

ISSN 1561-8323 (Print)
ISSN 2524-2431 (Online)

УДК 621.762:536.75
<https://doi.org/10.29235/1561-8323-2023-67-4-331-339>

Поступило в редакцию 20.06.2023
Received 20.06.2023

Академик П. А. Витязь, В. Т. Сенють, А. М. Парницкий

*Объединенный институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси, Минск,
Республика Беларусь*

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПРЕВРАЩЕНИЯ В АЛМАЗ ТОНКОГО СЛОЯ ГРАФИТОПОДОБНОГО УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ ДЕТОНАЦИОННОГО НАНОАЛМАЗА

Аннотация. Рассмотрен процесс получения наноструктурных алмазных материалов за счет фазового превращения в алмаз тонких пленок на основе неалмазных форм углерода, сформированных на поверхности наноалмаза. Для синтеза наноструктурного алмазного поликристаллического сверхтвердого материала предложены различные варианты исходной шихты на основе наноалмаза с неалмазным углеродом на поверхности (поверхностно-графитизированный наноалмаз, поверхностно-графитизированный наноалмаз с добавкой очищенного наноалмаза, детонационная алмазосодержащая шихта с поверхностным слоем «аморфного» углерода, в т. ч. с добавкой очищенного наноалмаза). Выявлено влияние структуры тонкого неалмазного слоя на параметры перехода графита в алмаз. Для углеродной пленки с неупорядоченной структурой (так называемый аморфный углерод) давление перехода в алмаз составит порядка 10–15 ГПа, что существенно выше давления фазового превращения для тонких пленок графита в данном температурном диапазоне. Показано, что рост давления превращения тонкого слоя «аморфного» углерода вызван его более низкой поверхностной энергией по сравнению с поверхностной энергией графита. Установлено, что область превращения тонкой графитоподобной пленки толщиной порядка 1 нм, сформированной на поверхности наноалмаза размером 2–10 нм, в алмаз будет находиться ниже линии равновесия графит–алмаз в диапазоне температур 1000–2500 °С. Дополнительное введение очищенных частиц наноалмазов приводит к снижению давления превращения тонких слоев неалмазного углерода в алмазную структуру с 10–15 до 2–7 ГПа, что обусловлено влиянием поверхности каталитически активных алмазных наночастиц.

Ключевые слова: наноалмаз, неалмазные формы углерода, диаграмма состояния, фазовые превращения, химический потенциал, наноструктурный поликристаллический материал

Для цитирования. Витязь, П. А. Анализ процесса превращения в алмаз тонкого слоя графитоподобного углерода на поверхности детонационного наноалмаза / П. А. Витязь, В. Т. Сенють, А. М. Парницкий // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2023. – Т. 67, № 4. – С. 331–339. <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2023-67-4-331-339>

Academician Petr A. Vityaz, Vladimir T. Senyut, Aleksandr M. Parnitskiy

Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

ANALYSIS OF TRANSFORMATION OF A THIN GRAPHITE-LIKE CARBON LAYER ON THE DETONATION NANODIAMOND SURFACE INTO DIAMOND

Abstract. The article considers the process of obtaining nanostructured diamond materials due to phase transformation of thin films based on carbon non-diamond forms on the nanodiamond surface into diamond. For the synthesis of nanostructured diamond polycrystalline superhard material, various variants of the initial mixture based on nanodiamond with non-diamond carbon on the surface are proposed (surface-graphitized nanodiamond, surface-graphitized nanodiamond with addition of purified nanodiamond, detonation diamond-containing charge with a surface layer of “amorphous” carbon, including purified nanodiamond additives). The influence of the structure of a thin non-diamond layer on the parameters of graphite to diamond transition is revealed. For a carbon film with a disordered structure (the so-called “amorphous” carbon), the transition pressure to diamond will be about 10–15 GPa, which is significantly higher than the phase transformation pressure for thin graphite films in this temperature range. It is shown that the increase in the pressure of transformation of a thin layer of “amorphous” carbon is caused by its lower surface energy compared to the surface energy of graphite. It has been established that the region of transformation of a thin graphite-like film with a thickness of about 1 nm, formed on the 2–10 nm nanodiamond surface into diamond will be below the graphite-diamond equilibrium line in the temperature range of 1000–2500 °C. Additional introduction of purified nanodiamond particles leads to a decrease in the pressure of transformation of thin layers of non-diamond carbon into a diamond structure from 10–15 to 2–7 GPa, which is due to the effect of the surface of catalytically active diamond nanoparticles on the thermodynamic stimulus of phase transformation.

