ФИЗИКА И ХИМИЯ СТЕКЛА **2024, том 50, № 2, с. 115–134**

УДК 546–123, 548.4, 548.526

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ГРАФИТИЗАЦИЯ АЛМАЗА ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ НА ВОЗДУХЕ И В ВАКУУМЕ

© 2024 г. Шевченко В. Я.[1], Перевислов С. Н.[1], Ножкина А. В.[2], Орыщенко А. С.[1], Арлашкин И. Е.[1]

[1]НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей»
191015, Россия, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., 49
[2]АО «ВНИИАЛМАЗ»
107996, Россия, Москва, ул. Гиляровского, 65
e-mail: shevchenko@isc.nw.ru

Поступила в редакцию 14.02.2024
После доработки 15.04.2024
Принята к публикации 16.04.2024

В работе изучены морфологические и структурные изменения, происходящие при графитизации синтетического алмазного порошка (с высоким огранением граней) и микропорошка, при термообработке на воздухе при температуре до 1000°С и в вакууме при температуре до 1600°С. Наиболее развитыми гранями исходных кристаллов алмаза являются октаэдрические {111} и кубические {100} грани. Установлено, что графитизация начинается с вершин и ребер кристаллов. Грани {111} более подвержены графитизации, чем грани {100}. Морфологический анализ графитированного алмаза АС160 на воздухе помог изучить кинетику графитизации: рост дентритных графитовых кристаллов и образования «ямок графитизации» на поверхности граней алмаза. Впервые показано, что на разных гранях алмаза формируется графит разной формы с разной скоростью, так на гранях {111} формируется и растет графит в виде треугольников, а на гранях {100} — в виде квадратов. При высокой температуре наблюдается объемная графитизация алмазных частиц, сопровождаемая их разрушением, в основном по ступеням роста.

Ключевые слова: алмаз, ограненные частицы, графитизация, «ямки графитизации», окисление алмаза, термический анализ, микроструктура алмазных частиц.

DOI: 10.31857/S0132665124020017, **EDN:** QZKHTR

ВВЕДЕНИЕ

Алмаз является самым твердым веществом из существующих, он широко используется в качестве добавки или основы керамических композитов для получения максимальных механических и термических свойств [1–3] благодаря своим выдающимся свойствам, таким как высокая твердость и теплопроводность, высокие модуль упругости и скорость звука, превосходная износостойкость и эрозионная стойкость. Однако недостатком монокристаллического алмаза является то, что на воздухе и в окислительной среде он горит при температуре выше 600°С.

В нормальных условиях алмаз является метастабильной формой кристаллического углерода, и графитизация алмаза является неизбежным процессом при

нагревании алмазных частиц или работе алмазосодержащих композитов при высокой температуре [4–6].

Термодинамический анализ показывает, что прямой переход алмаза в графит при термообработке в вакууме должен происходить при температуре выше 4000°C [7]. На практике графитизация алмаза происходит при более низкой температуре из-за взаимодействия поверхностных атомов с молекулами кислорода в вакуумной печи [8].

Проведены многочисленные исследования графитизации алмаза при нагреве в условиях вакуума или инертного газа [9–28]. Теоретические [29, 30] и экспериментальные [24, 31] данные свидетельствуют о том, что отрыв атомов углерода при окислении частиц алмаза приводит к перестройке sp^3-гибридизованных атомов алмаза в sp^2-гибридизированные атомы углерода, это является первичным механизмом графитизации. Кислород адсорбируется на внешней поверхности частиц алмаза с последующим развитием ямок травления при температуре выше 600°C. Процесс графитизации алмаза сопровождается объемным расширением, которое может вызывать накопление напряжений на границе раздела алмаз/матрица [32]. При нагреве в вакууме в интервале температур 1500–1800°C образуется неравномерный, механически и химически стойкий графитовый слой на поверхности кристаллов алмаза октаэдрической формы. По данным рентгенофазового анализа, при температуре выше 1900°C алмаз полностью переходит в графит [9].

Авторы [12] считают, что при переходе алмаза в графит наблюдается двухстадийный механизм графитизации, при котором атомы углерода, отрываясь от поверхности алмаза, образуют неупорядоченные агрегаты, которые затем превращаются в микрокристаллы графита. Это приводит к направленному росту эпитаксиального графита (002) на гранях {111} алмаза [23]. Графит состоит из многочисленных кристаллических чешуек с гранями {001}, параллельно ориентированным граням {111} алмаза [33].

В работе [33] при помощи построения молекулярно-динамической модели изучена графитизация алмаза при нагревании. Показано, что грани {111} алмаза легче графитизируются, чем другие кристаллографические грани. Условия, необходимые для формирования монослоя графита на поверхности алмаза (111), исследованы с использованием расчетов теории функционала плотности при периодических граничных параметрах.

В работе [34] описано образование выступающих треугольников («фигур графитизации») на гранях {111} алмаза после термообработки в вакууме при температуре 1800°C. При повышении температуры размер и количество таких фигур увеличиваются до тех пор, пока они не покроют всю поверхность. Установлено, что графитизация начинается в определенных точках на поверхности алмазной частицы, а затем распространяется в объем кристалла.

Скорость графитизации различных граней алмаза изучена в [35]. Установлено, что грань (110) графитизируется быстрее, чем (111), в то время как графитизация грани (100) — наиболее медленная. По данным [12], для крупных природных кристаллов алмаза энергии активации процесса графитизации граней {111} и {110} составляют 8,82±0,63 и 6,07±0,42 кДж/г, в то время как для ультрадисперсного алмаза с размером частиц ~5 нм энергия активации поверхностной графитизации составляет 2,58±0,14 кДж/г [17].

Поскольку удельный объем графита в 1,55 раза больше, чем алмаза, частица графита в объеме алмаза испытывает объемное сжатие давлением примерно

10 ГПа, от окружающего алмазного материала. Это давление соответствует области стабильности алмаза на фазовой диаграмме [7], поэтому графитизация никогда не наблюдается в объеме идеального кристалла алмаза. При наличии в алмазе макроскопических включений (графитовых или металлических) наблюдается активная графитизация.

Графитизация алмаза протекает через промежуточную стадию каталитической (с участием кислорода) графитизации поверхности [36]. При термообработке в вакууме при температурах выше 800°С скорость графитизации превышает скорость горения, при этом тонкий графитизированный слой образуется в результате поверхностной химической реакции с участием молекул монооксида и диоксида углерода [37]. При температурах выше 1600°С характер графитизации изменяется: она становится неоднородной, анизотропной, распространяется в объем алмазного кристалла.

Несмотря на большое количество публикаций, посвященных исследованию окисления и графитизации алмаза при термообработке в вакууме или инертном газе (одной из последних является [38]), остается неясным механизм графитизации алмазных частиц при термообработке в вакууме и на воздухе, что является важным для оценки термостойкости керамических материалов на основе алмазных частиц. Целью работы является исследование графитизации алмазных частиц разных размеров при термообработке до высоких температур в вакууме и на воздухе.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение высокотемпературного окисления и поверхностной графитизации в защитной и воздушной средах проводили на алмазных синтетических порошках высокой чистоты (99,9%, марки АС160), размером 215–250 мкм (большинство частиц имеют форму кубооктаэдра и усеченного октаэдра с хорошо развитыми гранями {100} и {111}), и алмазных синтетических микропорошках (⩾98,5%, марки АСМ), размером 20–28 мкм, разными методами.

Методы рентгенофазовой и микроструктурной оценки

Микроструктуру материалов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа (SEM) Tescan Vega 3 SBH. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре (XRD) Rigaku Smartlab 3 с Cu$K\alpha$-излучением (λ = 1,5418 Å, E = 8,06 кэВ) и Ni-фильтром с размером шага 0,05° (2θ), временем выдержки 5 с в диапазоне 2θ = 10–80°. Записанные дифрактограммы анализировали с помощью программы Crystallographica Search-Match. Спектроскопию комбинационного рассеяния исследовали с помощью рамановского спектрометра Renishaw 1000 с ионным He–Ne лазером с длиной волны 633 нм (красный, E = 1,96 эВ).

Для экспериментального изучения процессов высокотемпературного окисления и графитизации алмазных порошков проводили комплексный термический анализ, включающий термогравиметрию (TG) и дифференциально-сканирующую калориметрию (DSC), на установке STA 429 CD фирмы NETZSCH. Продукты разложения анализировали с помощью соединенного с печью квадрупольного масс-спектрометра QMS403 C фирмы NETZSCH.

