

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт химии твердого тела и механохимии
Сибирского отделения Российской академии наук

На правах рукописи

Ухина Арина Викторовна

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

02.00.21 - химия твердого тела

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук
Бохонов Борис Борисович

Новосибирск - 2019

Введение.....	4
1 Литературный обзор	16
1.1 Аллотропные формы углерода	16
1.2 Взаимодействия в системах «металл-углерод».....	19
1.2.1 Влияние размера частиц металла на растворимость углерода в металле и температуру эвтектики «металл-углерод»	21
1.2.2 Влияние атмосферы проведения реакции и природы металла на характер каталитического травления углерода металлами.....	23
1.2.3 Рост углеродных нанотрубок в присутствии металлов	26
1.3 Синтез композиционных материалов на основе систем «металл-алмаз».....	29
1.3.1 Формирование покрытий на кристаллах алмаза	29
1.3.2 Объемные композиционные материалы на основе алмаза	33
1.4. Методы консолидации композиций «металл-алмаз»	37
1.4.1. Горячее прессование	37
1.4.2 Спекание с применением электромагнитного поля.....	38
1.4.3 Электроискровое спекание (Spark Plasma Sintering, SPS).....	39
Заключение к главе 1	42
2 Объекты и методы исследования.....	43
2.1 Реагенты и материалы.....	43
2.2 Методики экспериментов	45
2.2.1 Осаждение металлсодержащих покрытий на поверхность алмазов методом химического осаждения из газовой фазы в реакторе с вращающейся камерой	45
2.2.2 Получение металлсодержащих покрытий методами электроискрового спекания и горячего прессования.....	46
2.2.3 Консолидация композиционных материалов «металл-алмаз»	47
2.3 Физико-химические методы исследований полученных композиционных материалов....	49
2.3.1 Растровая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия	49
2.3.2 Рентгенофазовый анализ	49
2.3.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния	49
2.3.4 Измерение теплопроводности.....	50
2.3.5 Термический анализ.....	50
2.3.6 Измерение удельной поверхности.....	50
3. Фазовые и морфологические превращения в системе «никель-алмаз» при нагреве.....	51
3.1 Взаимодействие алмаза с металлическим никелем в процессе отжига смесей порошков	51

3.2 Формирование никельсодержащих покрытий на поверхности алмаза в процессе химического осаждения из газовой фазы	59
Заключение к главе 3	65
4. Фазовые и морфологические превращения в системе «вольфрам-алмаз»	67
4.1 Взаимодействие алмаза с металлическим вольфрамом и оксидом вольфрама WO_3 в процессе отжига смесей порошков	67
4.2 Формирование вольфрамсодержащих покрытий на поверхности алмаза в процессе химического осаждения из газовой фазы	84
Заключение к главе 4	87
5. Консолидация композиционных смесей «медь-алмаз» для получения теплопроводящих материалов	89
5.1 Структура и фазовый состав спеченных композитов	89
5.2 Теплопроводность спеченных композитов	92
Заключение к главе 5	94
6 Твердофазное взаимодействие в системе «никель-наноалмаз»	94
6.1 Графитизация наноалмаза в присутствии никеля при электроискровом спекании. Получение пористых графитизированных материалов	95
6.2 Структурные превращения наноалмазов, не содержащих металлических добавок, при электроискровом спекании и горячем прессовании	97
Заключение к главе 6	97
ВЫВОДЫ	99
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ИСПОЛЪЗУЕМЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ	101
Список литературы:	102

Введение

Актуальность темы

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 необходимых 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. Поэтому 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 различных 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 [1-9], в связи с их высокими значениями теплопроводности по сравнению с другими металлами и низкой стоимостью (см. рисунок 1) [10].

