

На правах рукописи



Ухина Арина Викторовна

**СТРУКТУРНО-МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛ-АЛМАЗНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

02.00.21 – Химия твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Новосибирск - 2019

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской академии наук, г. Новосибирск

Научный руководитель: **Бохонов Борис Борисович**, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН Института химии твердого тела и механохимии СО РАН

Официальные оппоненты: **Бардаханов Сергей Прокопьевич**, доктор физико-математических наук, профессор, главный научный сотрудник ФГБУН Института теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича СО РАН, г. Новосибирск

Тихов Сергей Федорович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник ФГБУН «ФИЦ «Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН», г. Новосибирск

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск

Защита состоится 18 декабря 2019 г. в 10⁰⁰ на заседании диссертационного совета Д.003.044.01 в Институте химии твердого тела и механохимии СО РАН по адресу: 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии твердого тела и механохимии СО РАН: <http://www.solid.nsc.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук



Г. П. Шахтшнейдер

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Разработка и конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и композиционных материалов, изучение процессов фазообразования на поверхности границы раздела фаз является одной из ключевых задач химии твердого тела. Среди огромного разнообразия функциональных материалов особое место занимают композиции, приготовленные на основе алмаза, который обладает высокой твердостью, теплопроводностью и химической инертностью. В настоящее время, в связи с созданием недорогих синтетических алмазов, ведутся исследования по созданию алмазосодержащих материалов для их использования в качестве теплоотводящих материалов или режущих инструментов. Трудность создания таких материалов заключается в том, что алмаз практически не поддается прессованию, в связи с чем необходимо использовать металл-связку, для получения инструментов необходимой формы и размеров. Свойства и износостойкость металл-алмазных композитов сильно зависят от взаимодействия на границе металл-алмаз, так как существуют проблемы, заключающиеся либо в отсутствии смачивания алмаза металлом, либо в карбидообразовании или графитизации алмаза. Очевидно, что для решения проблемы создания таких материалов необходимо проведение исследований, связанных с эволюцией как структурных, так и морфологических характеристик продуктов твердофазных химических реакций, и установление причин, определяющих фазовое и пространственное распределение продуктов превращений. В связи с этим для достижения требуемых свойств композиционных материалов на основе алмаза актуальными задачами становятся:

- исследование микроструктуры межфазной границы раздела металл-алмаз,
- поиск способов контролируемой модификации поверхности алмаза.

Решение этих задач позволит получать композиции с контролируемыми морфологическими характеристиками компонентов и, в итоге, позволит «управлять» структурой композиций и создавать новые материалы с перспективными функциональными свойствами.

Наиболее часто используемыми металлами в качестве связки при создании теплоотводящих алмазосодержащих материалов являются медь и алюминий в связи с их высокими значениями теплопроводности по сравнению с другими металлами и низкой стоимостью. Сочетание свойств материалов металлической матрицы (хорошая теплопроводность, пластичность) и алмаза (высокая теплопроводность, химическая стабильность, высокая твердость) позволяют получать композиционные материалы с высокой теплопроводностью и износостойкостью. Трудность создания композиционных материалов «металл-алмаз» заключается в низкой смачиваемости поверхности алмаза медью и алюминием, в результате чего общая теплопроводность металл - алмазного композита может быть ниже, чем теплопроводность чистой меди. При

использовании же других металлов общая теплопроводность композита может быть существенно снижена за счет низкой теплопроводности металла, в связи с чем их использование нецелесообразно.

Степень разработанности темы исследования.

В настоящее время в литературе описано два основных подхода для создания металл-алмазных композитов с высокой теплопроводностью. Один из эффективных методов улучшения свойств композитов «медь-алмаз» – это предварительная металлизация поверхности алмазных частиц. Нанесение тонких металлических слоев на поверхность алмазных частиц способствует увеличению смачиваемости их металлической матрицей, что, в свою очередь, способствует увеличению относительной плотности композитов и улучшает их свойства (теплопроводность, износостойкость). В литературе описано получение покрытий на алмазах, состоящих из хрома, титана, молибдена и вольфрама различными методами.

Второй подход - это добавление карбидообразующих элементов непосредственно в металлическую матрицу. В качестве добавок описано использование Mo, WC и ZrO_2 , Cr и B. Таким образом, варьируя состав исходной металлической связки (содержание карбидообразующего элемента или его оксида) можно варьировать свойства получаемых с их использованием алмазосодержащих композитов.

В литературе описаны различные методы для создания металл-алмазных композитов: горячее прессование, инфильтрация, в последнее время все больше внимания уделяется методам спекания с помощью порошковой металлургии - горячему прессованию и электроискровому спеканию (Spark Plasma Sintering, SPS). Особенностью последнего метода является пропускание импульсов электрического тока через прессуемый образец, в результате чего достигается быстрый и равномерный нагрев, что, в свою очередь, позволяет подавить рост зерна. Интересным является не только влияние данного метода спекания на свойства получаемых композитов, но и то, каким образом электрический ток влияет на скорость и интенсивность фазовых превращений в процессе спекания и на микроструктуру полученных объемных материалов.

В настоящее время получение таких композитов решается комплексным подходом, используя комбинацию различных методик. Анализ публикаций по данной теме показывает, что в настоящее время активно ведутся исследования процессов взаимодействия в системе «металл-алмаз», являющиеся необходимыми для создания высокотеплопроводящих композиционных материалов на основе алмаза. Понимание морфологических и фазовых превращений на границе металл/алмаз является важным инструментом для дизайна композиционных материалов на основе алмаза и возможности управления их свойствами.

Целью диссертационной работы являлось исследование фазовых и морфологических превращений в системах металл (Ni, W, Mo) - алмаз при

модификации поверхности алмаза методами химического осаждения из газовой фазы, электроискрового спекания и горячего прессования, а также изучение влияния модифицирования поверхности алмаза на теплопроводность композитов медь-алмаз.

Для достижения цели были поставлены **следующие задачи:**

1. Синтез и исследование микроструктуры и состава металлсодержащих покрытий на поверхности синтетических алмазов.

2. Исследование фазовых и морфологических особенностей межфазного взаимодействия в системах металл (Ni, W, Mo) - алмаз при электроискровом спекании и химическом осаждении металла из газовой фазы.