Keywords: nanodiamond, non-diamond forms of carbon, state diagram, phase transformations, chemical potential, nanostructured polycrystalline material

For citation. Vityaz P. A., Senyut V. T., Parnitskiy A. M. Analysis of transformation of a thin graphite-like carbon layer on the detonation nanodiamond surface into diamond. *Doklady Natsional'noi akademii nauk Belarusi = Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus*, 2023, vol. 67, no. 4, pp. 331–339 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8323-2023-67-4-331-339>

Введение. Синтез новых поликристаллических сверхтвердых материалов (ПСТМ) на основе наноалмаза с повышенными физико-механическими характеристиками является важной научно-технической и производственной задачей. В наноструктурных алмазных ПСТМ возможна реализация уникального комплекса механических характеристик, например, высоких твердости и трещиностойкости, недостижимых для материалов на основе крупнозернистых алмазных порошков [1]. Сегодня для создания наноструктурных алмазных ПСТМ на практике используются методы спекания нанопорошков алмаза и прямого превращения графита в алмаз, осуществляемые при сверхвысоких давлениях и температурах [2; 3]. Формирование наноалмазного материала с помощью указанных методов требует применения давлений порядка 10–20 ГПа, что препятствует реализации процесса получения данного класса ПСТМ в производственных условиях.

Применение активирующих спекание алмазного порошка добавок и катализаторов фазового превращения графита в алмаз существенно ухудшает физико-механические характеристики (твердость, термостойкость и др.) конечного продукта [4]. Поэтому сегодня актуален поиск новых научных подходов и технологических решений, позволяющих получать объемные наноструктурные ПСТМ на основе алмаза с высоким уровнем физико-механических характеристик при умеренных (4–8 ГПа) давлениях синтеза.

Анализ влияния размеров частиц углерода на параметры фазового превращения графит–алмаз. Известно, что для частиц графита и алмаза малых размеров линия равновесия на фазовой диаграмме углерода может располагаться существенно ниже, чем для соответствующих «массивных» фаз, так как в этом случае поверхностная энергия вносит значительный вклад в их полный термодинамический потенциал [5; 6]. Согласно [6], кривая перехода графит–алмаз для нанокристаллитов графита с отношением высоты к диаметру основания в пределах (2–5) : 1 смещается в область более низких давлений, вплоть до отсутствия внешнего давления. В соответствии с результатами теоретических и экспериментальных работ [7; 8], для размеров частиц, относящихся к нанодиапазону, алмаз является более стабильной формой углерода по сравнению с графитом. В [5] показано, что при близких значениях поверхностных энергий наночастиц графита и алмаза сферической формы положение кривой равновесия алмаз–графит также будет смещаться в область более низких давлений с расширением области стабильности алмаза.

Полученные теоретические результаты нашли подтверждение в экспериментальных исследованиях процессов алмазообразования при помощи нагрева нанографита (луковичного углерода) без применения давления [9]. Например, в процессе термобарической обработки фуллеренсодержащей шихты при давлении 2 ГПа и температуре свыше 1300 К в присутствии металлов-катализаторов синтезированы кристаллы алмаза размером 100–800 мкм [4].

Из анализа экспериментальных данных можно заключить, что в основном наноструктуры на основе неалмазных форм углерода могут быть использованы при синтезе отдельных алмазных кристаллитов (наноалмазных кластеров) или алмазных (алмазоподобных) тонких пленок [4; 6].

Для получения объемных наноалмазных поликристаллов при умеренных параметрах синтеза необходимо использовать наночастицы неалмазного (графитоподобного) углерода со «столбчатой» (цилиндрической) формой кристаллитов с преобладанием призматических (боковых) граней. При этом для повышения термодинамического стимула превращения в алмаз необходимо исключить их рекристаллизацию в процессе нагрева, что сложно реализовать на практике.

В тонких графитовых пленках и графитоподобных наноструктурах, таких как бислойные и многослойные графены [10] с малым соотношением высоты H к площади основания S в границе преобладают базисные грани с малой энергией, а доля боковых граней относительно невелика. Переход таких структур в алмаз будет сопровождаться значительным ростом поверхностной энергии, относительная величина которой в полной энергии увеличивается с уменьшением

размера наночастицы [5; 11]. Поэтому давление перехода в алмаз тонких пленок графита (многослойных нанографенов) будет значительно превышать равновесное, рассчитанное для крупнокристаллических графита и алмаза, что подтверждается практическими результатами исследований [1; 12].

Одним из перспективных путей некаталитического синтеза объемных наноструктурных ПСТМ на основе алмаза является термобарическая обработка алмазных нано- и микропорошков с тонким слоем неалмазного (графитоподобного) углерода на поверхности, при котором совмещаются процессы фазового превращения тонких поверхностных слоев неалмазного углерода в алмаз и спекания алмазных частиц [1; 4]. В этом случае поверхность алмазного кристаллита (подложки) будет оказывать влияние на процесс перехода тонкого слоя графита (графитоподобного углерода) в алмаз при более низких p, T -параметрах. Исходным материалом при создании подобного класса ПСТМ может быть наноалмаз (НА) детонационного синтеза с размером частиц 4–10 нм, обладающий повышенной поверхностной энергией [11].