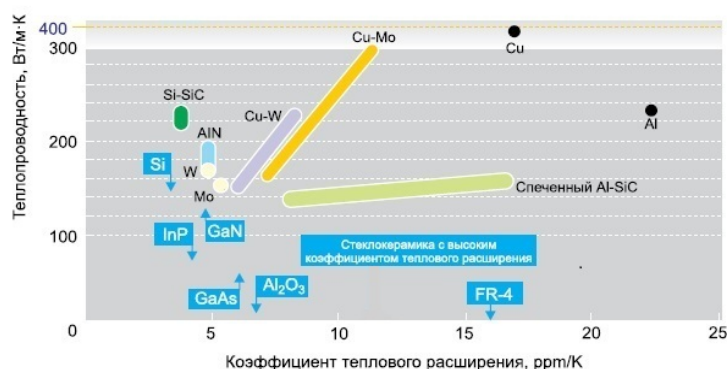


Рисунок 1 - Значения теплопроводности и коэффициентов термического расширения для различных веществ

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 [1]. 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 [1], титана [2, 11], молибдена [3, 12], вольфрама [4,13] различными методами.

Второй подход - это добавление карбидообразующих элементов непосредственно в металлическую матрицу. В работе [14] в качестве добавок были использованы Mo, WC и ZrO₂.

В работе [15] в качестве легирующих добавок были использованы Cr и В. В работах [16-17] было показано, что введение Zr в медную матрицу способствует увеличению смачиваемости алмазных частиц и получению композитов с высокой теплопроводностью. В работе [18] было установлено, что добавка кремния в металлическую матрицу (Al) способствует увеличению теплопроводности композитов «алюминий-алмаз». В работах [19-20] было установлено, что происходит образование молибденсодержащих слоев на границе металл/алмаз при нагревании порошков синтетических алмазов и оксида молибдена MoO_3 . В работах описано, что такое взаимодействие происходит через газовую фазу. Толщина покрытия прямо пропорциональна содержанию оксида молибдена в исходном порошке [21]. Таким образом, варьируя состав исходной металлической связки (содержание карбидообразующего элемента или его оксида) можно варьировать свойства получаемых с их использованием алмазосодержащих композитов.

Еще один важный аспект при получении высокотеплопроводящих металл-алмазных композитов - это способ их получения. В литературе описаны различные методы для создания металл-алмазных композитов: горячее прессование [16, 22], инфильтрация [18, 23], в последнее время все больше внимания уделяется методам спекания с помощью порошковой металлургии - горячему прессованию и электроискровому спеканию (Spark Plasma Sintering, SPS) [1,6,24-25]. 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 эффект 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.

Помимо этого, известен ряд патентов по созданию высокотеплопроводящих композитов на основе алмаза:

Таблица 1 - Патенты по высокотеплопроводящим композиционным материалам на основе алмаза

Номер патента	Состав	Теплопроводность, Вт/мК	Недостатки
US 5783316 [26]	D(алмаз)+Cu-Ag	≈ 400	Недостатками этого теплоотводящего элемента являются его относительно высокий удельный вес, обусловленный высоким удельным весом меди, и высокий температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР), также определяемый медью. Последнее приводит к значительной температурной деформации изделия при повышенных температурах.
US 6031285 [27]	D(алмаз)- Cu, Ag, Au, Al, Mg и Zn+ карбиды Cr и 4a 5a групп таблицы Менделеева	230-730	Наименьшее значение теплопроводности достигается тогда, когда металлическая связка состоит из Ag, Cu и Mg, а наибольшее значение достигается тогда, когда металлическая связка состоит преимущественно из Ag и небольшого количества Cu. Недостатками изобретения являются: низкие теплопроводящие свойства при использовании Al, Mg и Zn, и высокая стоимость при использовании Ag и Au.
US 6270848 [28]	D(алмаз)- Ag, Cu, Au и Al + карбиды Ti, Zr и Hf	300-900	Недостатками этого материала являются сложная технология и высокая стоимость продукта.
RU 2270821 [29]	D(алмаз)+Si +SiC	400-550	Недостаток этого метода заключается в плохом контроле и отсутствии способа регулирования количества получаемого SiC, остаточного кремния или остаточной пористости, остающейся в композите.

Данная работа направлена на исследование морфологии, структуры и фазового состава на границе металл-алмаз при их взаимодействии. Перспективность работы обусловлена необходимостью создания материалов с высокой теплопроводностью, в связи с прогрессирующей микроминиатюризацией полупроводниковых приборов и проблемой, связанной с отводом тепла от работающего устройства. Площадь теплоотвода таких приборов обычно очень мала ($50\text{-}100\text{мм}^2$), а плотности рассеиваемой мощности могут достигать до $1,6 \cdot 10^5 \text{ Вт/мм}^2$, поэтому рассеяние тепла с помощью обычных материалов (медь, алюминий, оксид бериллия) оказывается недостаточным. В связи со столь малой площадью поверхности теплового контакта необходимо создание теплоотводящего материала, обладающего гораздо большей теплопроводностью, с возможностью варьирования размеров и адекватного срока его службы. Такие материалы могут быть использованы в мощных полупроводниковых приборах: микропроцессорах, мощных лазерных диодах, светодиодах, микроэлектромеханических системах, транзисторах большой мощности и т. д.

