_{por} = T_e$. Из этого допущения следуют два вывода.

1) Для УДА алмазные частицы не играют роли „внутреннего холодильника“, после разгрузки остаточная температура практически равна температуре за фронтом ударной волны. Поэтому для предотвращения графитизации сжатой гранулы УДА необходимо ее охлаждение „внешним холодильником“ в виде окружающей гранулу более холодного металла. Наши расчеты [4] показали, что для охлаждения гранул УДА с 2000 до 1000 К расплавленным свинцом с температурой 613 К нужно время:

диаметр гранулы, mm	0.2	0.4	0.6;
время охлаждения, μs	13	45	80.

2) Найденные по экспериментальным ударным адиабатам равновесные температуры ударного сжатия алмазных порошков [4] и соотношение (2) можно использовать для оценки температуры ударного сжатия УДА такой же пористости, так как T_{por} для алмаза равна T_e для УДА. Так были оценены температуры сжатия гранул УДА плотностью 1.8 и 2.0 g/cm^3 в условиях проведенных нами опытов по спеканию, постановка которых показана на рис. 2.

Результаты анализа ударноволновых процессов при сжатии гранул УДА в условиях наших опытов приведены

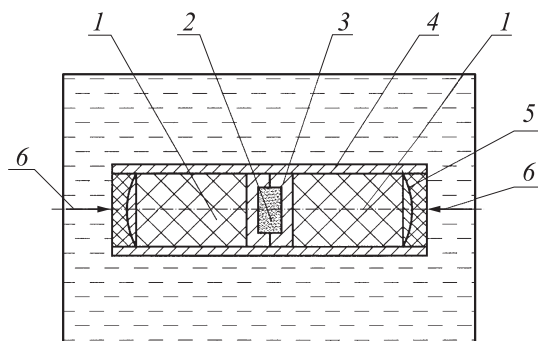


Рис. 2. Постановка опыта по безампульному спеканию гранул УДА в свинце. 1 — заряды из ТГ40, 2 — смесь свинца с гранулами УДА, 3 — свинец, 4 — труба, 5 — плоская линза, 6 — синхронное инициирование зарядов.

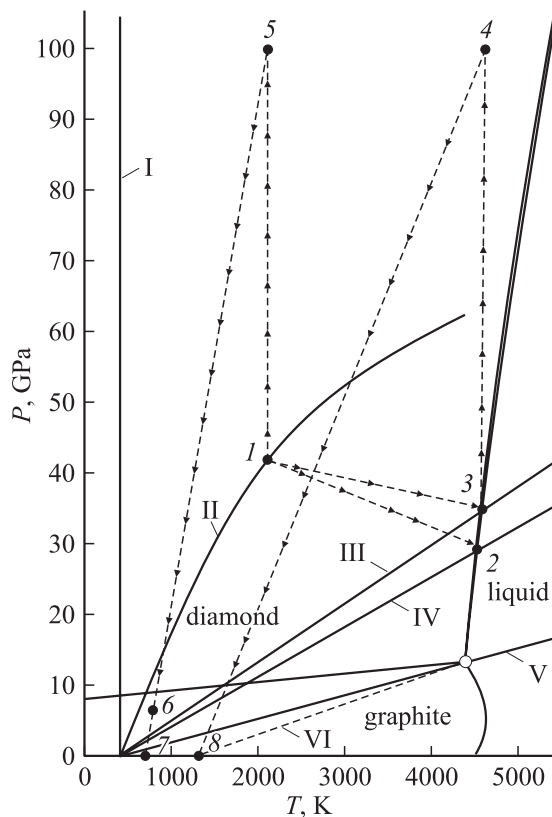


Рис. 3. Фазовая диаграмма углерода, ударные адиабаты и процессы ударного сжатия гранул УДА в свинце в условиях опыта рис. 2. Ударные адиабаты: I — монокристалла алмаза, $p_0 = 3.5 \text{ g/cm}^3$; II — свинца, $p_0 = 11.3 \text{ g/cm}^3$; III — УДА, $p_{00} = 2.0 \text{ g/cm}^3$; IV — УДА, $p_{00} = 1.8 \text{ g/cm}^3$; V — УДА, $p_{00} = 0.6 \text{ g/cm}^3$; VI — линия графитизации алмаза. Значения p, T : 1 — свинца в результате контактного нагружения плоской ударной волной от взрыва заряда ТГ40; 2 — УДА с $p_{00} = 1.8 \text{ g/cm}^3$ в свинце из точки 1; 3 — то же для УДА с $p_{00} = 2.0 \text{ g/cm}^3$; 4 — УДА в свинце после сжатия второй отраженной ударной волной; 5 — то же, но для свинца; 6 — свинца после разгрузки в воду из точки 5; 7 — то же после полной разгрузки; 8 — УДА после разгрузки из точки 4 и охлаждения расплавленным свинцом.