3. Исследование влияния полученных покрытий на теплопроводность композиций «медь-алмаз».

Научная новизна

Впервые получены никель-, вольфрам- и молибденсодержащие покрытия на поверхности микрокристаллов алмазов методами электроискрового спекания и горячего прессования с использованием металлических порошков (вольфрам, молибден) и оксида вольфрама WO_3 в качестве источников металла, а также методом химического осаждения из газовой фазы в реакторе с вращающейся камерой с использованием никелоцена $Ni(C_5H_5)_2$ и карбонила вольфрама $W(CO)_6$ в качестве прекурсоров. Установлены факторы, определяющие микроструктурные и морфологические особенности металлсодержащих покрытий на поверхности алмаза в процессах химического осаждения из газовой фазы, электроискрового спекания и горячего прессования.

Алмазы с модифицированной поверхностью использованы для синтеза теплопроводящих композиционных материалов «медь-алмаз» методами электроискрового спекания и горячего прессования, проведен сравнительный анализ влияния метода модификации и состава покрытия на алмазах, а также метода получения композиций с медью на основе модифицированных алмазов, на теплофизические свойства получаемых композитов.

Теоретическая и практическая значимость работы

Результаты проведенных исследований вносят вклад в понимание механизмов физико-химических процессов, происходящих при формировании металлических и карбидных покрытий с контролируемой морфологией и составом на поверхности алмаза, что необходимо для создания композиционных материалов с высокой теплопроводностью.

Показана возможность применения методов электроискрового спекания, горячего прессования и химического осаждения из газовой фазы для получения металлсодержащих покрытий на поверхности порошков алмаза. Получен композит «медь-алмаз» с использованием микрокристаллов, модифицированных молибденом (покрытие состоит из Mo, MoC и Mo_2C) с теплопроводностью 420 Вт/м·К.

Методология и методы исследования

Исследование включало в себя следующие этапы: получение металлосодержащих покрытий на поверхности микрокристаллов алмазов, синтез композитов металл-алмаз на их основе, исследование синтезированных материалов комплексом физико-химических методов. В работе использовались несколько подходов для получения покрытий на кристаллах алмаза. Первый способ – осаждение из газовой фазы с вращающейся камерой. Данный способ позволяет получать однородные покрытия на порошковых материалах. В качестве прекурсоров для получения покрытий использовались карбонил вольфрама $W(CO)_6$ и никелоцен $Ni(C_5H_5)_2$. Второй способ – получение покрытий твердофазным высокотемпературным способом, используя методы SPS и горячего прессования. В этом случае в качестве источника металла для получения покрытий использовались металлы и их оксиды. Введение оксидов продиктовано возможностью использовать свойства оксидов (летучесть) на протекание газотранспортных реакций в процессе синтеза. Полученные алмазы с покрытиями использовались для получения композитов «медь-алмаз» методами SPS и горячего прессования. Для исследования полученных алмазов с модифицированной поверхностью и композиционных материалов на их основе был использован ряд физико-химических методов: рентгенофазовый анализ, энергодисперсионная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, спектроскопия комбинационного рассеяния, измерение их температуропроводности и плотности.

Положения, выносимые на защиту

1. Схема взаимодействия никеля с алмазом при «низкотемпературном» отжиге в условиях электроискрового спекания.
2. Последовательность формирования вольфрамсодержащего покрытия при спекании порошков вольфрама (оксида вольфрама WO_3) и алмазов в процессах электроискрового спекания и горячего прессования.
3. Последовательность формирования карбидных фаз на поверхности алмаза в процессе химического осаждения из газовой фазы карбонила вольфрама $W(CO)_6$.
4. Механизм роста ориентированных углеродных нанотрубок на поверхности алмаза при химическом осаждении из газовой фазы никелоцена $Ni(C_5H_5)_2$.

Апробация результатов

Полученные результаты многократно представлялись на российских и международных конференциях, среди которых V Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция "Химические технологии функциональных материалов" (Новосибирск, 2019), Russia-Japan Joint Seminar "Non-equilibrium processing of materials: experiments and modeling" (Новосибирск, 2018), V International conference "Fundamental bases of mechanochemical technologies" (Новосибирск, 2018), 6-й международный научный семинар

«Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей» (Москва, 2017), The Russia-Japan conference «Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures» (Новосибирск, 2016), 23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM) (Япония, Нага, 2016), 54-я Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2016), International Conference on Functional Materials for Frontier Energy Issues (Новосибирск, 2015), 2 Всероссийская конференция с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов» (Новосибирск, 2015), International conference on diamond and carbon materials (Германия, Бад-Хомбург, 2015), 53 Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 2015), Химические технологии функциональных материалов: материалы междунар. Рос.-Казахстан. шк.-конф. студентов и молодых ученых (Новосибирск, 2015).

Личный вклад автора.

Поиск и анализ литературных данных проводились автором самостоятельно. Подготовка и проведение большей части экспериментов проводились автором или при его участии. Анализ полученных данных и написание научных статей проводилось совместно с научным руководителем и соавторами работ.

Структура и объем диссертации.

Диссертационная работа представлена на 117 страницах, содержит 12 таблиц и 65 рисунков. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, перечня используемых сокращений, списка литературы. Список цитируемой литературы включает 188 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении работы представлено обоснование актуальности темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, обоснованы научная новизна и практическая значимость работы, а также приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе представлен литературный обзор по теме исследования. Глава разбита на разделы: «Аллотропные формы углерода», «Взаимодействие в системах металл-углерод», «Синтез композиционных материалов на основе системы металл-алмаз», «Методы консолидации композиций металл-алмаз».

Во второй главе (экспериментальная часть) подробно описаны экспериментальные методики получения и исследования композиционных материалов на основе алмазов, а также приведены характеристики исходных реагентов и материалов, используемых в работе. Для получения металлсодержащих покрытий на алмазных частицах были использованы два метода: химическое осаждение из газовой фазы в реакторе с вращающейся камерой (Rotary chemical vapor deposition, RCVD) и отжиг смесей порошков

алмазов и металла (оксида металла) методами электроискрового спекания (Spark Plasma Sintering, SPS) и горячего прессования. Для получения объемных композиционных материалов «медь-алмаз» использовались методы SPS и горячего прессования.