Исследуемые образцы в виде дисков размером Ø5 мм, h = 1 мм, с пористостью 45 об.%, помещали в открытый платиновый тигель. Образцы, испытываемые в защитной среде, нагревали со скоростью 20°С/мин в динамической атмосфере Ar (поток Ar — 50 см^3/мин), в интервале температур 30–1500°С с выдержкой

при конечной температуре 1 ч. Напуск Ar производили после откачки воздуха печи до $1 \cdot 10^{-4}$ мБар. Образцы, испытываемые на воздухе, нагревали со скоростью 20°С/мин в интервале температур 30–1500°С без выдержки.

Энергию активации окисления алмазных порошков в защитной газовой среде и на воздухе рассчитывали, исходя из отношения скорости нагрева к максимальной температуре пика DSC [32] по формуле:

$$E = -RT \cdot \ln\left(\frac{\mathrm{V}}{T^2}\right), \quad (1)$$

где V — скорость нагрева; T — максимальная температура пика на термограмме DSC при процессе окисления алмазных частиц; E — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная.

Подготовка и термообработка порошков

Примеси металлов и углерода на поверхности алмазных частиц удаляли кипячением порошков в смеси концентрированных кислот HNO_3 и H_2SO_4 в соотношении 1 : 3 при температуре 200°С в течение 2 ч с последующей сушкой в вакууме. Затем порошки промывали в кипящей дистиллированной воде и сушили в вакуумном шкафу при температуре 110°С.

Чтобы понять и оценить формирование и развитие графитизации и микроструктуры, частицы алмаза термообрабатывали: в вакууме при температуре 800, 1100, 1500 и 1600°С с выдержкой 1 ч (скорость нагрева — 10°С/мин, охлаждения до комнатной температуры — 5°С/мин); на воздухе в интервале температур 600–1000°С с шагом 100°С, выдержка при каждой температуре — 1 ч (скорость нагрева 10°С/мин, охлаждения до комнатной температуры — 5°С/мин). Термообработанные частицы алмаза исследовали микроструктурным и рентгенофазовым методами анализа.

АНАЛИЗ ИСХОДНЫХ АЛМАЗНЫХ ЧАСТИЦ

Характеристика исходных алмазных порошков

Микрофотографии алмазного микропорошка марки АСМ и алмазного порошка марки АС160, полученные на SEM в обратно-рассеянных *электронах* (*BSE*), представлены на рис. 1. Частицы АСМ имеют осколочную форму (рис. 1а), в то время как АС160 имеют четкие грани (рис. 1б), представлены в виде частиц кубооктаэдра (рис. 2а) и усеченного октаэдра (рис. 2б). Наиболее развитыми гранями алмазов АС160 являются октаэдрические {111} и кубические {100} (рис. 2). На исходных (неграфитизированных) частицах алмаза присутствуют поверхностные дефекты (рис. 3): ямки травления металла, сколы (рис. 3а) и ступеньки роста кристалла (рис. 3б). Причем большинство дефектов (ямок травления и сколов) образуется на гранях {111} алмаза. Зарождение и рост кристалла алмаза происходит с менее дефектной грани (100), ступенчато, по направлению к центру кристалла, параллельно каждой грани (100). Такой механизм роста кристаллов алмаза связан с разной скоростью роста: быстрой (грани {100}) и медленной (грани {111}), что в дальнейшем будет определять разную скорость графитизации граней алмаза.

Дифракционные пики рентгенофазового анализа алмазных порошков представлены на рис. 4. Два острых хорошо кристаллизованных пика высокой интенсивности соответствуют значениям $2\theta = 43{,}92°$ (грань (111) алмаза) и 75,30° (грань (220) алмаза) для частиц алмаза АС160 (рис. 4а). Более широкие пики малой

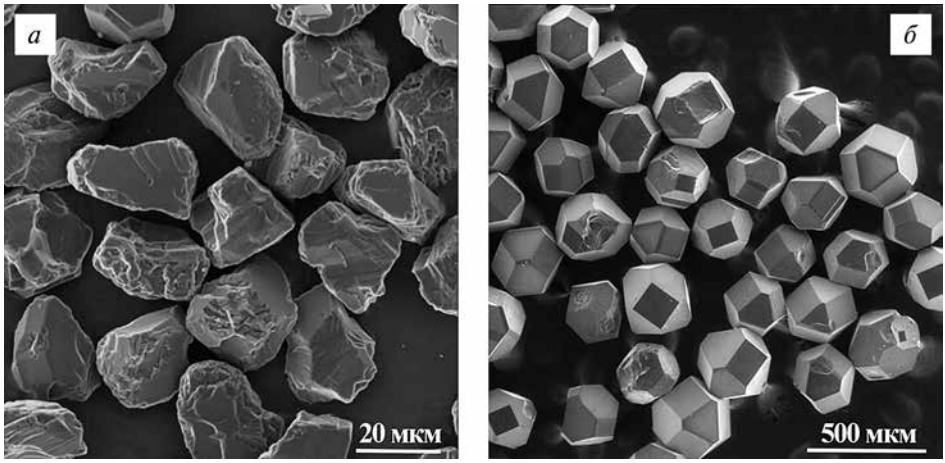

Рис. 1. Микрофотографии SEM исходных частиц микропорошка АСМ (а) и порошка АС160 (б).

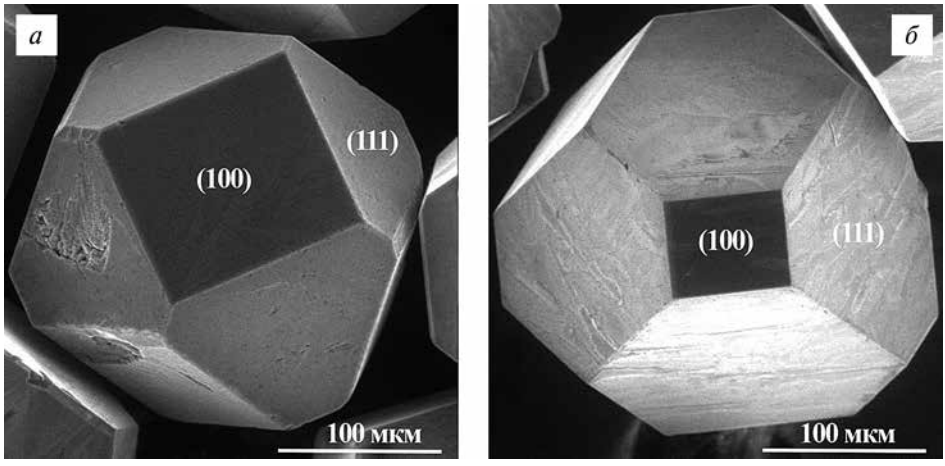

Рис. 2. Микрофотографии SEM исходных частиц алмаза, имеющих форму кубооктаэдра (а) и усеченного октаэдра, с наиболее развитыми кубическими {100} и октаэдрическими {111} гранями.

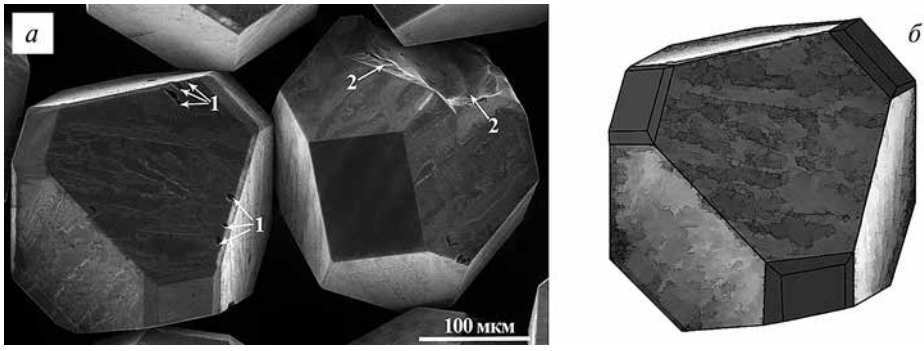

Рис. 3. Поверхностные дефекты исходных частиц алмаза: а) ямки травления (1), поверхностные сколы (2); б) ступеньки роста кристалла на гранях {111} алмаза.