на рис. 3. В p, T -плоскости ударные адиабаты алмазных порошков и монокристалла алмаза в интервалах $p < 100 \text{ GPa}$ и $T < 5000 \text{ K}$ представляют собой веер прямых, наклон которых к температурной оси растет с увеличением плотности. Нагрев УДА плотностью 0.6 g/cm^3 очень большой (7200 К для давления 23 GPa [4]), поэтому УДА с такой большой пористостью нельзя сжать до беспористого состояния и трудно предотвратить его графитизацию.

Условия нагружения свинца плоской детонационной волной заряда плотностью 1.67 g/cm^3 : 42 GPa и 2100 К [9]. Эта ударная волна разгружается в гранулы УДА до давлений 35 GPa ($p_{00} = 2 \text{ g/cm}^3$) и 30 GPa ($p_{00} = 1.8 \text{ g/cm}^3$). При этом гранулы нагреваются до 4600 К и расплавляются.

Лобовое столкновение встречных ударных волн поднимает давление в свинце и гранулах до 100 GPa, практически не увеличивая температуру. При этом благодаря положительному наклону линии плавления алмаза расплавленный УДА попадает в область твердого алмаза и начинает кристаллизоваться, а выделяющаяся теплота кристаллизации поглощается более холодным свинцом. Охлаждение гранул свинцом продолжается в процессе разгрузки, которая проходит в два этапа: сначала свинец разгружается в воду ($20 \mu\text{s}$), а затем разгружается вода ($80 \mu\text{s}$).

По-видимому, начальная пористость УДА оптимальна для жидкофазного спекания, если давление беспористого состояния достигается при температуре плавления частиц УДА. Плавление УДА (как и любого УДП) имеет две особенности: плавление начинается с поверхности и протекает в интервале температур, в котором расплавленная масса частиц меняется от 0 до 100% [10]; температура плавления УДА на 20–30% ниже, чем у массивного алмаза (по аналогии с другими УДП [11]).

Плавление УДА под давлением и, в частности, в ударной волне пока не изучено.

Можно предположить, что в зависимости от фактических значений давления и начальной пористости у данной гранулы (вблизи их оптимальных значений) возможны два варианта спекания: частицы расплавляются не полностью, только их поверхностные слои (результатом жидкофазного спекания гранулы должен быть поликристалл с наноструктурой); весь объем УДА в грануле расплавляется полностью, в этом случае при кристаллизации под давлением должен быть получен монокристалл.

В обоих случаях для сохранения поликристаллов или монокристаллов (от графитизации и растрескивания) необходимо достаточное время охлаждения за счет теплообмена с окружающим гранулу металлом в процессе относительно медленной разгрузки.

После отработки технологий водородной очистки и гранулирования УДА нами проведены эксперименты по спеканию гранул УДА без использования ампул сохранения. Постановка опытов показана на рис. 2. Плотность гранул колебалась в пределах $1.8\text{--}2.7 \text{ g/cm}^3$, а их размер был в диапазоне $0\text{--}600 \mu\text{m}$. Гранулы (примерно 0.4 kg) смешивались с расплавленным свинцом, затем полученный блок сжимался в камере фирмы „АЛИТ“ двумя зарядами из ТГ40 массой 5 kg каждый.

После кислотной химочистки анализ полученной смеси спеченных гранул и синтезированного в этих же опытах УДА дал следующие результаты.

1) Неожиданно были обнаружены единичные прозрачные монокристаллы алмаза размером 0.6 mm в виде двойникованных октаэдров. В результате исследования состава кристалла в институте проблем материаловедения АН Украины было получено: углерод – 99.9%, кислород – 0.1%, титан – 0.01%. Других элементов обнаружено не было (в том числе отсутствовали Fe,

Ni, Mn, т. е. монокристаллы не являются каталитическим алмазом).