Анализ публикаций по данной теме показывает, что в настоящее время активно ведутся исследования процессов взаимодействия в системе «металл-алмаз» и созданию 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.

Таким образом, тема диссертационной работы представляет интерес как с научной, так и с практической точек зрения.

Целью настоящей 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 поставленной цели были сформулированы **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 работы заключается в следующем:

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 диссертационного исследования:

Исследование включало в себя следующие этапы: получение металлсодержащих покрытий на поверхности микрокристаллов алмазов, синтез композитов металл-алмаз на их основе, а также 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 течение синтеза. Полученные алмазы с покрытиями использовались для получения композитов «медь-алмаз» методами SPS и горячего прессования. Полученные алмазы с модифицированной поверхностью и композиционные материалы на их основе были исследованы рядом физико-химических методов: рентгенофазовым анализом, энергодисперсионной спектроскопией, сканирующей электронной микроскопией, просвечивающей электронной микроскопией, спектроскопией комбинационного рассеяния, измерением их температуропроводности и плотности.

На защиту выносятся следующие положения:

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 работы.

Результаты, изложенные в диссертационной работе, докладывались и обсуждались на ежегодных научных семинарах ИХТТМ СО РАН, а также на различных всероссийских и международных конференциях: International conference on diamond and carbon materials (Germany, Bad Homburg, 2015), 2 Всероссийской конференции с международным участием Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов (Новосибирск, 2015), International Conference on Functional Materials for Frontier Energy Issues (Новосибирск, 2015), 53-й Международной научной студенческой конференции, Российско-Казахстанской школе-конференции студентов и молодых ученых «Химические технологии функциональных материалов» (Новосибирск, 2015), 54-й международной научной студенческой конференции (Новосибирск, 2016), 23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (Nara, Japan, 2016), 11th International Forum on Strategic Technology, (Новосибирск, 2016), Russia-Japan conference «Advanced Materials: Synthesis, Processing and Properties of

Nanostructures» (Новосибирск, 2016), 6-м международном научном семинаре «Перспективные технологии консолидации материалов с применением электромагнитных полей» (Москва, 2017), Russia-Japan Joint Seminar “Non-equilibrium processing of materials: experiments and modeling” (Новосибирск, 2018), V International Conference "Fundamental Bases of Mechanochemical Technologies" (Новосибирск, 2018), V Международной Российско-Казахстанская научно-практической конференция "Химические технологии функциональных материалов" (Новосибирск, 2019).

Диссертационная работа выполнена в лаборатории неравновесных твердофазных систем Института химии твердого тела и механохимии СО РАН при поддержке грантов Российского фонда фундаментальных исследований (проект «мол_а» № № 16-33-0010916, тема проекта «Исследование структуры и морфологии покрытий, нанесенных на поверхность синтетических алмазов, для повышения эффективности спекания с металлическими матрицами»; проект мол_а_вед № 15-33-20061, тема проекта «Дизайн металл-углеродных композитов и пористых углеродных материалов в условиях контролируемой графитизации при консолидации порошков»), гранта для прохождения стажировки в институте исследования материалов Университета Тохоку (Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai, Japan) в лаборатории профессора Хидеми Като (Prof. Hidemi Kato), тема научного проекта «Development of porous graphitic carbon materials by Spark Plasma Sintering and selective dissolution using Fe-subgroup metals as graphitization catalysts and space holders». Отдельные материалы диссертационной работы были представлены и отмечены следующими наградами: Диплом 2 степени в конкурсе докладов аспирантов и молодых ученых на V Международной Российско-Казахской научно-практической конференции «Химические технологии функциональных материалов», стипендия Правительства РФ для аспирантов, осваивающих образовательные программы высшего образования в организациях, осуществляющих образовательную деятельность, на 2018/2019 учебный год; диплом 2 степени в конкурсе работ молодых ученых на Ежегодной научной конференции Института химии твердого тела и механохимии СО РАН 2018; диплом 2 степени за лучший устный доклад молодого ученого, представленный на V Международной конференции «Фундаментальные основы механохимических технологий»; стипендия Президента РФ для аспирантов, осваивающих образовательные программы высшего образования в организациях, осуществляющих образовательную деятельность, на 2016/2017 учебный год; диплом 3 степени в конкурсе работ молодых ученых на Ежегодной научной конференции Института химии твердого тела и механохимии СО РАН 2017; диплом 3 степени в конкурсе работ молодых ученых на Ежегодной научной конференции Института химии твердого тела и механохимии СО РАН 2016; диплом за лучший устный доклад на конференции The Russia-Japan conference “Advanced