В третьей главе «Фазовые и морфологические превращения в системе «никель-алмаз» при нагреве» описано взаимодействие порошков никеля и алмаза при их нагреве методами электроискрового спекания и традиционного спекания, а также получение никельсодержащих покрытий на алмазах методом RCVD.

В результате нагрева и приложения давления частицы никеля начинают спекаться между собой, образуя перешейки, и припекаться к поверхности алмаза (Рис. 1).

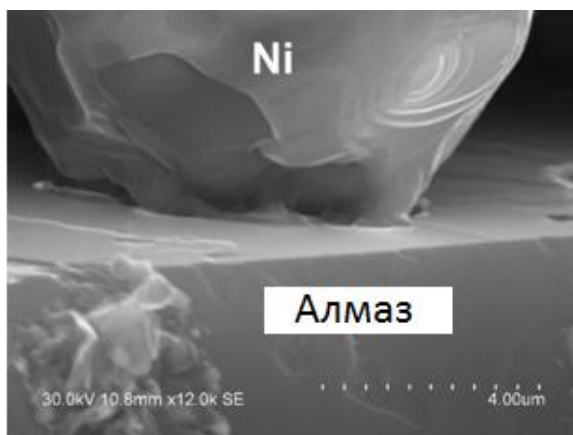


Рисунок 1 - Соединение между никелевой частицей и гранью алмаза в образце, полученном методом SPS

Грани кристаллов алмаза, наблюдаемые на сколе компакта, покрыты никельсодержащими «отпечатками» от частиц никеля, которые в процессе приготовления образца для просмотра в электронном микроскопе оторвались от поверхности алмаза. Данные «отпечатки» равномерно распределены по поверхности алмазных кристаллов (Рис. 2). Предполагено, что при нагреве порошков на контакте частиц никеля и алмаза образуется жидкоподобная фаза, образующаяся в результате пересыщения углеродом кристаллической решетки никеля.

Для получения никельсодержащих покрытий была проведена серия экспериментов RCVD, в ходе которых варьировали время осаждения и общее давление в камере (Табл. 1).

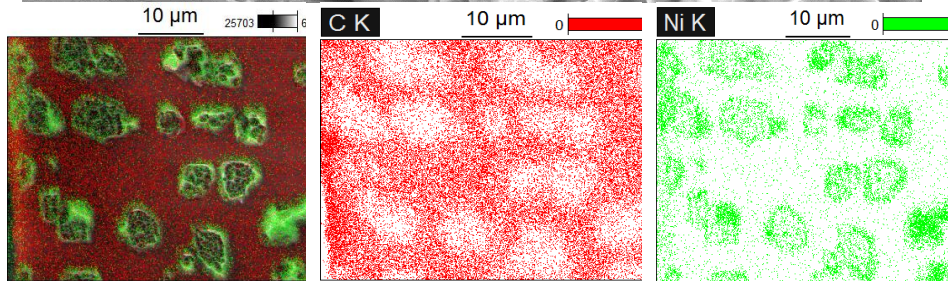
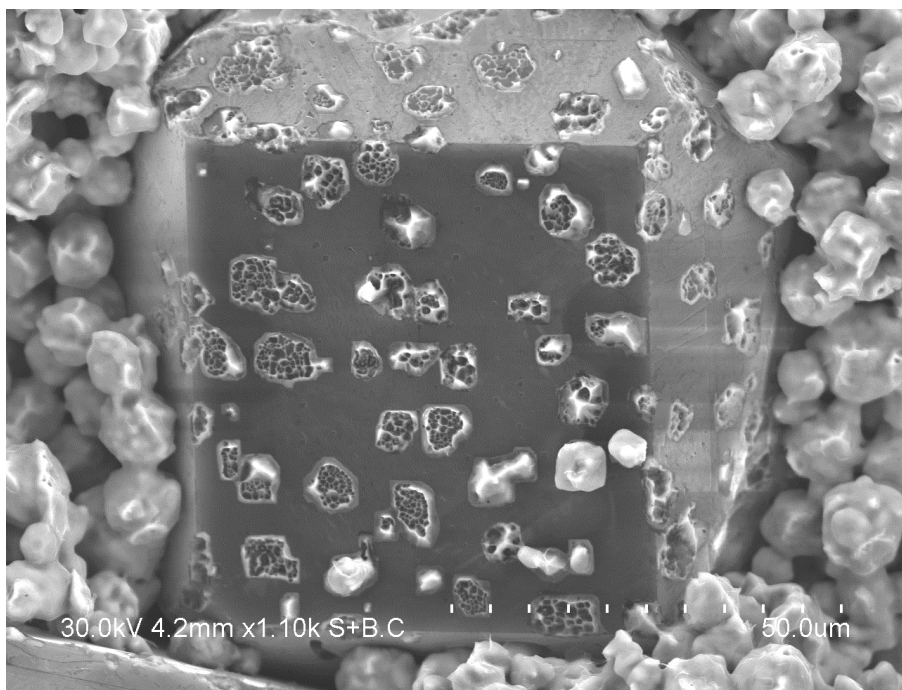


Рисунок 2 - Поверхность кристалла алмаза на сколе спеченного компакта «никель-алмаз» и карты элементного анализа, полученные с этой грани

Таблица 1 - Условия получения никельсодержащих покрытий на поверхности синтетических алмазов методом RCVD

№ образца	Общее давление в камере, Па	Время осаждения, мин
1	400	30
2	400	60
3	180	30
4	2000	30

Установлено, что методом RCVD, с использованием никелоцена $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ в качестве прекурсора, возможно получение никельсодержащих покрытий на поверхности алмаза. Состав и морфология полученных покрытий зависят от условий их получения. При давлении 400 Па на поверхности алмаза образуется покрытие толщиной ~ 1 мкм, состоящее из наноразмерных частиц никеля. При увеличении времени осаждения с 30 до 60 мин увеличивается толщина покрытия, что приводит к его отслоению и неоднородности. При изменении давления до 2000 Па толщина получаемого покрытия увеличивается до 5 мкм, а само покрытие приобретает волокнистую микроструктуру. Покрытие состоит из многочисленных волокон, расположенных в одном направлении перпендикулярно поверхности алмаза (Рис. 3).