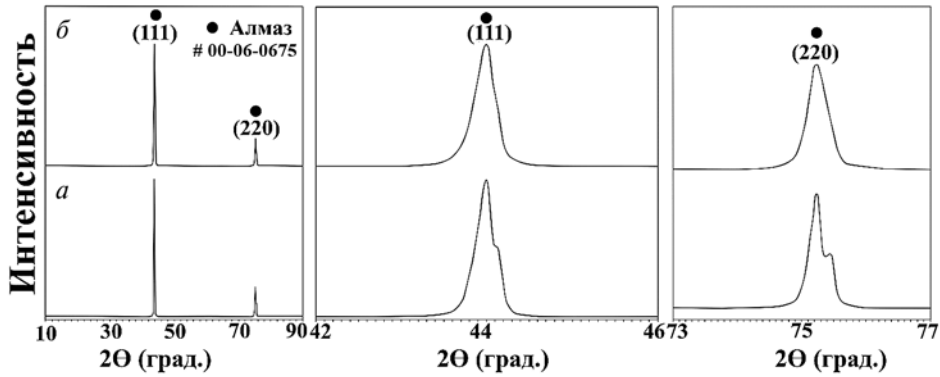

Рис. 4. Дифрактограммы исходных алмазных порошков: крупного порошка АС160 (а); микропорошка АСМ (б), в диапазоне: 2θ = 10÷90° (слева); 2θ = 42÷46° (посередине) и 2θ = 73÷77° (справа).

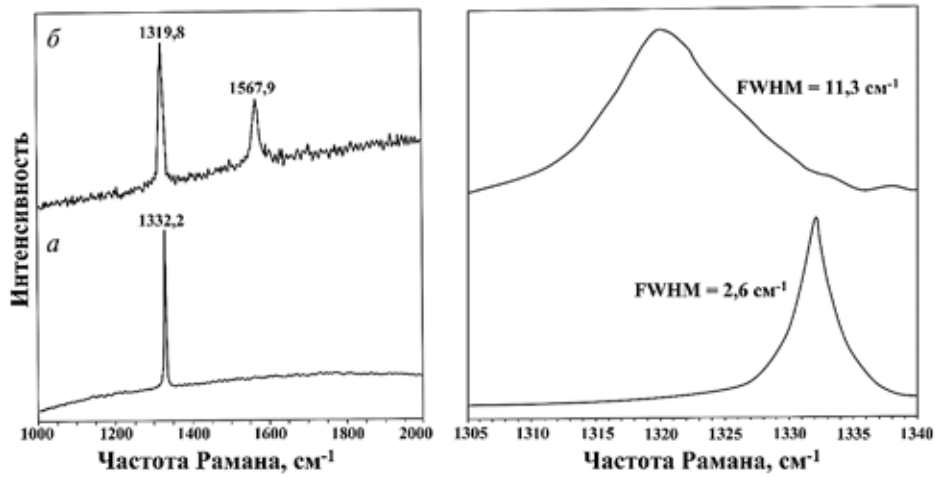

Рис. 5. Спектры Рамана исходных алмазных порошков: крупного порошка АС160 (а); микропорошка АСМ (б) в диапазоне волновых чисел 1000–2000 $см^{-1}$ (слева) и 1305–1340 $см^{-1}$ (справа).

интенсивности со значениями 2θ = 43,99° (грань (111) алмаза) и 75,38° (грань (220) алмаза) характеризуют микропорошок алмаза (рис. 4б). Посередине и справа картинки показывают увеличенные отрезки дифрактограмм в диапазонах 2θ = 42÷46° и 73÷77°. Дифракционные пики алмаза АС160 раздваиваются — это явление может быть связано с расщеплением пиков при генерации двух длин волн $K\alpha_1$ и $K\alpha_2$, приводящим к формированию двойного пика [39]. Раздваивание пика (небольшой всплеск дифракционной кривой пика (111), рис. 4а) говорит о высоком качестве алмазных частиц. Полученные в работе результаты подтверждают данные, приведенные в [32]. Для микропорошков раздваивание пика не наблюдается (рис. 4б).

Методом спектроскопии комбинированного рассеяния получены рамановские спектры алмазных порошков (рис. 5). Спектр алмазного порошка АС160 характеризуется острым пиком высокой интенсивности с максимумом при значении 1332,2 $см^{-1}$ (рис. 5а, слева), ширина пика на половине максимума интенсивности

(FWHM) — 2,6 $см^{-1}$ (рис. 5а, справа). Этот пик соответствует линии комбинационного рассеяния первого порядка — решетка с sp^3-связями кристалла алмаза [40]. Уменьшение размера алмазных частиц и, следовательно, увеличение площади поверхности приводит к смещению пиков спектра Рамана в сторону более низких волновых чисел [41]. При анализе микропорошка АСМ видно, что пик алмаза смещается в область более низких значений 1319,8 $см^{-1}$ (рис. 5б, слева), а FWHM равен 11,3 $см^{-1}$ (рис. 5б, справа), что объясняется слабой кристалличностью и наличием небольших примесей графита. Присутствие графита в алмазном порошке АСМ подтверждается наличием пика спектра Рамана при значении 1567,9 $см^{-1}$ (рис. 5б, слева). Данный пик соответствует линии комбинационного рассеяния sp^2-гибридизированных атомов углерода [42, 43]. Невысокая интенсивность графитового пика говорит о его малом содержании, не воспринимаемом рентгенофазовым анализом (рис. 4б).

Термический анализ алмазного порошка

Поведение алмазных порошков при термическом окислении исследовано с помощью TG и DSC анализов. На рис. 6 и 7 представлены кривые TG и DSC алмазных порошков АС160 и АСМ, термообработанных на воздухе в интервале температур 30–1500°С.

Ход кривой TG при термообработке на воздухе показывает, что масса порошка АС160 уменьшается начиная с температуры 781,0°С. При температуре 1146°С потеря массы порошка практически заканчивается. Максимальная потеря массы при температуре 1500°С — 99,91% (рис. 6) объясняется полной графитизацией и разрушением алмазных частиц. Небольшое содержание алмаза (исходя из данных кривой TG — 0,09%) при температуре 1500°С (рис. 6) связано, вероятнее всего, с возможными примесями в порошке.

Масса алмазного микропорошка АСМ уменьшается более интенсивно начиная с температуры 678,0°С. Процесс графитизации практически заканчивается при температуре 924,0 (потеря массы при этой температуре составляет 99,62%). Дальнейшая потеря массы до 1500°С незначительна (рис. 7).

При термообработке алмазного порошка АС160 в среде Ar масса уменьшается начиная с температуры 884,0°С. Максимальная потеря массы при температуре 1500°С составляет 12,01% (рис. 8), что связано с частичной графитизацией

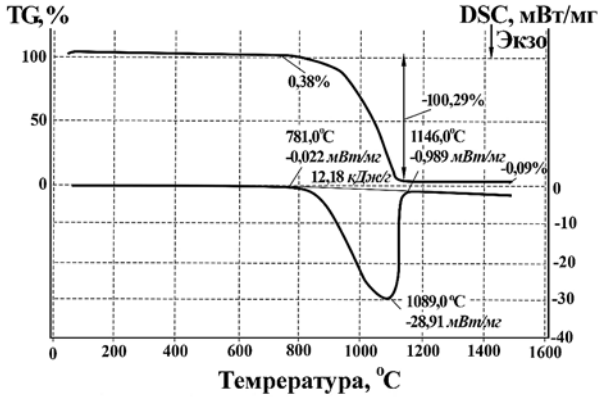

Рис. 6. TG- и DSC-анализы алмазного порошка АС160, термообработанного на воздухе в интервале температур 30–1500°С.

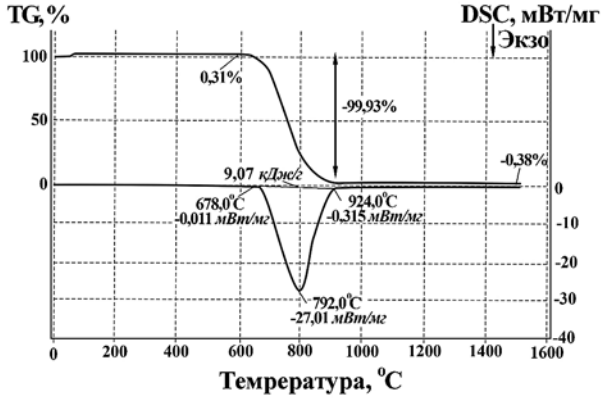

Рис. 7. TG- и DSC-анализы алмазного микропорошка АСМ, термообработанного на воздухе в интервале температур 30–1500°C.