Materials: Synthesis, Processing and Properties of Nanostructures - 2016"; диплом 3 степени за устный доклад на конференции "Горячие точки химии твердого тела: механизмы твердофазных процессов" (2015 г.); диплом 1 степени за лучший постер на конференции International Conference on Functional Materials for Frontier Energy Issues (2015 г.).

Личный вклад автора.

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

Публикации по теме диссертации.

По материалам диссертации опубликовано 19 работ, в том числе 6 статей в рецензируемых изданиях, входящих в список ВАК и Web of Science, и 13 тезисов докладов на российских и международных конференциях. Основные результаты работы прошли апробацию на российских и международных конференциях и представлены в научных журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий ВАК:

Статьи:

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 and V.I. Mali // RSC Adv., 2015, 5, 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 41 (2015) 12459–12463.
3. 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 43 (2017) 10606–10609.
4. 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 Vol.4 Iss.11 (2017) pp. 11396-11401.
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, том 54, № 5, с. 446–453.

6. Structural characterization of carbon-based materials obtained by Spark Plasma Sintering of non-graphitic 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 Volume 261, 2018, Pages 117-126.

Тезисы докладов:

1. Surface modification of synthetic diamond with tungsten/ Arina Ukhina, Alexey Yusuf, Dina Dudina, Evgeniy Galashov and Boris Bokhonov// 21 March 2017, Article number 7884199, Pages 95-98, IFOST Proseedings 2016 11th International Forum on Strategic Technology, June 1-3, 2016, Novosibirsk, Russia.
2. 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.
3. 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.
4. 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.
5. 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.
6. 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.
7. Синтез металл-алмазных теплопроводящих композитов / Ухина А.В., Юсуф А.А. // Материалы 54-й международной научной студенческой конференции, 16-20 апреля 2016г, Новосибирск , с. 33.
8. 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 and Hidemi Kato// 23rd International Symposium on Metastable, Amorphous and Nanostructured Materials (ISMANAM) 2016, July 3rd-8th, Nara, Japan, p. 103.

9. 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.
10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.

Степень достоверности результатов исследований.

Достоверность результатов обеспечена использованием современных методов исследования: электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния, термического анализа и измерений теплофизических параметров, а также применением стандартных методик статистической обработки полученных данных. Для проведения экспериментов использовалось современное оборудование, что позволило получить воспроизводимые и согласованные между собой экспериментальные данные.

Соответствие специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Диссертационная работа соответствует п. 2 «Конструирование новых видов и типов твердофазных соединений и материалов», п. 3 «Изучение твердофазных химических реакций, их механизмов, кинетики и термодинамики, в том числе зародышеобразования и химических реакций на границе раздела твердых фаз, а также топохимических реакций и активирования

твердофазных реагентов», п. 7 «Установление закономерностей «состав – структура – свойство» для твердофазных соединений и материалов», п. 8 «Изучение влияния условий синтеза, химического и фазового состава, а также температуры, давления, облучения и других внешних воздействий на химические и химико-физические микро- и макроскопические свойства твердофазных соединений и материалов» паспорта специальности 02.00.21 – химия твердого тела.

Структура и объем работы.

Диссертационная работа состоит из введения, 6 глав, заключения, выводов, списка цитируемой литературы. Материал изложен на 117 страницах и содержит 65 рисунков, 12 таблиц и список литературы из 188 ссылок.