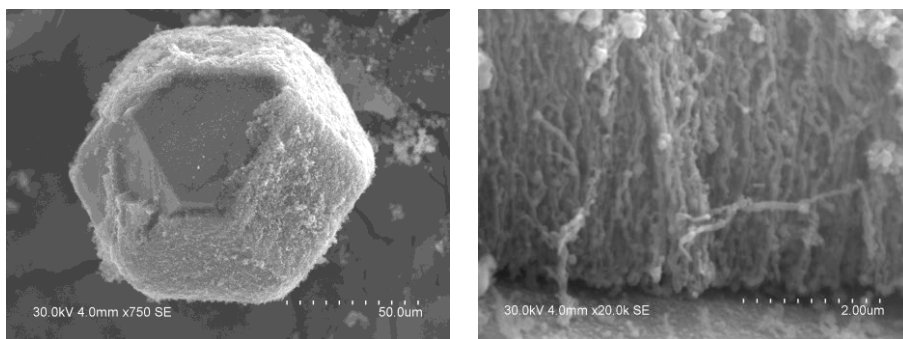


Рисунок 3 - Морфология никельсодержащего покрытия на поверхности синтетических алмазов после 30 мин RCVD- воздействия с давлением в камере 2000 Па при различных увеличениях

Структура данного покрытия была исследована методом просвечивающей электронной микроскопии (Рис. 4). Установлено, что покрытие состоит из многостенных углеродных нанотрубок, частично заполненных никелем.

Согласно общепринятой модели роста, существуют два механизма роста углеродных нанотрубок (УНТ): шапочный (tip-growth) и от основания (base-growth). По данным энергодисперсионного анализа установлено, что никель расположен преимущественно в основании углеродных волокон, непосредственно на поверхности алмаза, что свидетельствует о механизме роста от основания. В то же время, согласно данным электронной просвечивающей микроскопии, углеродные нанотрубки частично заполнены никелем (Рис. 4а). Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что в наших экспериментах УНТ растут по смешанному механизму роста. Изменение общего давления в камере с 400 Па до 180 Па способствует образованию более тонкого и равномерного покрытия (Рис. 5а). При общем давлении в камере 180 Па и

времени осаждения 30 мин на поверхности синтетических алмазов образуется тонкое однородное покрытие, состоящее из полусферических наноразмерных частиц никеля (Рис. 5б).

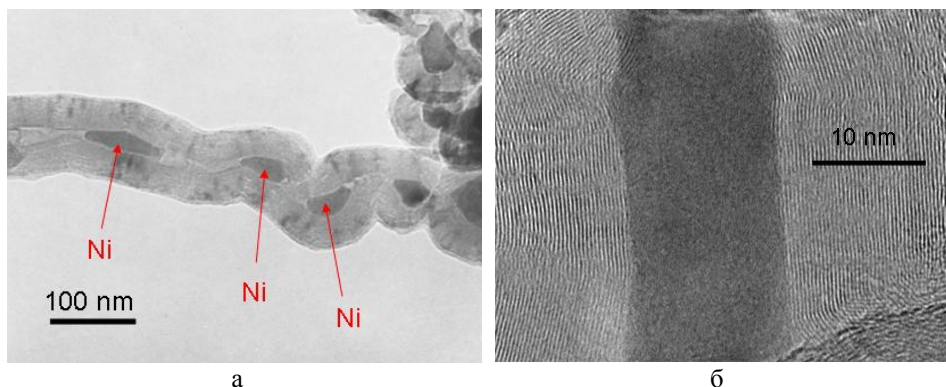


Рисунок 4 - Данные просвечивающей электронной микроскопии для углеродных нанотрубок, полученных на поверхности синтетических алмазов методом RCVD: нанотрубка, частично заполненная никелем (а); изображение сегмента нанотрубки высокого разрешения (б)

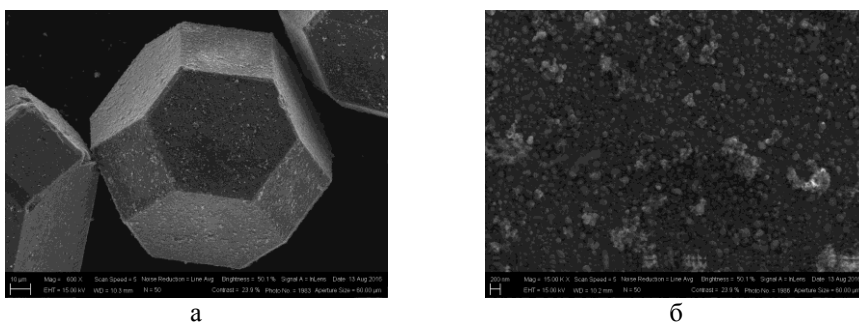
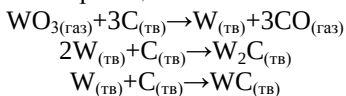


Рисунок 5 - Морфология никельсодержащего покрытия на поверхности синтетических алмазов после 30 мин RCVD-воздействия при общем давлении в камере 180 Па при различных увеличениях

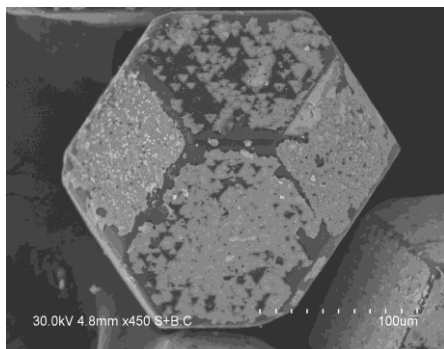
В четвертой главе «Фазовые и морфологические превращения в системе «вольфрам-алмаз» описано получение вольфрамсодержащих покрытий на микрокристаллах алмаза. Для получения покрытий нами исследовано взаимодействие порошков вольфрама и его оксида WO_3 в камерах установок SPS и горячего пресса, а также формирование покрытий в процессе химического

осаждения из газовой фазы с использованием карбонила вольфрама $W(CO)_6$ в качестве прекурсора.