Целью настоящей работы является термодинамический анализ процесса синтеза наноструктурного алмазного поликристаллического материала за счет превращения тонких углеродных слоев, сформированных на поверхности НА.

Формирование наноалмазов с пленкой неалмазного (графитоподобного) углерода на поверхности за счет поверхностной графитизации наноалмаза. Наиболее энергетически выгодной представляется схема синтеза, когда углеродный слой непосредственно сформирован на поверхности частицы наноалмаза [1; 13]. С одной стороны частицы НА – готовые центры кристаллизации при синтезе алмаза, с другой – выступают в роли катализатора фазового превращения графит–алмаз [4; 13].

С помощью ПЭМ высокого разрешения установлено [11], что частица НА представляет собой полиэдр в виде усеченного октаэдра или кубооктаэдра диаметром 2–5 нм (рис. 1, *a*). Методом функционала электронной плотности морфология кристаллита наноалмаза определена как усеченный октаэдр (рис. 1, *b*) [14]. При такой форме алмазных нанокристаллитов поверхностная графитизация начинается преимущественно с граней (111), обладающих наименьшей поверхностной энергией [15; 16].

Наноструктурный углеродный слой на частицах НА может быть получен за счет поверхностной графитизации НА в вакууме при давлении 10^{-3} мм рт. ст. и температуре 1200 К [13].

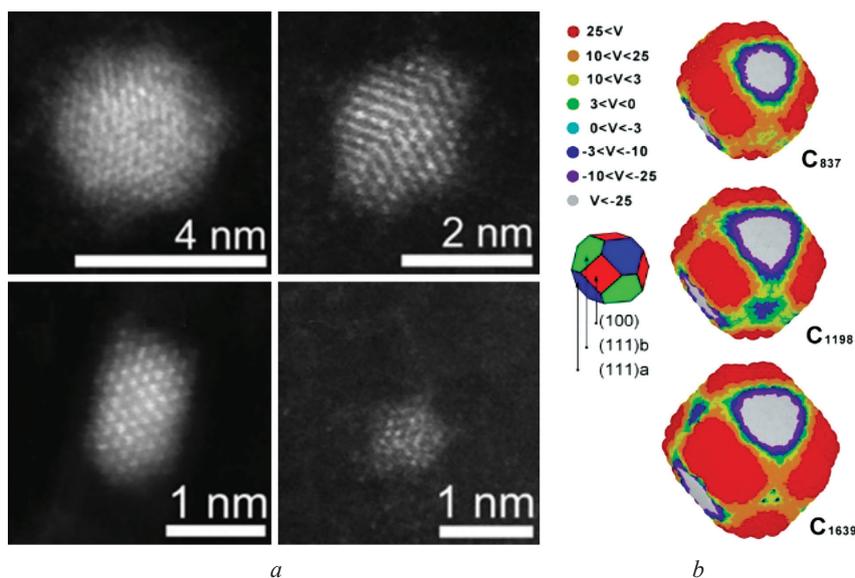


Рис. 1. Изображение индивидуальных частиц наноалмазов полиэдрической формы (*a*) и морфология наноалмазов, рассчитанная методом функционала электронной плотности (*b*)

Fig. 1. Image of individual particles of polyhedral nanodiamonds (*a*) and nanodiamond morphology calculated by the electron density functional method (*b*)

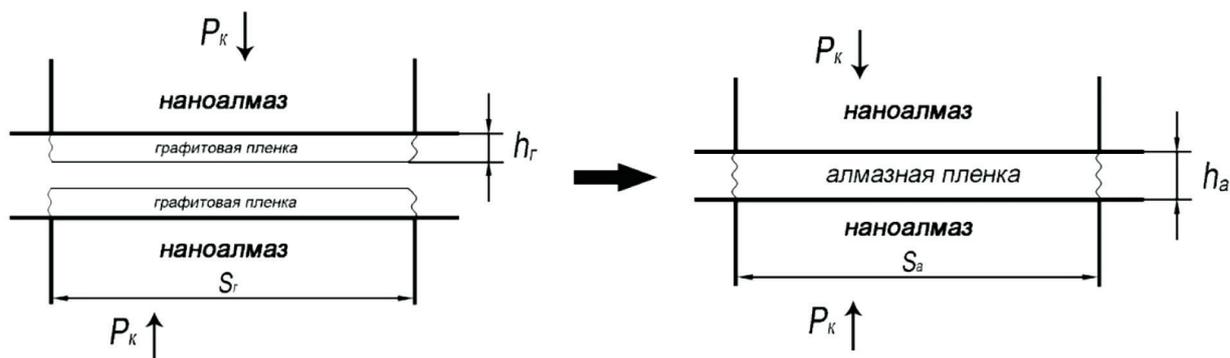


Рис. 2. Изменение поверхностной энергии при переходе графитовых пленок на алмазных поверхностях в алмаз