1 Литературный обзор

1.1 Аллотропные формы углерода

Углерод способен существовать в различных аллотропных модификациях: алмаз, графит, аморфный углерод, графен, углеродные нанотрубки, фуллерен (рисунок 2).

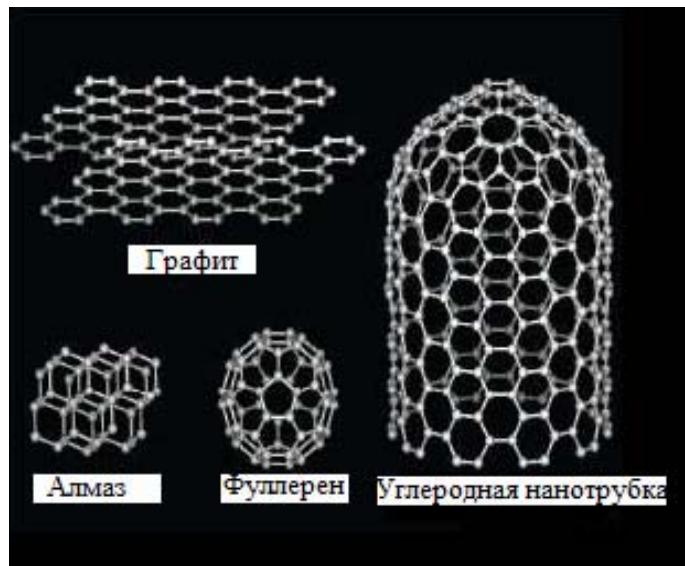


Рисунок 2 - Схематичное изображение основных аллотропных форм углерода

Такие модификации существуют благодаря тому, что углерод способен образовывать различные типы sp связей, образующихся за счет пересечения σ и π орбиталей. Например, образование sp^3 - связи приводит к появлению наиболее твердого минерала – алмаза, в то время как образование sp^2 - связи приводит к появлению более хрупкого вещества – графита. Алмаз и графит являются естественными минералами, они мало отличаются между собой по таким свойствам, как теплота сгорания, теплота испарения и др, однако они значительно различаются по своему кристаллическому строению. В структуре алмаза ($Fd-3m$) атомы углерода располагаются в вершинах кубической ячейки, в центрах ее граней и в центрах четырех из восьми октантов (в шахматном порядке), (рисунок 3). Структура графита состоит из атомов углерода, образующих слои, состоящие из сопряженных правильных шестиугольников, с широким межслойным расстоянием между слоями. Поскольку структура алмаза изотропна и более компактна, чем у графита, алмаз и графит имеют различные плотности ($3,515$ и $2,26$ г/см³, соответственно) [30].

Наряду с алмазом и графитом, известными давно, существует класс углеродных наноматериалов, открытых и синтезированных относительно недавно – графен, углеродные нанотрубки, фуллерен. Графен представляет собой двумерный кристалл углерода, состоящий из слоя сопряженных между собой шестиугольников, т.е., фактически, один слой из структуры графита. Толщина этого слоя равна одному атому, поэтому его относят к наноматериалам.

Кристалл графена является очень гибким, благодаря чему существуют углеродные нанотрубки, представляющие собой ни что иное, как свернутый в трубку лист графена. Существуют одностенные углеродные нанотрубки (состоящие из одного свернутого листа графена) и многостенные (состоящие из нескольких листов графена, сложенных параллельно и свернутых в трубку). Одно из первых описаний углеродных нанотрубок было приведено в работе [31]. В работе были описаны углеродные волокна с диаметром около 100 нм, частично заполненные металлом. После экспериментального обнаружения существования таких структур было предпринято много попыток синтезировать углеродные нанотрубки без примесей, в работе [32] описан способ получения материала, состоящего из углеродных нанотрубок с чистотой 99,98%. В настоящее время продолжается изучение способов синтеза углеродных нанотрубок благодаря их уникальным свойствам и широкому спектру возможностей их применения [33]. Другой разновидностью углеродных наноматериалов является фуллерен C_n , представляющий собой правильно расположенные углеродные атомы на поверхности полой сферы. Существование таких структур было предсказано в работе [34] в 1970 году, чуть позднее российские ученые провели расчеты и доказали стабильность такой структуры [35]. В 1996 году ученым Р. Керлу, Г. Крото и Р. Смолли была присуждена Нобелевская премия по химии «За открытие фуллеренов». Наиболее устойчивой, и, как следствие, наиболее изученной является форма фуллерена C_{60} .