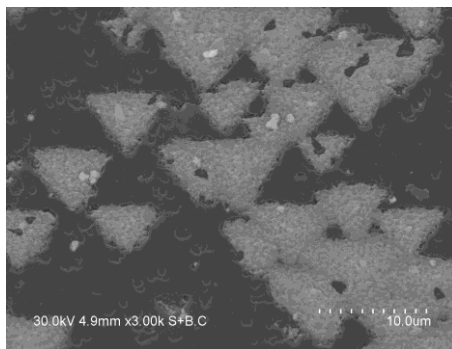
При спекании порошков вольфрама и алмазов методом SPS установлено, что однородное вольфрамсодержащее покрытие образуется на поверхности алмазов уже через 10 мин обработки при температуре 1000°C . Предполагается, что покрытия образуются преимущественно в результате восстановления хемосорбированного летучего оксида вольфрама WO_3 , содержащегося в порошке W, с последующей карбидизацией металла. Нами была предложена следующая последовательность реакций:



Таким образом, покрытие формируется по механизму газотранспортного переноса и хемосорбции летучего оксида. Для того чтобы выяснить, является ли воздействие электрического тока, проходящего через оснастку, необходимым для формирования покрытий, нами проведены эксперименты с использованием установки горячего прессования (где нагрев происходит с помощью внешних нагревательных элементов). После 10 мин обработки порошков вольфрама и алмазов на поверхности алмаза присутствуют частицы вольфрама, «прилипшие» к его поверхности, при этом сплошное покрытие не образуется. При увеличении времени обработки до 30 минут на поверхности алмазов образуется несплошное покрытие (Рис. 6а) с образованием треугольных фигур травления (Рис. 6б).



а



б

Рисунок 6 – Морфология неоднородного покрытия, образующегося после обработки порошков вольфрама и алмазов в установке горячего прессования в течение 30 мин при различных увеличениях

Нами был проведен дополнительный эксперимент, где в качестве источника вольфрама использовали оксид вольфрама WO_3 . После 10 мин обработки в установке горячего прессования смеси порошков алмазов с оксидом вольфрама

на поверхности алмазов образуется неоднородное покрытие, состоящее из вольфрама, карбидов вольфрама WC и W_2C и оксидов вольфрама WO_3 и WO_2 . Такой состав может быть объяснен неполным восстановлением оксида вольфрама WO_3 в процессе обработки. Для более полного восстановления оксида вольфрама было увеличено время обработки. Так, после 30 мин на поверхности алмазов образуется сплошное покрытие, состоящее из кристаллитов размером порядка 2 мкм (Рис. 7). Содержание металлического вольфрама в покрытии значительно возрастает с увеличением продолжительности обработки. Оксиды вольфрама в составе покрытия отсутствуют, что свидетельствует об их полном восстановлении в процессе горячего прессования.

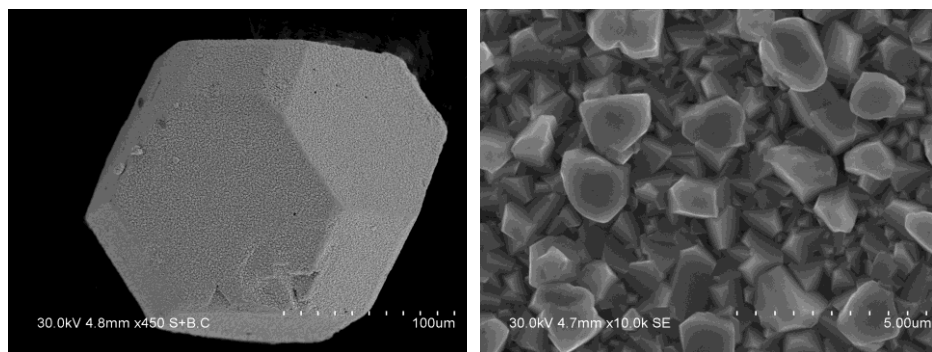


Рисунок 7 - Однородное покрытие, образующееся после обработки в установке горячего прессования в течение 30 мин при различных увеличениях

При формировании покрытия сначала происходит восстановление оксида вольфрама, который осаждается на частицах алмаза (подложке), а затем восстановленный вольфрам взаимодействует с углеродом (алмаз) с образованием карбидов на границе металл-алмаз. Скорость реакции восстановления оксида вольфрама WO_3 (реакция газ-твердое) гораздо выше, чем скорость образования карбидов (реакция твердое-твердое). При образовании покрытия обработка в течение 30 мин является недостаточной для образования карбидных фаз (по реакции твердое-твердое) в количестве, необходимом для их обнаружения методом РФА. После дополнительного отжига происходит карбидизация восстановленного металла и увеличивается содержание карбидных фаз.

При получении вольфрамсодержащих покрытий методом RCVD с использованием карбонила вольфрама в качестве прекурсора была установлена зависимость морфологии и состава покрытий от длительности процесса (Рис. 8). После 30 мин RCVD-воздействия на поверхности синтетических алмазов образуется несплошное покрытие (Рис. 8а), состоящее преимущественно из

карбида вольфрама WC (гексагональная модификация). После 60 мин RCVD воздействия на поверхности алмазов образуется сплошное покрытие (Рис. 8б), появляются фазы W_2C и W.

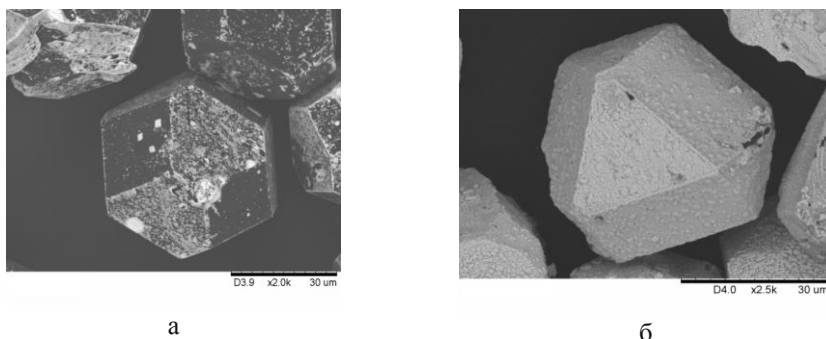


Рисунок 8 - Морфология покрытий на поверхности синтетических алмазов после 30 мин RCVD- воздействия (а), после 60 мин RCVD- воздействия (б).