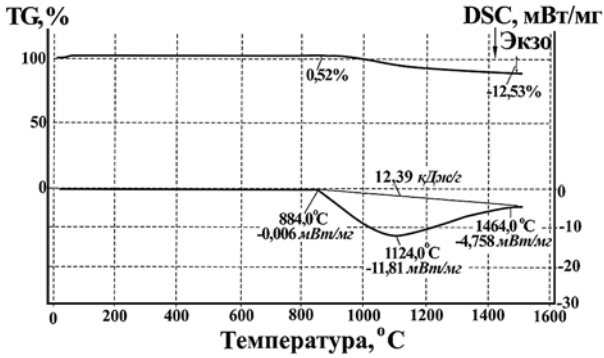

Рис. 8. TG- и DSC-анализы алмазного порошка АС160, термообработанного в атмосфере Ar в интервале температур 30–1500°C.

алмазных частиц. Как видно из статьи [9], при температуре выше 1700°C масса частиц начинает уменьшаться за счет дальнейшей графитизации порошка. Вероятнее всего, при температуре 1700°C поверхностный графитовый слой начинает трескаться и разрушаться, приводя к графитизации частиц в местах разлома. При температуре выше 1900°C частицы алмаза полностью превращаются в графит.

Уменьшение массы алмазного микропорошка АСМ начинается с температуры 816,0°C. Процесс графитизации идет более интенсивно и практически заканчивается при температуре 1238,0°C. При дальнейшем увеличении температуры изменения массы порошка практически не происходит, частицы алмаза покрываются тонкой пленкой графита, препятствующей объемной графитизации. Дальнейшая потеря массы до 1500°C незначительна, при максимальной температуре исследования она составляет 12,18% (рис. 9). Одинаковая потеря массы алмазных порошков АС160 и АСМ, термообработанных при 1500°C в Ar, говорит о графитизации поверхности алмазных частиц на определенную глубину, после чего дальнейшая графитизация алмазов тормозится. Причем более дефектный алмазный микропорошок АСМ начинает графитизироваться значительно раньше порошка АС160,

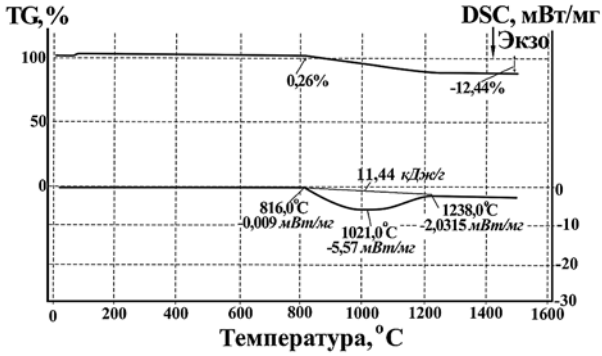

Рис. 9. TG- и DSC-анализы алмазного микропорошка АСМ, термообработанного в атмосфере Ar в интервале температур 30–1500°C.

процесс графитизации идет значительно быстрее, но при температуре 1238,0°C практически заканчивается (рис. 9).

Кривая DSC порошка АС160 характеризуется наличием экзотермического пика с максимумом при 1089,0°C (теплота плавления — 28,91 мВт/мг). Удельная теплота реакции окисления и графитизации алмазных порошков АС160 составляет 12,18 кДж/г (экзотермический пик на кривой DSC, рис. 6). Для микропорошка АСМ значения теплоты плавления (максимум пика DSC при температуре 792,0°C) и удельной теплоты реакции окисления составляют 27,01 мВт/мг и 9,07 кДж/г соответственно (рис. 7).

Аналогичная ситуация наблюдается при окислении алмазного порошка АС160 в среде Ar. Максимум пика DSC наблюдается при 1124°C (теплота плавления 11,81 мВт/мг) (рис. 8). В интервале температур 884,0–1464,0°C происходит окисление алмаза, отображенное на линии DSC экзотермическим эффектом (удельная теплота химической реакции — 12,39 кДж/г). Для микропорошка АСМ характерно образование экзотермического пика в интервале температур 816,0–1238,0°C (рис. 9). Максимум пика наблюдается при температуре 1021,0°C (теплота плавления — 5,57 мВт/мг). При этой температуре частицы алмаза полностью покрываются плотным графитовым слоем и дальнейшей графитизации практически не происходит.

Энергия активации, необходимая для окисления алмазных частиц, определена с использованием уравнения (1), значения приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, при медленном нагреве алмазных частиц окисление наблюдается при более низкой температуре, соответственно энергия активации процесса окисления — небольшая [32]. Также необходимо отметить, что более дефектные алмазные частицы АСМ окисляются быстрее, соответственно их энергия активации ниже, чем при окислении частиц порошка АС160. Максимальная энергия активации при термообработке алмазных частиц АС160 в атмосфере Ar — 12,39 кДж/г. Энергии активации, полученные расчетным методом (по реакции (1)), совпадают с экспериментальными значениями на кривых DSC (рис. 6–9).

Таблица 1. Энергия активации процесса окисления разных частиц алмаза

Размер частиц алмазного порошка (марка порошка), мкм	Максимальная температура пика кривой DSC при окислении алмазов, °С	Скорость нагрева при термообработке, °С/мин	Условия (атмосфера) термообработки	Энергия активации процесса окисления алмазов, кДж/г	Источник литературы
215–250 (АС160)	1124,0	20	Ar	12,47	Результаты авторов данной статьи
20–28 (АСМ)	1021,0	20	Ar	11,41	
215–250 (АС160)	1089,0	20	Воздух	12,11	
20–28 (АСМ)	792,0	20	Воздух	9,10	
1–2	622,0	1	Вакуум	7,48	[32]
1–2	633,0	5	Вакуум	7,58	[32]
1–2	675,0	10	Вакуум	7,98	[32]
1–2	697,0	20	Вакуум	8,17	[32]
1–2	774,0	30	Вакуум	8,90	[32]
1–2	1001,0	40	Вакуум	11,15	[32]

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Графитизация алмазных частиц при термообработке на воздухе

Изучение графитизации показало, что алмазные частицы претерпевают значительные морфологические и структурные изменения в процессе термообработки на воздухе в интервале температур 600–1000°С (рис. 10–14). При температуре 600°С на поверхности граней {111} образуется графит, более устойчивые грани {100} практически не подвержены процессу графитизации (рис. 10). Даже при увеличении температуры (700°С) поверхность граней {100} только частично покрывается слоем графита (рис. 11).

Разные этапы окисления частиц порошка марки АС160 можно наблюдать при термообработке на воздухе при температуре 800–1000°С (рис. 12–14). Наиболее существенные изменения происходят на гранях {111} алмаза. При температуре 800°С вся поверхность граней {111} алмаза и даже более стойкие к высокотемпературному окислению грани {100} покрываются «ямками графитизации» (рис. 12б). Скорость окисления образовавшегося на поверхности алмаза графита значительно превышает скорость роста дендритных графитовых кристаллов. Острые углы граней являются концентраторами дефектов, поэтому на них наиболее интенсивно растет и затем окисляется графит с образованием газообразных фаз CO и CO_2, что приводит к округлению алмазных частиц (рис. 12а).

При увеличении температуры термообработки (900°С) наблюдается объемная графитизация алмазных частиц, сопровождающаяся еще большим их округлением (рис. 13). Частицы начинают разрушаться, в основном, по ступеням роста, что хорошо видно на микрофотографиях при термообработке на 1000°С (рис. 14). Большинство бездефектных кристаллов «правильной» ограненной формы при термическом разрушении трансформируется в кристаллы, близкие к октаэдрической форме (рис. 14б).

Окисление и разрушение алмазных частиц при температурах 800–1000°С приводит к уменьшению их размера (рис. 15). Можно подсчитать потерю массы алмазных частиц при окислении при условии плотности алмаза 3,51 г/см^3

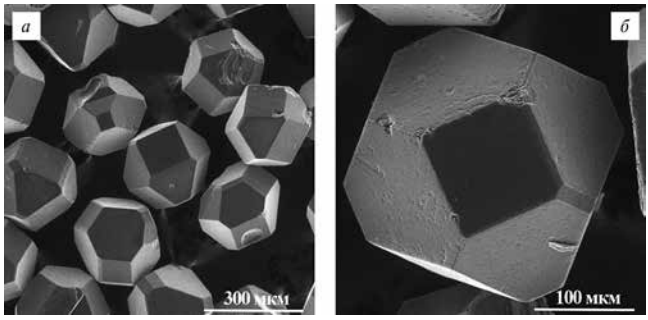

Рис. 10. Микрофотографии алмазных частиц марки АС160, термообработанных на воздухе при температуре 600°С: а) группа частиц; б) единичная частица.