Fig. 2. Change in surface energy during the transition of graphite films on diamond surfaces to diamond

Термодинамический анализ процесса фазового превращения в алмаз тонкого слоя неалмазного (графитоподобного) углерода на поверхности НА. Ниже рассмотрим процессы фазового превращения тонкого углеродного слоя (пленки) на поверхности наноалмаза в алмазную структуру для следующих случаев:

- 1 – НА с графитоподобной пленкой на поверхности (поверхностно-графитизированный НА);
- 2 – поверхностно-графитизированный НА с добавкой очищенных НА;
- 3 – детонационная алмазосодержащая шихта (НА с тонким слоем неупорядоченного «аморфного» углерода на поверхности) [11];
- 4 – детонационная алмазосодержащая шихта с добавкой очищенных НА.

1. При использовании поверхностно-графитизированного НА тонкий слой (пленка) графита (графитоподобного углерода) когерентно связан 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 на поверхности наноалмазной частицы образована графитовыми кристаллитами цилиндрической формы площадью S и высотой h . На рис. 2 схематически показано образование алмазной пленки при трансформации графитового слоя на поверхностях НА в алмазную структуру.

При сжатии происходит сближение слоев графита, их трансформация по механизму гофрировки с образованием алмазных связей [15]. Площади оснований графита и образующегося алмаза при мартенситном механизме перехода будут одинаковы и равны S . Исходная поверхностная энергия для границ раздела «алмаз–графит» определяется в соответствии с [5; 13] и будет равна $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha\text{пов}} + \sigma_{\beta\text{пов}} - 2\sigma_{\beta\text{пов}}$, где $\sigma_{\alpha\text{пов}}$ и $\sigma_{\beta\text{пов}}$ – поверхностные энергии оснований частиц алмаза и графита. При этом исходная межфазная энергия между контактирующими пленками графита при условии когерентности контакта будет равна нулю: $\sigma_{\beta\text{пов}} + \sigma_{\beta\text{пов}} - 2\sigma_{\beta\text{пов}}$.

Тогда изменение химического потенциала (в пересчете на моль) при переходе графитового слоя в алмазную структуру можно определить 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 m – масса слоя; μ_{α} и μ_{β} – химические потенциалы алмаза и графита; $\sigma_{\alpha\text{пов}}$ и $\sigma_{\beta\text{пов}}$ – поверхностная энергия оснований кристаллитов алмаза и графита; $\sigma_{\alpha\text{бок}}$ и $\sigma_{\beta\text{бок}}$ – поверхностная энергия боковых поверхностей кристаллитов алмаза и графита; S – площадь межфазного контакта; h_{α} и h_{β} – толщина (высота) слоев образующегося алмаза и исходного графита.

При переходе слоя графита в алмаз на поверхности НА граница между фазами исчезает, и межфазная энергия поверхности после превращения становится равной нулю.

Величина $\sigma_{\beta\text{пов}} - \sigma_{\alpha\text{пов}}$ будет значительно меньше нуля, так как $\sigma_{\alpha\text{пов}}$ всегда больше $\sigma_{\beta\text{пов}}$, а изменение энергии боковой поверхности при фазовом переходе будет либо меньше нуля (равно нулю при $h_{\alpha}\sigma_{\alpha\text{бок}} = h_{\beta}\sigma_{\beta\text{бок}}$), либо незначительно больше нуля из-за близости значений $\sigma_{\alpha\text{бок}}$

и $\sigma_{\beta \text{бок}}$. В этом случае фазовый переход графит–алмаз будет происходить ниже линии равновесия «массивных» алмаза и графита.

2. Поверхность наноалмаза характеризуется высокой каталитической активностью [4; 11; 13], поэтому использование добавки НА после очистки от неалмазных форм углерода будет стимулировать процесс перехода пленки графитоподобного углерода (графита) в алмазную структуру.

Со стороны алмаза с графитизированной поверхностью исходные значения поверхностной энергии границы раздела алмаз–графит находим из выражения $\sigma_{\alpha\beta} = \sigma_{\alpha \text{пов}} + \sigma_{\beta \text{пов}} - 2\sigma_{\beta \text{пов}}$.