В пятой главе «Консолидация композиционных смесей «медь-алмаз» для получения композиционных материалов» описано получение композиционных материалов «медь-алмаз» с использованием алмазов с модифицированной поверхностью и без предварительной модификации поверхности. Установлено, что модификация поверхности алмазов приводит к увеличению теплопроводности композитов медь-алмаз в 2,8 раза в сравнении с теплопроводностью композитов медь-алмаз с использованием алмазов без покрытий.

Для определения влияния размера исходных алмазных частиц на теплопроводность композитов «медь-алмаз» были получены образцы с использованием микрокристаллов алмазов размером 50, 100 и 200 мкм. Было установлено, что теплопроводность компактов, полученных с использованием микрокристаллов алмазов 50 и 100 мкм практически одинакова, в то время как использование алмазных частиц размером 200 мкм ведет к небольшому снижению теплопроводности (Табл. 2).

Таблица 2 - Зависимость теплопроводности композитов «медь-алмаз» от среднего размера алмазных частиц

№	Средний размер алмазных частиц, мкм	Теплопроводность, Вт/(м·К)
1	50	150
2	100	150
3	200	138

Такая зависимость связана с проблемой равномерного распределения крупных алмазных частиц в медной матрице. Значения теплопроводности медь-алмазных композитов в случае использования алмазов без покрытия ниже теплопроводности чистой меди, что обусловлено низкой смачиваемостью алмазных частиц медной матрицей и образованием пустот на границе медь/алмаз (Рис. 9).

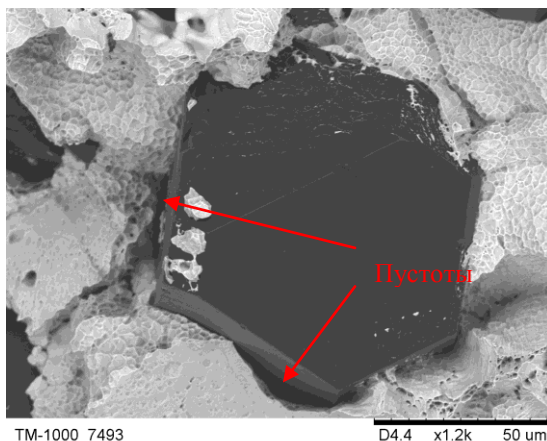


Рисунок 9 - Микроструктура композита «медь-алмазы», полученного методом электроискрового спекания при 920 °С

Покрытия на поверхности алмазных частиц могут увеличить смачиваемость и, как следствие, теплопроводность композитов.

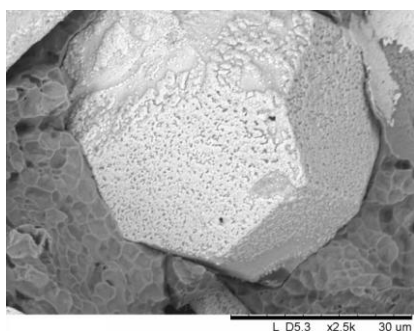
Установлено, что теплопроводность медь-алмазных композитов с использованием алмазов с никельсодержащими покрытиями ниже, чем теплопроводность медь-алмазных композитов, полученных с использованием исходных алмазов без покрытий (Табл. 3). Одно из возможных объяснений такой низкой теплопроводности - углеродный слой на никелевых частицах, препятствующий смачиванию алмазных частиц медной матрицей.

Полученные значения теплопроводности для композитов «медь-алмаз» показали, что использование тонких (менее 1 мкм) вольфрамсодержащих и молибденсодержащих покрытий на микрокристаллах синтетических алмазов значительно увеличивает смачиваемость наполнителя медной матрицей (Рис. 10). При этом на границе медная связка - наполнитель не образует пустот, что, в свою очередь, приводит к увеличению теплопроводности по сравнению с композитами, полученными с использованием алмазов с немодифицированной поверхностью.

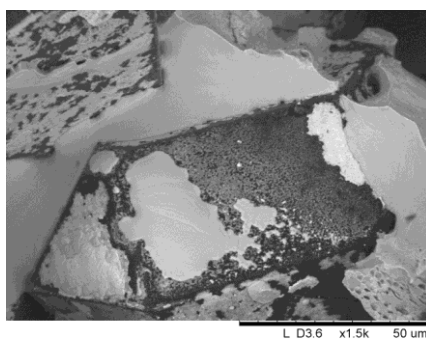
Таблица 3 – Условия компактирования и свойства композиционных материалов на основе системы «медь-алмаз» с использованием алмазов с модифицированной поверхностью

Метод получения покрытия	Метод спекания композитов «медь-алмаз»	Температура спекания, °С	Средний размер алмазных частиц, мкм	Состав покрытия	Относительная плотность, %	Теплопроводность, Вт/(м·К)
RCVD	SPS	920	50	WC	87	132
RCVD	SPS	920	200	WC, W ₂ C, W	77	245
RCVD	SPS	920	50	WC, W ₂ C, W	91	340
RCVD	SPS*	940	50	WC, W ₂ C, W	97	310
RCVD	HP	920	50	WC, W ₂ C, W	85	150
RCVD	HP	1080	50	WC, W ₂ C, W	73	168
RCVD	SPS	920	100	Ni	83	98
RCVD	HP	920	100	Ni	85	90
SPC	SPS	920	200	W ₂ C, W	81	183
SPC	SPS	920	200	MoC, Mo ₂ C, Mo	79	420
SPC	HP	920	100	WC, W ₂ C, W	54	243

* обозначен образец, где давление в процессе спекания составляло 50МПа



а



б

Рисунок 10 - Микроструктура композита «медь-алмаз» с W-содержащим покрытием»(а) и композита «медь-алмазы с Mo-содержащим покрытием»(б), полученных методом электроискрового спекания при 920 °С

Наибольшие значения теплопроводности (340 Вт/(м·К) и 420 Вт/(м·К)) наблюдаются у образцов, синтезированных с использованием алмазных частиц с

вольфрамсодержащим покрытием, полученным методом RCVD, и у образцов, полученных с использованием алмазных частиц с молибденсодержащим покрытием, полученным методом SPS (Табл. 3).

Исходя из данных, представленных в таблице 3, можно сделать вывод, что для получения высоких значений теплопроводности композитов важными параметрами являются относительная плотность композитов и тепловое сопротивление на границе медь-алмаз. Низкие значения теплового сопротивления обеспечиваются хорошей смачиваемостью алмазных частиц медью, а также составом и морфологией металлсодержащего покрытия на алмазных частицах.