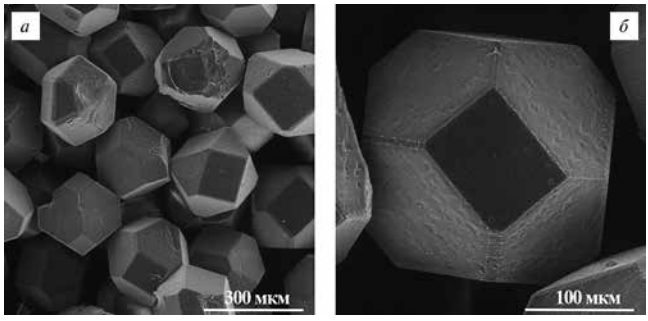

Рис. 11. Микрофотографии алмазных частиц марки АС160, термообработанных на воздухе при температуре 700°С: а) группа частиц; б) единичная частица.

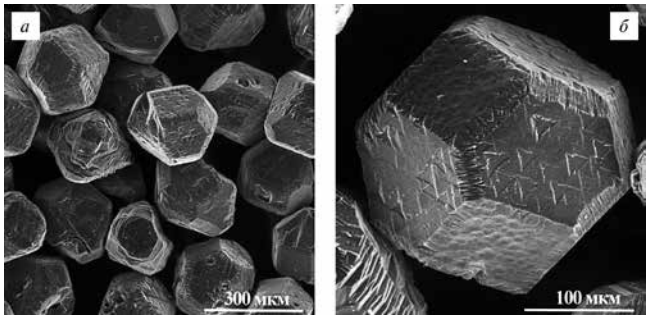

Рис. 12. Микрофотографии алмазных частиц марки АС160, термообработанных на воздухе при температуре 800°С: а) группа частиц; б) единичная частица.

и исходного размера частиц 226±4 мкм (за исходные взяты алмазные частицы, имеющие форму кубооктаэдра). Значения потерь массы приведены в табл. 2.

Рассчитанные значения потерь массы при температурах 600 и 700°С не являются достоверными величинами, поскольку измеренные размеры частиц 225,5 и 222,6 мкм находятся в области погрешности исходного размера алмазных частиц 226±4 мкм. При температуре 1000°С алмазные частицы претерпевают существенное разрушение, потеря массы — 27,35±1,32%. Для анализа выбраны бездефектные алмазные частицы, имеющие форму кубооктаэдра. Дефектные частицы

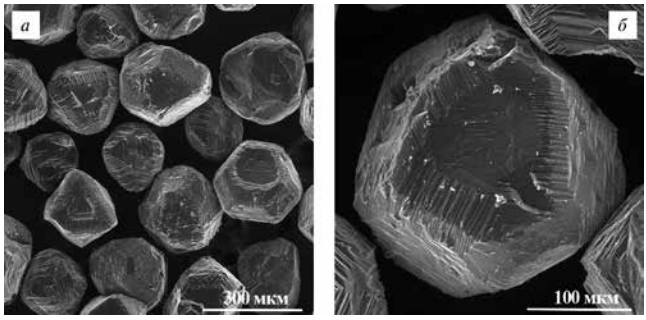

Рис. 13. Микрофотографии алмазных частиц марки АС160, термообработанных на воздухе при температуре 900°С: а) группа частиц; б) единичная частица.

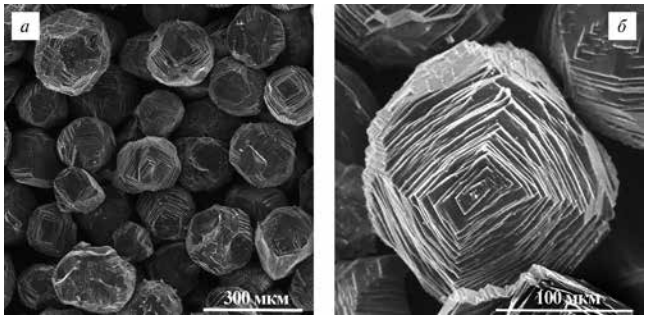

Рис. 14. Микрофотографии алмазных частиц марки АС160, термообработанных на воздухе при температуре 1000°С: а) группа частиц; б) единичная частица.

(например, марки АСМ) разрушаются более значительно, и анализ потери массы данным способом затруднен.

На дифрактограммах алмазных частиц, термообработанных в воздушной среде, присутствуют пики, соответствующие алмазу, отражение грани (111) с максимумом раздвоенного пика $2\theta = 43{,}92°$ и отражение грани {220} с максимумом раздвоенного пика $2\theta = 75{,}30°$ (рис. 16). При температуре термообработки 1000°С наблюдается смещение максимумов дифракционных пиков алмаза в сторону больших дифракционных углов $2\theta = 44{,}15°$ и 75,48°, причем раздвоенности пиков не наблюдается. Также необходимо отметить, что на дифрактограммах алмазных частиц, термообработанных при 600°С, присутствует пик графита (002) с максимумом $2\theta = 26{,}63°$ (рис. 16), что говорит о начале графитизации при данной температуре (скорость образования графита при этой температуре превышает скорость его испарения) (рис. 10). Испарения графита с поверхности алмаза не происходит, что подтверждают данные TG (рис. 6). При повышении температуры до 700 и 800°С скорость образования графита меньше скорости его испарения — на

Таблица 2. Потеря массы алмазных частиц при термообработке на воздухе при разных температурах

Температура термообработки, °С	–	600	700	800	900	1000
Размер алмазных частиц, мкм	226,0	225,5	222,6	218,3	206,3	164,2
Потеря массы,%	–	0,22	1,50	3,41	8,72	27,35

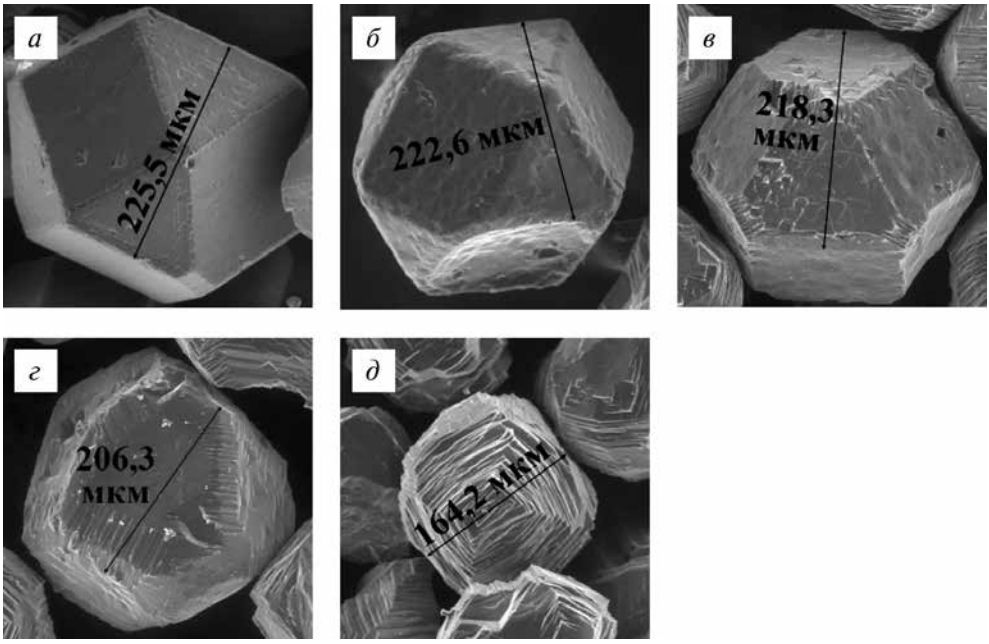

Рис. 15. Разрушение алмазных частиц при термообработке на воздухе: а) при 600°С; б) при 700°С; в) при 800°С; г) при 900°С; д) при 1000°С.

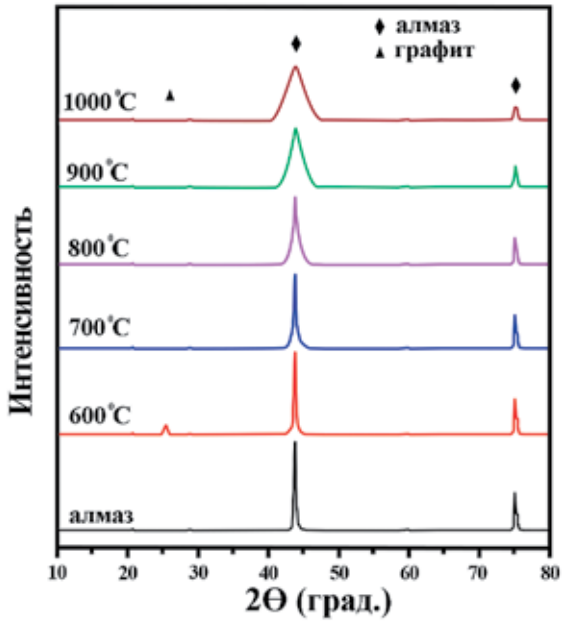

Рис. 16. Рентгенофазовый анализ термообработанных на воздухе алмазных частиц АС160.