При когерентном взаимодействии поверхности очищенного НА 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 этом случае фазовый переход графит–алмаз будет происходить ниже линии равновесия «массивных» графита и алмаза на фазовой диаграмме углерода.

При неполном сращивании образующейся алмазной пленки с поверхностью НА остается граница, межфазная энергия которой не равна нулю. Тогда разность химических потенциалов алмаза и графита в случае наибольшей межфазной энергии (при отсутствии когерентности на границе раздела) будет равна

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

или

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

При сохранении межфазной границы образующейся алмазной пленки параметры ее образования будут выше, чем при когерентном срастании пленок, но ниже линии равновесия «массивных» алмаза и графита. Схема перехода графитовой пленки в алмазную при добавлении очищенного НА показана на рис. 3.

3. При переходе углеродной пленки с аморфной структурой на поверхности частиц детонационной алмазосодержащей шихты в алмаз энергия взаимодействия аморфного слоя с алмазной поверхностью будет меньше, чем для графитовой (графитоподобной) пленки.

В предельном случае при отсутствии взаимодействия аморфного слоя с алмазной поверхностью изменение химического потенциала при фазовом переходе составит

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

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.

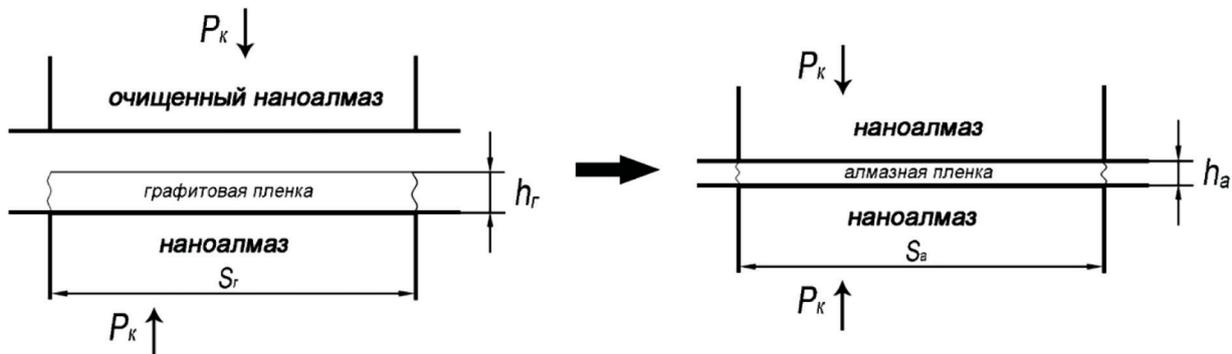


Рис. 3. Изменение поверхностной энергии при переходе графитовой пленки в алмаз при добавлении очищенного наноалмаза

Fig. 3. Change in the surface energy during the transition of a graphite film to diamond with the addition of purified nanodiamond

Значения поверхностной энергии аморфного углерода $\sigma_{\beta \text{ пов.аморф}} \ll \sigma_{\beta \text{ пов.графит}}$, поэтому $2S(\sigma_{\alpha \text{ пов}} - \sigma_{\beta \text{ пов.аморф}}) > 0$ и $(\sqrt{\pi S} 2h_{\alpha} \sigma_{\alpha \text{ бок}} - \sqrt{\pi S} 2h_{\beta} \sigma_{\beta \text{ бок.аморф}}) > 0$, следовательно, превращение аморфной пленки в алмаз будет выше линии равновесия и существенно выше параметров перехода для упорядоченного графитового слоя.

4. Для детонационной алмазосодержащей шихты с добавкой очищенных от неалмазных форм углерода наноалмазов параметры превращения слоя аморфного углерода в алмаз в соответствии с (2)–(4) будут ниже по сравнению с предыдущим случаем, но выше линии равновесия «массивного» графита и алмаза. На практике при добавлении к детонационной алмазосодержащей шихте очищенных НА, обладающих каталитической активностью, параметры формирования алмазной структуры могут существенно снижаться по сравнению с исходной алмазосодержащей шихтой [13].

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

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

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

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

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

Для нахождения равновесного давления превращения принимаем

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

В соответствии с преобразованиями Лежандра химический потенциал системы можно представить как

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

где G – энергии Гиббса; H – энтальпия при постоянных S , P , T , N (S – энтропия, P – давление, T – температура, N_k – количество частиц k -го сорта в системе).

При вычислении энергии Гиббса при различных p, T -параметрах для каждого рассматриваемого случая использовали значения $\Delta \mu$ из (1)–(4). Изменение химических потенциалов $\Delta \mu$ находили для стандартных условий, при которых разность объемных химических потенциалов алмаза и графита равна изменению стандартной энтальпии при фазовом переходе.