Впервые ударноволновым спеканием получен относительно крупный монокристалл алмаза. Следовательно, для небольшой части сжимаемых гранул УДА реализуются условия, оптимальные для синтеза и сохранения монокристаллов. Поскольку УДА не имеет тепловой неравновесности, т. е. весь сжатый объем гранул имеет одинаковую равновесную температуру, то, по-видимому, часть гранул в опытах полностью расплавлялась и затем относительно медленно охлаждалась окружающим расплавленным свинцом.

Ранее взрывом получали только высокодисперсные поликристаллы. Можно надеяться, что в будущем за счет нахождения оптимальной плотности гранул УДА, увеличения масштаба опыта и однородности сжатия и разгрузки можно будет получать алмаз ювелирного качества и размеров (2 mm и больше).

2) На опытном заводе ИПМ АН Украины из полученных в опытах поликристаллов выделены фракции $80/63$ и $125/80 \mu\text{m}$ и проведены стандартные испытания 50 зерен каждой фракции на прочность. Прочность на сжатие определялась прибором ДА-2М. Частицы оказались неравнопрочными, часть частиц имела разрушающую нагрузку 4.7 kg , что соответствует шлифпорошку алмаза марки АС80 [4] и указывает на возможность достижения высокого качества спекания гранул УДА.

Большой разброс прочности полученных поликристаллов объясняется тем, что и свойства гранул, и условия их сжатия были неоднородны.

3) С целью частичного отделения микрофракций поликристаллов от непрочных агрегатов УДА применялась ультразвуковая обработка водной суспензии такой смеси с последующим осаждением. Полученный в осадке порошок черного цвета (как и спеченные гранулы), его частицы царапают полированный монокристалл корунда и имеют четкие контуры [4]. Сравнение гранулометрического состава УДА и частиц в осадке, сделанное в одинаковых условиях с помощью японского анализатора фирмы „Seisin“, показало, что кривые распределения частиц по размерам заметно отличаются: осадок имеет значительно больше частиц в диапазоне $1\text{--}20 \mu\text{m}$ [4].

Таким образом, изложенные результаты предварительных опытов свидетельствуют о целесообразности продолжения исследований по ударноволновому безампульному спеканию УДА с целью разработки промышленной технологии производства алмазных монокристаллов высокого качества и алмазных поликристаллов с наноструктурой.

Список литературы

- [1] В.В. Даниленко, И.А. Петруша, Г.С. Олейник, Н.В. Даниленко. Сверхтвердые материалы 4, 53 (1988).
- [2] А.А. Бочечка. Сверхтвердые материалы 6, 37 (2002).

- [3] E.E. Lin, V.A. Medvedkin, S.A. Novikov. Compaction of ultradisperse diamonds by weak shock wave. Proc. of the EXPLOMET'95 Intern. Conf. (1995). P. 89.
- [4] В.В. Даниленко. Синтез и спекание алмазов взрывом. Энергоатомиздат, М. (2003).
- [5] В.В. Скороход. Свойства и применение дисперсных порошков. Сб. научных трудов. Наук. думка, Киев (1986). С. 91.
- [6] Л.И. Трусов, В.Н. Лоповок, В.Г. Грязнов, В.И. Новиков, Т.П. Гелейшвили. Свойства и применение дисперсных порошков. Сб. научных трудов. Наук. думка, Киев. С. 98.
- [7] А.А. Дерибас, П.А. Симонов, В.Н. Филимоненко, А.А. Штерцер. Физика горения и взрыва **36**, 6, 91 (2000).
- [8] Г.В. Беляков, В.Н. Родионов, В.П. Самосадный. Физика горения и взрыва **4**, 614 (1977).
- [9] Физика взрыва: В 2 т. / Под ред. Л.П. Орленко. Физматлит, М. (2002).
- [10] Р.С. Бэрри, Б.М. Смирнов. ЖЭТФ **117**, 3, 562 (2000).
- [11] И.Д. Морохов, Л.И. Трусов, С.П. Чижик. Ультрадисперсные металлические среды. Атомиздат, М. (1977). 264 с.