В шестой главе «Твердофазное взаимодействие в системе «никель-наноалмаз»» представлены результаты получения и исследования пористых частично графитизированных материалов на основе наноалмазов. При создании теплопроводящих композиций графитизация алмаза нежелательна, так как образование графита снижает общую теплопроводность композита. В то же время для получения графитизированных материалов с высокой удельной поверхностью, никель, наоборот, может использоваться как катализатор графитизации. При спекании порошков никеля и наноалмазов, с последующим селективным растворением никеля возможно получение пористых частично графитизированных 3D-материалов. Каталитическая графитизация в данном случае может быть использована как эффективный инструмент для управления фазовым составом и микроструктурой получаемых материалов. Методами электроискрового спекания и горячего прессования были синтезированы композиционные материалы из смеси порошков «никель-наноалмазы». Установлено, что каталитическая активность никеля приводит к графитизации и быстрому росту графитовых пластинок в процессе спекания, что приводит к уменьшению удельной поверхности пористых углеродных материалов после селективного растворения никеля (Табл. 4)

Таблица 4 – Условия спекания смесей порошков «никель-наноалмазы», I_D/I_G и удельная поверхность пористых углеродных материалов, полученных селективным растворением никеля из спеченных компактов

№ образца	Температура спекания, °C	Время выдержки при максимальной температуре, мин	I_D/I_G	Удельная поверхность, м ² /г
1	800	3	0,86	240
2	800	10	0,95	180
3	1000	3	0,21	20

При спекании порошка наноалмазов без введения добавок теми же методами, происходит увеличение удельной поверхности углеродного материала наряду с возрастанием степени графитизации (Табл. 5). Это объясняется образованием слоистых (луковичных) структур при графитизации наноалмазов. При спекании порошков наноалмазов возможно получение объемных компактных материалов с высокой удельной поверхностью (до 510 м²/г).

Таблица 5 - Условия спекания и удельная поверхность компактов, полученных из наноалмазов без добавок никеля

№ образца	Метод спекания	Время спекания, мин	Температура спекания, °С	Удельная поверхность, м ² /г
1	SPS	10	900	320
2	SPS	10	1200	480
3	HP	15	1200	380
4	HP	30	1200	330
5	HP	15	1500	510

Для некоторых образцов наблюдается небольшое снижение удельной поверхности, что связано с тем, что на удельную поверхность влияют два фактора: графитизация в процессе спекания и консолидация с применением давления, которая препятствует образованию новых пор. Когда процесс графитизации начинает преобладать, происходит увеличение удельной поверхности.

ВЫВОДЫ

1. Методами электроискрового спекания и традиционного спекания получены композиционные материалы из смеси порошков «никель-алмаз». Результаты исследований фазовых и морфологических характеристик данных композиций позволяют предположить растворение углерода в никеле, достижение пересыщения и последующий распад метастабильной фазы, который приводит к выделению на поверхности никелевых частиц углерода, а на поверхности алмаза - никеля.
2. Методом химического осаждения из газовой фазы, с использованием никелоцена Ni(C₅H₅)₂ в качестве прекурсора, на поверхность кристаллов синтетических алмазов осаждены никельсодержащие покрытия. Установлено, что морфология и фазовый состав покрытий зависят от условий их получения (общее давление в реакционной камере, время

осаждения). Показана возможность и предположен механизм роста ориентированных углеродных нанотрубок на поверхности алмаза.

3. Методами электроискрового спекания и горячего прессования, с использованием порошков вольфрама, молибдена и оксида вольфрама WO_3 в качестве источников металла, получены металлсодержащие покрытия на поверхности микрокристаллов синтетических алмазов. Изучены фазовые и морфологические характеристики образующихся покрытий. Предложен механизм формирования покрытия за счет хемосорбции и восстановления летучего оксида WO_3 с последующей реакцией карбидизации металла.
4. Исследованы морфологические и фазовые изменения при осаждении из газовой фазы карбонила вольфрама $W(CO)_6$ на поверхность микрокристаллов синтетического алмаза. Установлена последовательность формирования фаз, содержащихся в покрытии: на начальных стадиях реакции образуется преимущественно WC , а при увеличении времени обработки в покрытии содержатся карбидные фазы WC и W_2C и металлический W .
5. Методами электроискрового спекания и горячего прессования с использованием исходных микрокристаллов алмаза и алмазов с модифицированной поверхностью, получены композиты «медь-алмаз». Исследовано влияние модифицирования поверхности алмаза на теплопроводность композиционных материалов «алмаз – медная связка». Модификация поверхности алмазов молибденом приводит к увеличению теплопроводности композитов «алмаз – медная связка» в 2,8 раза по сравнению с композитами на основе немодифицированных алмазов.
6. Электроискровым спеканием и горячим прессованием порошков наноалмазов получены пористые частично графитизированные углеродные материалы. Показано, что электроискровым спеканием наноалмазов могут быть получены пористые углеродные материалы с удельной поверхностью, превышающей удельную поверхность исходных наноалмазов.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих статьях:

1. Towards a better understanding of nickel/diamond interactions : the interface formation at low temperatures / B. B. Bokhonov, **A. V. Ukhina**, D. V. Dudina, K. B. Gerasimov, A. G. Anisimov, V. I. Mali // RSC Advances. – 2015. – Vol. 5, iss. 64. – P. 51799–51806.
2. Porous electrically conductive materials produced by Spark Plasma Sintering and Hot Pressing of nanodiamonds / **A.V. Ukhina**, D.V. Dudina, A.G. Anisimov, V.I. Mali, N.V. Bulina, I.A. Bataev, I.N. Skovorodin, B.B. Bokhonov // Ceramics International. – 2015. – Vol. 41. – P. 12459–12463.
3. Morphological features of W- and Ni-containing coatings on diamond crystals and properties of diamond-copper composites obtained by Spark Plasma Sintering / A. Ukhina, B. Bokhonov, D. Samoshkin, S. Stankus, D. Dudina, E. Galashov,