Для оценки термодинамических параметров фазового превращения слоев неалмазного углерода в алмаз использовали значения термодинамических и структурных параметров графита и алмаза, приведенные в [11; 15; 16].

В таблице даны параметры структуры и поверхностной энергии НА и пленок неалмазного углерода с графитоподобной и аморфной структурой.

Расчеты давлений фазового перехода тонкопленочных структур графита в алмаз проводили для диапазона температур 1000–2500 °С. Были рассчитаны положения линий равновесия (заштрихованные области на p, T -диаграмме) для различных значений параметров структуры тонких пленок неалмазного (графитоподобного) углерода.

На рис. 4 на основе проведенного термодинамического анализа показаны области перехода тонких пленок неалмазных форм углерода на поверхности НА в алмаз при формировании наноалмазного поликристаллического материала из различных исходных компонентов. Значками на диаграмме обозначены точки, полученные опытным путем [12; 13].

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

Параметр	Значение
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, $\sigma_{\beta \text{ пов}}$, 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

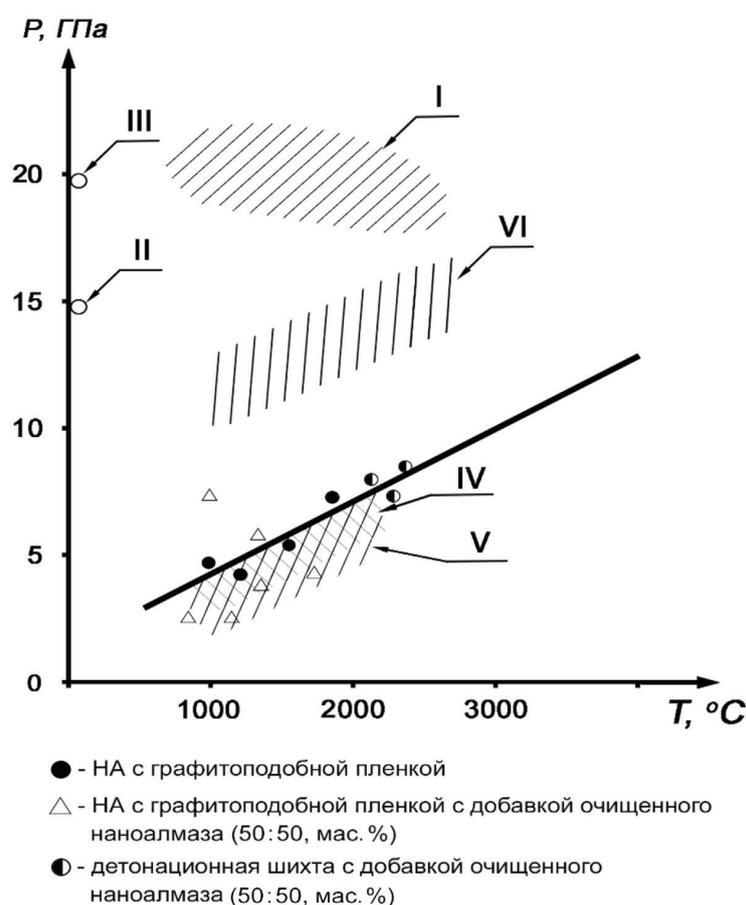


Рис. 4. Области перехода различных форм неалмазного углерода в алмаз: I – область прямого фазового превращения крупнокристаллического графита в алмаз [3]; II, III – области перехода графеновых наноластин и микрокристаллитов графита в алмаз [12]; IV – область перехода в алмаз тонкого слоя графита на поверхности графитизированного наноалмаза; V – область перехода тонкого слоя графита на поверхности графитизированного наноалмаза с добавкой очищенного наноалмаза; VI – область перехода в алмаз тонкого слоя «аморфного» неалмазного углерода на поверхности частиц детонационной алмазосодержащей шихты

Fig. 4. Regions of transition of various forms of non-diamond carbon into diamond: I – region of direct phase transformation of coarse-grained graphite into diamond [3]; II, III – regions of transition of graphene nanoplates and graphite microcrystallites into diamond [12]; IV – region of transition of a thin layer of graphite on the surface of graphitized nanodiamond into diamond; V – region of transition of a thin layer of graphite on the surface of graphitized nanodiamond with the addition of purified nanodiamond into diamond; VI – region of transition of a thin layer of «amorphous» non-diamond carbon on the surface of particles of a detonation diamond-containing mixture into diamond

Заключение. На основании проведенного термодинамического анализа рассмотрены особенности превращения в алмаз в условиях высоких давлений и температур тонких слоев графитоподобного углерода на поверхности детонационного наноалмаза. Показано, что фазовый переход в алмазную структуру в этом случае будет происходить при более низких параметрах синтеза по сравнению с крупнокристаллическим «массивным» графитом и тонкими пленками графитоподобного углерода, не связанными с алмазной поверхностью.