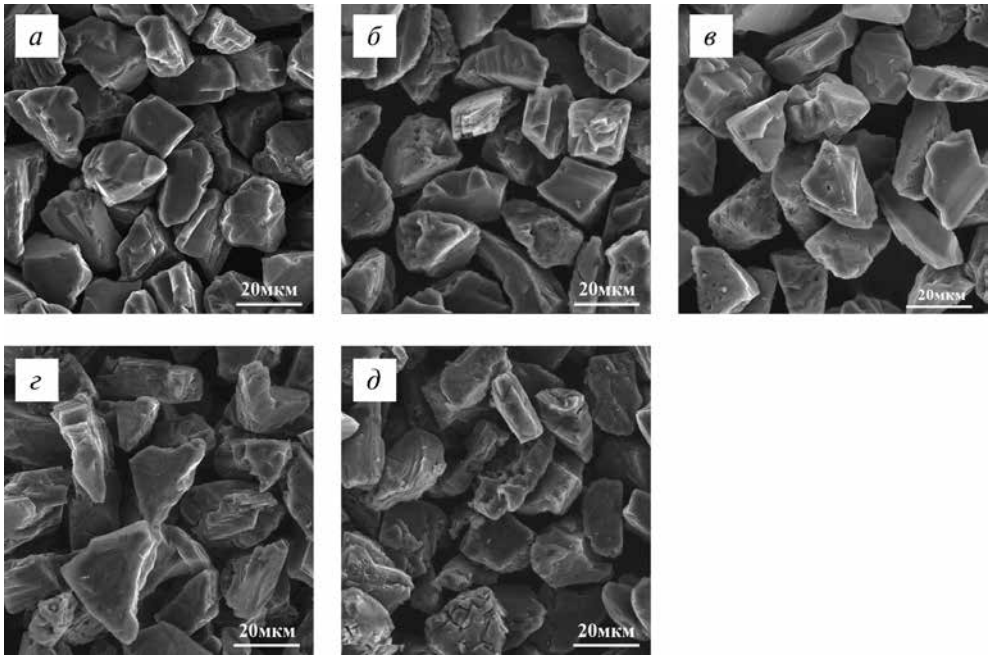

Рис. 17. Микроструктуры алмазных частиц микропорошков АСМ, термообработанных на воздухе при температурах: 600°С (а); 700°С (б); 800°С (в); 900°С (г); 1000°С (д).

поверхности граней алмаза начинают формироваться «ямки графитизации». На дифрактограммах пика графита не наблюдается (рис. 16).

При термообработке микропорошка АСМ на воздухе при 800°С частицы значительно теряют массу (потеря массы ~25–30%) (рис. 17). Скорость испарения существенно превышает скорость графитизации. При температуре 900°С алмазные частицы теряют более половины массы, что подтверждается результатами TG-анализа (рис. 7).

Графитизация алмазных частиц при термообработке в вакууме

При термообработке алмазных частиц АС160 в вакууме на их поверхности формируется тонкий графитовый слой, не видимый при анализе микроструктуры (рис. 18), однако на дифрактограммах РФА присутствуют пики графита (002) с максимумом $2\theta = 26{,}61°$ (рис. 19). Интенсивность графитового пика возрастает при увеличении температуры термообработки до 1600°С, в то время как интенсивность алмазных пиков уменьшается.

При температурах 800, 1100 и 1500°С графитовое покрытие на частицах алмаза предотвращает объемную графитизацию алмаза (проникание кислорода из печи вглубь алмаза). Частицы практически не изменяют своих размеров, на поверхности не зафиксирован рост дендритных графитовых кристаллов (рис. 18). При температуре 1600°С на поверхности граней алмаза начинают формироваться и расти кристаллы графита (рис. 20).

Алмазные микропорошки графитизируются при значительно более низкой температуре. При температуре 1500°С на поверхности частиц формируются

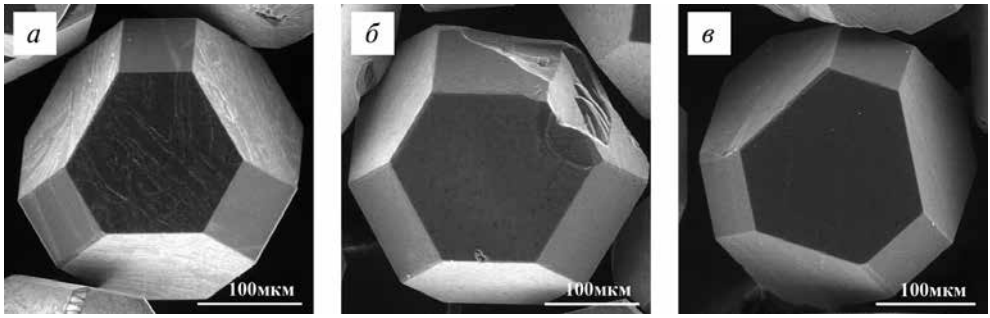

Рис. 18. Микроструктуры алмазных частиц порошка АС160, термообработанного в вакууме при температурах: 800°С (а), 1100°С (б), 1500°С (в).

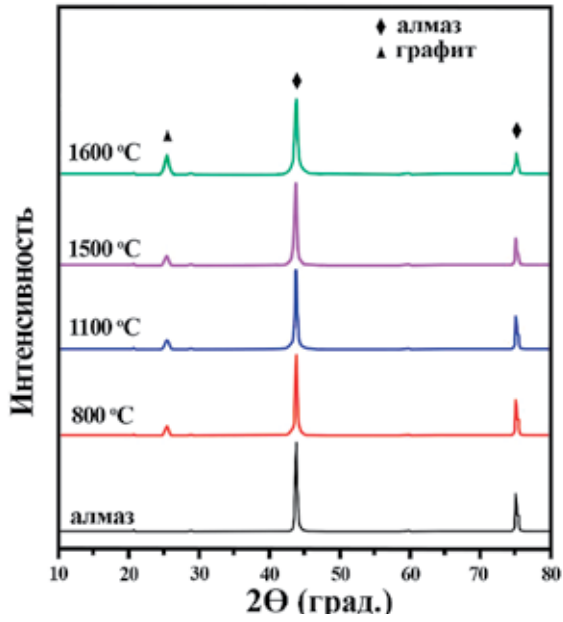

Рис. 19. Рентгенофазовый анализ термообработанных в вакууме алмазных частиц АС160.

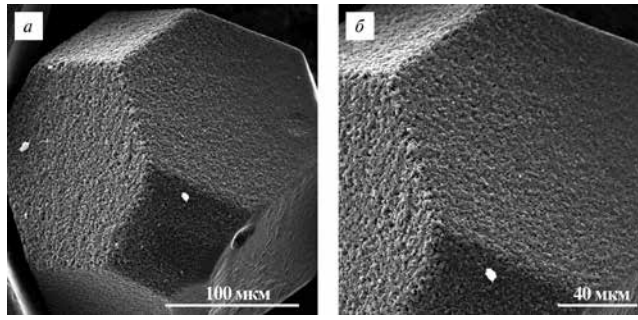

Рис. 20. Графитизация алмазных частиц АС160, термообработанных в вакууме при температуре 1600°С. Увеличение 350* (а), увеличение 500* (б).

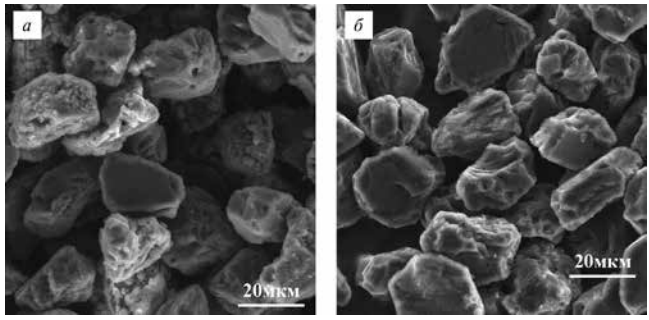

Рис. 21. Микроструктуры алмазных частиц микропорошка АСМ, термообработанного в вакууме при температурах: 1500°С (а) и 1600°С (б).