- H. Katsui, T. Goto, H. Kato // *Materials Today: Proceedings*. – 2017. – Vol. 4, iss. 11. – P. 11396–11401.
4. Multiwalled carbon nanotube forests grown on the surface of synthetic diamond crystals/ Bokhonov B.B., **Ukhina A.V.**, Dudina D.V., Katsui H., Goto T., Kato H. // *Ceramics International*. - V. 43. – 2017. - P. 10606–10609.
 5. Влияние модифицирования поверхности синтетических алмазов никелем или вольфрамом на свойства композиций медь-алмаз / **А. В. Ухина**, Д. В. Дудина, Д. А. Самошкин, Е. Н. Галашов, И. Н. Сквородин, Б. Б. Бохонов // *Неорганические материалы*. – 2018. – Т. 54, № 5. – С. 446–453.
 6. Structural characterization of carbon-based materials obtained by Spark Plasma Sintering of nongraphitic carbon with nickel and iron as catalysts and space holders/ **Ukhina A.V.**, Bokhonov B.B., Dudina D.V., Yubuta K., Kato H. // *Ceramic Transactions*. – 2018. – Vol. 261. – P. 117- 126.

Тезисы докладов и статьи в сборниках трудов конференций:

1. Исследование структурных и морфологических особенностей формирования никель-и вольфрамсодержащих покрытий на поверхности синтетического алмаза / Ухина А.В., Дудина Д.В., Бохонов Б.Б. // V Международная Российско-Казахстанская научно-практическая конференция "Химические технологии функциональных материалов", посвященная 85-летию КазНУ им. Аль-Фараби, 16-18 мая 2019 года, Новосибирск, с.198.
2. Deposition of tungsten-containing films on the surface of synthetic diamond crystals during hot pressing and Spark Plasma Sintering / A.V. Ukhina, D.V. Dudina, B.B. Bokhonov // Russia-Japan Joint Seminar "Non-equilibrium processing of materials: experiments and modeling" October 1-3, 2018, Novosibirsk, Russia, p. 84.
3. Morphological and phases changes during Spark Plasma Sintering of mechanically activated carbon-metal mixtures / A.V. Ukhina, B.B. Bokhonov, D.V. Dudina, M.A. Esikov // Book of Abstracts of V International conference "Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies", June 25-28, 2018 Novosibirsk, Russia, p. 45.
4. Получение композиций «металл-углерод» методом электроискрового спекания и исследование их структуры и свойств / Ухина А.В., Дудина Д.В., Бохонов Б.Б. // 6-й международный научный семинар «Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей», 1-3 июня 2017, Москва, Россия, с. 24-27.
5. Morphological features of W- and Ni-containing coatings on diamond crystals and properties of copper-coated diamond composites obtained by Spark Plasma Sintering / A. Ukhina, D. Dudina, B. Bokhonov, D. Samoshkin, S. Stankus, H. Katsui, H. Kato // The Russia-Japan conference «Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures – 2016», October 31st - November 3rd, 2016, Novosibirsk, Russia, p.42.

6. Spark Plasma Sintering of metastable forms of carbon with iron and nickel: application to the design of porous and composite materials/ Arina Ukhina, Dina Dudina, Boris Bokhonov, Hidemi Kato // 23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM) 2016, July 3rd-8th, Nara, Japan, p. 103.
7. Surface modification of synthetic diamond with tungsten / Ukhina A., Yusuf A., Dudina D., Galashov E., Bokhonov B. // IFOST Proceedings 2016 11th International Forum on Strategic Technology, June 1-3, 2016, Novosibirsk, Russia, Article number 7884199, P. 95-98.
8. Синтез металл-алмазных теплопроводящих композитов / Ухина А.В., Юсуф А.А. // Материалы 54-я международной научной студенческой конференции, 16-20 апреля 2016 г., Новосибирск, с. 33.
9. Interaction between nickel and diamond particles during sintering of powder mixtures / Ukhina A. V., Dudina D. V., Bokhonov B. B., Anisimov A. G., Mali V. I. // International Conference on Functional Materials for Frontier Energy Issues, 1–5 October 2015, Novosibirsk, p.62.
10. Взаимодействие углерода с металлами подгруппы железа при электроискровом спекании / Д.В. Дудина, Б. Б. Бохонов, А. В. Ухина, А. Г. Анисимов, В. И. Мали // 2 Всероссийская конференция с международным участием «Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов», 25-28 октября 2015 г, Новосибирск, с. 54.
11. Preparation of diamond - metal composites by Spark Plasma Sintering / A.V. Ukhina, D.V. Dudina, B.B. Bokhonov, V.I. Mali, A.G. Anisimov // International conference on diamond and carbon materials, Germany, Bad Homburg, 6-10 September 2015 [P1.10] электронный сборник.
12. Получение углеродсодержащих пористых материалов методами электроискрового спекания и горячего прессования / А. В. Ухина // 53 Международная научная студенческая конференция, 11-17 апреля 2015г, Новосибирск, с. 161.
13. Пористые электропроводящие материалы, полученные компактированием порошков наноалмазов методами электроискрового спекания и горячего прессования / А. В. Ухина, Д.В. Дудина, А.Г. Анисимов, В.И.Мали, Н.В. Булина, И.А. Батаев, И.Н. Сковородин, Б.Б. Бохонов // Химические технологии функциональных материалов: материалы междунар. Рос.-Казахстан. шк.-конф. студентов и молодых ученых, Новосибирск, 8–11 июля 2015. – Новосибирск : Изд-во НГТУ. 2015. – С. 210-211.

Благодарности

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.х.н. Бохонову Б.Б. за руководство, постановку задачи и обсуждение полученных результатов, а также д.т.н. Дудиной Д.В. за помощь на протяжении всей работы. Автор выражает благодарность сотрудникам ИХТТМ СО РАН: к.х.н. Матвиенко А.А., к.ф.-м.н. Булиной Н.В., к.х.н. Герасимову К.Б., к.х.н. Матейшиной Ю.Г., инж. Чуприковой Т.А., а также сотрудникам других институтов: д.ф.-м.н. Станкусу С.В., м.н.с. Самошкину Д.А. (ИТ СО РАН), н.с. Галашову Е.Н. (НГУ), м.н.с. Есикову М.А., к.ф.-м.н. Мали В.И. и к.ф.-м.н. Анисимову А.Г. (ИГиЛ СО РАН).