Сделан вывод, что наиболее перспективным исходным материалом при синтезе наноструктурных алмазных ПСТМ являются НА с тонким нанометровым слоем графитоподобного углерода, когерентно связанного с поверхностью НА. Использование детонационной алмазосодержащей шихты на основе НА с тонким слоем «аморфного» углерода на поверхности приводит к повышению параметров фазового превращения в алмаз вследствие более низкой поверхностной энергии углерода с «аморфной» структурой.

Дополнительное введение в реакцию шихту очищенных частиц НА способствует снижению давления перехода неалмазного (как графитоподобного, так и неупорядоченного «аморфного») углерода в алмазную структуру, что обусловлено влиянием каталитически активной поверхности НА на термодинамический стимул превращения.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ (проект № T23КИТГ-001).

Acknowledgments. The work was carried out with the financial support of the BRFFR (project No. T23KITG-001).

Список использованных источников

1. Синтез и спекание сверхтвердых материалов для производства инструмента / Н. П. Беженар [и др.]; под ред. П. А. Витязя, В. З. Туркевича. – Минск, 2021. – 337 с.
2. Даниленко, В. В. Синтез и спекание алмаза взрывом / В. В. Даниленко. – М., 2003. – 272 с.
3. Microstructure features of polycrystalline diamond synthesized directly from graphite under static high pressure / H. Sumiya [et al.] // *J. of Mater. Sci.* – 2004. – Vol. 39, N 2. – P. 445–450. <https://doi.org/10.1023/b:jmsc.0000011496.15996.44>
4. Витязь, П. А. Синтез и применение сверхтвердых материалов / П. А. Витязь, В. Д. Грицук, В. Т. Сеньют. – Минск, 2005. – 359 с.
5. Кристаллизация алмаза / Д. В. Федосеев [и др.]. – М., 1984. – 136 с.
6. Чайковский, Э. Ф. Фазовая диаграмма углерода и возможность получения алмаза при низких давлениях / Э. Ф. Чайковский, Г. Х. Розенберг // Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 279, № 6. – С. 1372–1375.
7. Gamarnik, M. Y. Energetical preference of diamond nanoparticles / M. Y. Gamarnik // *Phys. Rev. B.* – 1996. – Vol. 54, N 3. – P. 2150–2156. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.2150>
8. Diamond synthesis in aluminum matrix in molten alkali-halide at ambient pressure / L. A. Yolshina [et al.] // *Diamond and Relat. Mat.* – 2015. – Vol. 55. – P. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.02.005>
9. Transformations of carbon onions to diamond by low-temperature heat treatment in air / S. Tomita [et al.] // *Diamond and Relat. Mat.* – 2000. – Vol. 9, N 3–6. – P. 856–860. [https://doi.org/10.1016/s0925-9635\(99\)00217-4](https://doi.org/10.1016/s0925-9635(99)00217-4)
10. Синтез многослойного графена методом газозафазного осаждения на меди / И. А. Костогруд [и др.] // *Современные проблемы науки и образования.* – 2013. – № 5 [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=10279>. – Дата доступа: 16.06.2023.
11. Долматов, В. Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение / В. Ю. Долматов. – СПб., 2011. – 536 с.
12. High pressure transformation of graphene nanoplates: A Raman study / Sh. Lu [et al.] // *Chem. Phys. Lett.* – 2013. – Vol. 585. – P. 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.08.085>
13. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение / П. А. Витязь [и др.]; под общ. ред. П. А. Витязя. – Минск, 2013. – 381 с.
14. Barnard, A. S. Crystallinity and surface electrostatics of diamond nanocrystals / A. S. Barnard, M. Sternberg // *J. Mater. Chem.* – 2007. – Vol. 17, N 45. – P. 4811–4819. <https://doi.org/10.1039/b710189a>
15. Физические свойства алмаза: справ. / Н. В. Новиков [и др.]; под ред. Н. В. Новикова. – Киев, 1987. – 188 с.
16. Ножкина, А. В. Физико-химические процессы на межфазной поверхности алмаза с обрабатываемым материалом / А. В. Ножкина, В. И. Костиков, В. Б. Дудаков // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент-техника, технология его изготовления и применения.* – Киев, 2012. – Вып. 15. – С. 351–358.

References

1. Bezhenar N. R. [et al.], Vityaz P. A., Turkhevich V. Z., eds. *Synthesis and sintering of superhard materials for tool making.* Minsk, 2021. 337 p. (in Russian).
2. Danilenko V. V. *Synthesis and sintering of diamonds by explosion.* Moscow, 2003. 272 p. (in Russian).