кристаллы графита (рис. 21а), которые при повышении температуры испаряются, алмазные частицы разрушаются (рис. 21б).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

Графитизация алмазных частиц порошка АС160, термообработанного на воздухе, начинается с его поверхности и распространяется в объем частиц. Скорость графитизации для разных граней алмаза различная. Быстрее всего графитизируются вершины и края граней, затем грани {111} алмаза. Графит образуется, вероятнее всего, в виде дендритных кристаллов, исходящих из одной точки — дефектного участка (чаще всего примесей металлов или графита). Дендритные графитовые кристаллы разрастаются из центра в направлениях $[1\bar{2}1]$, $[11\bar{2}]$, $[\bar{2}11]$, между которыми 120°, образуя так называемые «треугольники графитизации», как ранее было показано в работах [9, 33]. Необходимо отметить, что графит при окислении образует летучие соединения CO и CO_2, поэтому при термообработке на воздухе невозможно наблюдать дендритные кристаллы графита. Формирующийся графит в виде «треугольников графитизации» испаряется, образуя «ямки графитизации» (рис. 22а). На грани (111) алмаза показаны «ямки графитизации» разной глубины после роста графита в направлениях $[1\bar{2}1]$, $[11\bar{2}]$, $[\bar{2}11]$ и его испарения (рис. 22а). Исследуя морфологию поверхностей разных граней алмаза, мы обнаружили, что «ямки графитизации», соответствующие росту дендритных кристаллов, имеют разную форму. Так, на грани (111) алмаза в результате роста дендритных кристаллов образуются «треугольники графитизации», а на поверхности граней {100} — «квадраты графитизации» (рис. 22б). Квадраты графитизации образуются при росте дендритных кристаллов из одной точки в направлениях, между которыми 45°.

При температурах 600 и 700°С графит покрывает алмазные частицы тонким слоем, поэтому при его испарении образуются неглубокие «ямки графитизации», в основном, в форме треугольников. Процент испарившегося графита незначителен. Поэтому на термограммах TG (рис. 6) при этих температурах изменения массы практически не наблюдается.

При температуре 800°С скорость испарения графита превышает скорость графитизации, графит испаряется с поверхности алмаза, образуя «ямки графитизации», повторяющие форму «треугольников графитизации» и «квадратов графитизации». Размер и количество фигур графитизации возрастают с увеличением продолжительности и температуры термообработки. При температуре

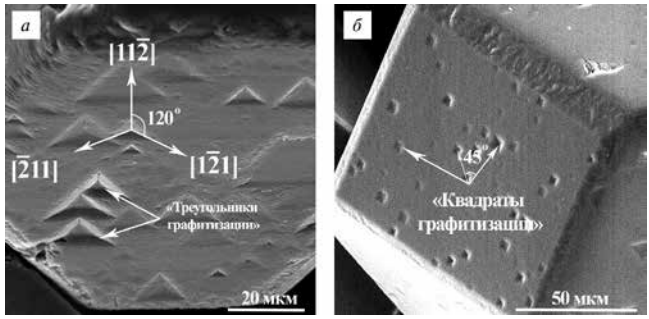

Рис. 22. Графитизация алмаза после термообработки на 800°С: а) треугольные «ямки графитизации» на грани (111) алмаза; б) квадратные «ямки графитизации» на грани (100) алмаза.

термообработки 1000°С частицы начинают разрушаться в основном по ступеням роста.

Скорость графитизации и толщина графитового слоя граней алмаза при термообработке в вакууме разная: на поверхности граней {111} формируется более толстый слой графита; более плотные грани {100} графитизируются медленнее при большей температуре. Графитизация при термообработке в вакууме связана со взаимодействием алмазных частиц с кислородом в вакуумной печи. Ниже температуры 1600°С скорость графитизации превышает скорость испарения, поверхность алмазных частиц полностью покрывается слоем графита. При температуре 1464°С дальнейшая графитизация алмазных частиц АС160 практически прекращается. Потеря массы алмазных частиц (12,01% от исходной массы, рис. 8) связана, прежде всего, с графитизацией поверхностных слоев алмаза. При температуре выше 1600°С на поверхности графитового покрытия возникает сеть трещин, через которые кислород проникает в глубь алмазных частиц, и на их гранях начинают формироваться и расти графитовые кристаллы.

Микропорошок АСМ содержит большое количество дефектов структуры и примесей, что снижает устойчивость к окислению на воздухе. Уже при 800°С частицы значительно теряют массу (~25–30% потери массы), при термообработке на 900°С алмазные частицы теряют более половины массы. В вакууме микропорошок АСМ графитизируется при большей температуре.

Плоскость (0001) графита параллельна плоскости (111) алмаза. Силы сцепления между алмазом и графитовой пленкой грани (111) слабее, чем у грани (100). Хотя графит и алмаз имеют разную гибридизацию, их плоскости имеют одинаковое расположение атомов и близкие значения межатомных расстояний, поэтому превращение алмаза в графит начинается именно с поверхности (111).

В работе [12] показано, что для графитизации граней {111} алмаза должны быть разорвана одна связь С–С, чтобы освободить один атом углерода, для этого необходима энергия активации $5{,}5\cdot10^{22}$ эВ (удельная теплота реакции 8,82 кДж/г), а для графитизации поверхности грани (100) требуется энергия активации более $7{,}7\cdot10^{22}$ эВ. В нашей работе экспериментально показано, что энергия активации процесса графитизации порошка АС160 примерно равна $7{,}7\cdot10^{22}$ эВ (удельная теплота графитизации — не более 12,39 кДж/г), что подтверждает результаты работы [12] о более медленной скорости графитизации поверхность грани (100).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено поведение алмазного порошка размером 215–250 мкм, с четко выраженными гранями {100} и {111}, и микропорошка размером 20–28 мкм при термообработке на воздухе. Графитизация алмазов протекает в несколько этапов: поверхностная графитизация (при температуре 600–700°C), при которой скорость графитизации превышает скорость испарения, на поверхности алмазных частиц формируется графитовый слой, частичная объемная графитизация при температуре выше 800°C (взаимодействие алмаза с молекулами кислорода в отдельных участках), приводящая к формированию «ямок графитизации» («треугольников графитизации» на поверхности граней {111} алмаза и «квадратов графитизации» на поверхности граней {100}), объемная графитизация алмаза (при термообработке выше 900°C), разрушение алмазных частиц по ступеням роста. Скорость испарения графита превышает скорость роста графитовых кристаллов.

При термообработке в вакууме на поверхности алмазных частиц при температуре выше 800°C образуется графитовое покрытие, препятствующее объемной графитизации. При температуре выше 1500°C формируются и растут графитовые кристаллы, которые при повышении температуры полностью покрывают поверхность алмазных частиц. В дальнейшем алмаз полностью графитизируется. Микропорошок алмаза разрушается более интенсивно при термообработке на воздухе и в вакууме.

На основании нашего исследования можно рекомендовать для защиты поверхности алмаза наносить на порошки металлическое карбидообразующее покрытие либо использовать алмазные порошки преимущественно с кубическими гранями {100}.

Исследование микроструктуры выполнено при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда «Новые физические и химические принципы технологии металлических, металлокерамических и керамических материалов с управляемой макро-, микро- и наноструктурой и уникальными служебными характеристиками» (№ 21-73-30019). Подготовка алмазных порошков, термическая обработка алмазов перед анализом и изучение фазового состава термообработанных алмазов выполнены при финансовой поддержке гранта Российского научного фонда «Материалы для бронезащиты нового поколения на основе реакционно-диффузионных процессов Тьюринга для синтеза алмаз-карбидкремниевых композитов со структурой трижды периодических поверхностей минимальной энергии» (№ 20-13-00054-П).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shevchenko V. Y., Kovalchuk M. V., Oryshchenko A. S., Perevislov S. N.* New chemical technologies based on Turing reaction-diffusion processes // Doklady Chemistry. Pleiades Publishing. 2021. V. 496. P. 28–31.
2. *Shevchenko V. Y., Perevislov S. N., Ugolkov V. L.* Physicochemical interaction processes in the carbon (diamond)-silicon system // Glass Physics and Chemistry. 2021. V. 47. № 3. P. 197–208.
3. *Shevchenko V. Y., Perevislov S. N.* Reaction-diffusion mechanism of synthesis in the diamond-silicon carbide system // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2021. V. 66. P. 1107–1114.
4. *Seal M.* Graphitization of diamond // Nature. 1960. V. 185. № 4712. P. 522–523.
5. *Yafei Z., Fangqing Z., Guanghua C.* A study of phase transformation between diamond and graphite in PT diagram of carbon // Carbon. 1994. V. 32. № 8. P. 1415–1418.

6. *Vita A. D., Galli G., Canning A., Car R.* A microscopic model for surface-induced diamond-to-graphite transitions // Nature. 1996. V. 379. № 6565. P. 523–526.

7. *Bundy F. P., Bassett W. A., Weathers M. S., Hemley R. J., Mao H. U., Goncharov A. F.* The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994 // Carbon. 1996. V. 34. № 2. P. 141–153.

8. *van Enckevort W. J.P, de Theije F. K.* Etching of diamond / Ed. by Nazare M. H., Neves A. J. Properties, growth and application of diamond (INSPEC) // London: Institution of Electrical Engineers. 2001. P. 115–124.

9. *Khmelnitsky R. A., Gippius A. A.* Transformation of diamond to graphite under heat treatment at low pressure // Phase Transitions. 2014. V. 87. № 2. P. 175–192.

10. *Howes V. R.* The graphitization of diamond // Proceedings of the Physical Society (1958–1967). 1962. V. 80. № 3. P. 648.

11. *Evans T., James P. F.* A study of the transformation of diamond to graphite // Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences. 1964. V. 277. № 1369. P. 260–269.

12. *Davies G., Evans T.* Graphitization of diamond at zero pressure and at a high pressure // Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences. 1972. V. 328. № 1574. P. 413–427.

13. *Fedoseev D. V., Vnukov S. P., Bukhovets V. L., Anikin B. A.* Surface graphitization of diamond at high temperatures // Surface and Coatings Technology. 1986. V. 28. № 2. P. 207–214.

14. *De Vita A., Galli G., Canning A., Car R.* Graphitization of diamond (111) studied by first principles molecular dynamics // Applied surface science. 1996. V. 104. P. 297–303.

15. *Jungnickel G., Porezag D., Frauenheim T., Heggie M. I., Lambrecht W. R. L., Segall B., Angus J. C.* Graphitization effects on diamond surfaces and the diamond/graphite interface // Physica status solidi (a). 1996. V. 154. № 1. P. 109–125.

16. *Liu Y. A.N., Meletis E. I.* Evidence of graphitization of diamond-like carbon films during sliding wear // Journal of Materials Science. 1997. V. 32. № 13. P. 3491–3495.

17. *Butenko Y. V., Kuznetsov V. L., Chuvilin A. L., Kolomiichuk V. N., Stankus S. V., Khairulin R. A., Segall B.* Kinetics of the graphitization of dispersed diamonds at “low” temperatures // Journal of Applied Physics. 2000. V. 88. № 7. P. 4380–4388.

18. *Pantea C., Gubicza J., Ungar T., Voronin G. A., Zerda T. W.* Dislocation density and graphitization of diamond crystals // Physical Review B. 2002. V. 66. № 9. P. 094106.

19. *Pantea C., Qian J., Voronin G. A., Zerda T. W.* High pressure study of graphitization of diamond crystals // Journal of applied physics. 2002. V. 91. № 4. P. 1957–1962.

20. *Strekalov V. N., Konov V. I., Kononenko V. V., Pimenov S. M.* Early stages of laser graphitization of diamond // Applied Physics A. 2003. V. 76. № 4. P. 603–607.

21. *Welz S., Gogotsi Y., McNallan M. J.* Nucleation, growth, and graphitization of diamond nanocrystals during chlorination of carbides // Journal of applied physics. 2003. V. 93. № 7. P. 4207–4214.

22. *Shao W. Z., Ivanov V. V., Zhen L., Cui Y. S., Wang Y.* A study on graphitization of diamond in copper-diamond composite materials // Materials letters. 2004. V. 58. № 1–2. P. 146–149.

23. *Qian J., Pantea C., Huang J., Zerda T. W., Zhao Y.* Graphitization of diamond powders of different sizes at high pressure — high temperature // Carbon. 2004. V. 42. № 12–13. P. 2691–2697.

24. *Hickey D. P., Jones K. S., Elliman R. G.* Amorphization and graphitization of single-crystal diamond. A transmission electron microscopy study // Diamond and related materials. 2009. V. 18. № 11. P. 1353–1359.

25. *de Oliveira L. J., Cabral S. C., Filgueira M.* Study hot pressed Fe-diamond composites graphitization // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. 2012. V. 35. P. 228–234.

26. *Chen Z., Subhash G., Tulenko J. S.* Raman spectroscopic investigation of graphitization of diamond during spark plasma sintering of UO_2-diamond composite nuclear fuel // Journal of Nuclear Materials. 2016. V. 475. P. 1–5.

27. *Sha X., Yue W., Zhang H., Qin W., She D., Wang C.* Enhanced oxidation and graphitization resistance of polycrystalline diamond sintered with Ti-coated diamond powders // Journal of Materials Science & Technology. 2020. V. 43. P. 64–73.

28. *Catalan F. C. I., Anh L. T., Oh J., Kazuma E., Hayazawa N., Ikemiya N., Kamoshida N., Tateyama Y., Einaga Y., Kim Y.* Localized Graphitization on Diamond Surface as a Manifestation of Dopants // Advanced Materials. 2021. V. 33. № 42. P. 2103250.

29. *Bródka A., Zerda T. W., Burian A.* Graphitization of small diamond cluster — Molecular dynamics simulation // Diamond and related materials. 2006. V. 15. № 11–12. P. 1818–1821.

30. *Wang C., Song X., Shen X., Sun F.* Molecular dynamics simulation and experimental investigation of structural transformation and graphitization in diamond during friction // Computational Materials Science. 2020. V. 184. P. 109862.

31. *Yan X., Wei J., Guo J., Hua C., Liu J., Chen L., Hei L., Li C.* Mechanism of graphitization and optical degradation of CVD diamond films by rapid heating treatment // Diamond and Related Materials. 2017. V. 73. P. 39–46.

32. *Kamali A. R.* Black diamond powder: On the thermal oxidation and surface graphitization // Applied Surface Science. 2021. V. 551. P. 149371.

33. *Bokhonov B. B., Dudina D. V., Sharafutdinov M. R.* Graphitization of synthetic diamond crystals: A morphological study // Diamond and Related Materials. 2021. V. 118. P. 108563.

34. *Seal M.* Graphitization and plastic deformation of diamond // Nature. 1958. V. 182. P. 1264–1267.

35. *Lewis J. K., Chen H., Nafis S., Nielsen M.* High temperature graphitization of diamond // Proc. Electrochem. Soc. 1991. V. 91. № 8. P. 455–462.

36. *Evans T.* Changes produced by high temperature treatment of diamond // The properties of diamond. 1979. P. 403–425.

37. *Evans T., Sauter D. H.* Etching of diamond surfaces with gases // Philosophical Magazine. 1961. V. 6. № 63. P. 429–440.

38. *Bogdanov S. P., Shevchenko V. Y., Ugolkov V. L., Khristyuk N. A., Perevislov S. N., Sychev M. M., Nozhkina A. V.* Features of oxidation of commercial diamond powders // Glass Physics and Chemistry. 2022. V. 48. № 3. P. 163–173.

39. *Haque M. S., Naseem H. A., Malshe A. P., Brown W. D.* A Study of stress in microwave plasma chemical vapor deposited diamond films using X-Ray diffraction // Chemical Vapor Deposition. 1997. V. 3. № 3. P. 129–135.

40. *Sun Z., Shi J. R., Tay B. K., Lau S. P.* UV Raman characteristics of nanocrystalline diamond films with different grain size // Diamond and related materials. 2000. V. 9. № 12. P. 1979–1983.

41. *Osswald S., Mochalin V. N., Havel M., Yushin G., Gogotsi Y.* Phonon confinement effects in the Raman spectrum of nanodiamond // Physical Review B. 2009. V. 80. № 7. P. 075419.

42. *Jorio A., Souza Filho A. G.* Raman studies of carbon nanostructures // Annu. Rev. Mater. Res. 2016. V. 46. № 1. P. 357–382.

43. *Schuepfer D. B., Badaczewski F., Guerra-Castro J.M., Hofmann D. M., Heiliger C., Smarsl B., Klar P. J.* Assessing the structural properties of graphitic and non-graphitic carbons by Raman spectroscopy // Carbon. 2020. V. 161. P. 359–372.