3. 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, no. 2, pp. 445–450. <https://doi.org/10.1023/b:jmsc.0000011496.15996.44>
4. Vityaz P. A., Gritsuk V. D., Senyut V. T. *Synthesis and Applications of Superhard Materials*. Minsk, 2005. 359 p. (in Russian).
5. Fedoseev D. V., Deryagin B. V., Varshavskaya J. G., Semenova-Tyan-Shchanskaya A. S. *Diamond crystallization*. Moscow, 1984. 136 p. (in Russian).
6. Tchaikovsky E. F., Rosenberg G. H. Phase diagram of carbon and the possibility of obtaining diamond at low pressures. *Doklady AN SSSR*, 1984, vol. 279, no. 6, pp. 1372–1375 (in Russian).
7. Gamarnik M. Y. Energetical preference of diamond nanoparticles. *Physical Review B*, 1996, vol. 54, no. 3, pp. 2150–2156. <https://doi.org/10.1103/physrevb.54.2150>
8. Yolshina L. A., Muradymov R. V., Vovkotrub E. G., Smirnov S. V. Diamond synthesis in aluminum matrix in molten alkali-halide at ambient pressure. *Diamond and Related Materials*, 2015, vol. 55, pp. 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2015.02.005>
9. Tomita S., Fujii M., Hayashi S., Yamamoto K. Transformations of carbon onions to diamond by low-temperature heat treatment in air. *Diamond and Related Materials*, 2000, vol. 9, no. 3–6, pp. 856–860. [https://doi.org/10.1016/s0925-9635\(99\)00217-4](https://doi.org/10.1016/s0925-9635(99)00217-4)
10. Kostogrud I. A., Zamchiy A. O., Baranov E. A., Kalyuzhnyy N. A., Zmovzh D. V. Synthesis of few-layer graphene by chemical vapor deposition on copper foil. *Sovremennye problemy nauki i obrazovaniya = Modern problems of science and education*, 2013, no. 5. Available at: <https://science-education.ru/ru/article/view?id=10279> (access 16 June 2023) (in Russian).
11. Dolmatov V. Yu. *Detonation of nanodiamonds. Preparation, properties, application*. Saint Peterburg, 2011. 536 p. (in Russian).
12. Lu Sh., Yao M., Yang X., Li Q., Xiao J., Yao Z., Jiang L., Liu R., Liu B., Chen S., Cui T., Liu B. High pressure transformation of graphene nanoplates: A Raman study. *Chemical Physics Letters*, 2013, vol. 585, pp. 101–106. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.08.085>
13. Vityaz P. A., ed. *Nanodiamonds of detonation synthesis: preparation and use*. Minsk, 2013. 381 p. (in Russian).
14. Barnard A. S., Sternberg M. Crystallinity and surface electrostatics of diamond nanocrystals. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, vol. 17, no. 45, pp. 4811–4819. <https://doi.org/10.1039/b710189a>
15. Novikov N. V., ed. *Physical properties of diamond. Handbook*. Kiev, 1987. 188 p. (in Russian).
16. Nozhkina A. V., Kostikov V. I., Dudakov V. B. Physical and chemical processes on the interphase surface of diamond with machined material. *Porodorazrushayushchii i metallobrabatuyayushchii instrument-tekhnika, tekhnologiya ego izgotovleniya i primeneniya* [Porous cutting and metalworking tools: technology, manufacturing and application]. Kiev, 2012, iss. 15, pp. 351–358 (in Russian).

Информация об авторах

Витязь Петр Александрович – академик, д-р техн. наук, профессор, гл. науч. сотрудник. Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси (ул. Академическая, 12, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vityaz@presidium.bas-net.by. ORCID: 0000-0001-9950-2120.

Сенютъ Владимир Тадеушевич – канд. техн. наук, доцент, вед. науч. сотрудник. Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси (ул. Академическая, 12, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vsenyut@tut.by. ORCID: 0000-0002-1595-8516.

Парницкий Александр Михайлович – канд. техн. наук, доцент, ст. науч. сотрудник. Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси (ул. Академическая, 12, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: europacorp@tut.by. ORCID: 0009-0001-2162-2488.

Information about the authors

Vityaz Petr A. – Academician, D. Sc. (Engineering), Professor. Chief Researcher. Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (12, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vityaz@presidium.bas-net.by. ORCID: 0000-0001-9950-2120.

Senyut Vladimir T. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Leading Researcher. Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (12, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vsenyut@tut.by. ORCID: 0000-0002-1595-8516.

Parnitskiy Alexander M. – Ph. D. (Engineering), Associate Professor, Senior Researcher. Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus (12, Akademicheskaya Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: europacorp@tut.by. ORCID: 0009-0001-2162-2488.