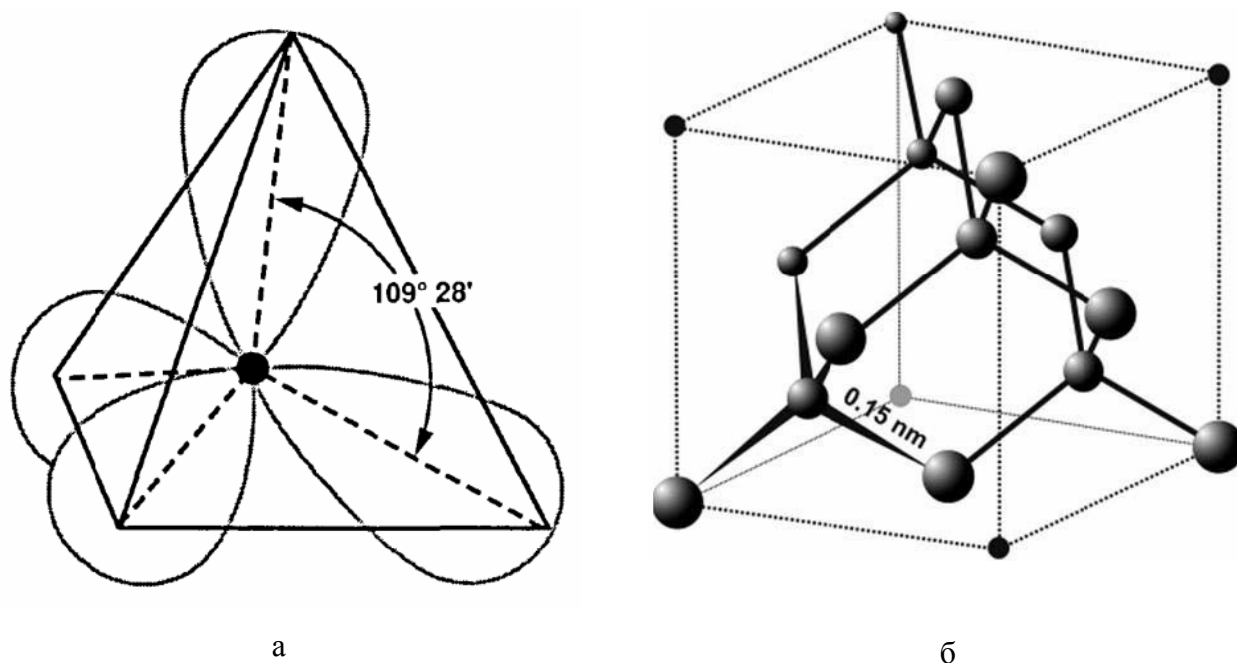


Рисунок 3 - Схематичное изображение алмазного тетраэдра, образованного sp^3 гибридизацией (а) и кристаллическая структура алмаза Fd-3m (б)

Природный алмаз – самый твердый из всех известных в природе материалов, обладающий набором уникальных свойств, в связи с чем его применение очень широко: в режущих инструментах, теплоотводящих материалах, устройствах хранения памяти и в

оптических деталях. Однако лимитирующим фактором является стоимость алмаза. В последние годы было достигнуто значительное увеличение объемов использования алмазосодержащих инструментов в связи с развитием производства качественных синтетических алмазов. Теория синтеза алмаза впервые была предложена О.И. Лейпунским (1939г.), который на основе экспериментальных данных об обратном переходе алмаза в графит рассчитал кривую равновесия графит – алмаз при высоких давлениях. Синтез алмаза из графита при высоких давлениях (более 4,0 ГПа) и температурах (свыше 1400 К) осуществляется в присутствии металлических растворителей углерода (Ni, Fe, Co и др.) [36]. Данные о теплопроводности и коэффициенте термического расширения алмаза и сопоставление со свойствами других материалов, используемых для создания теплоотводящих материалов, представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Значения теплопроводности и коэффициентов теплового расширения для различных материалов

Материал	Теплопроводность, Вт/мК	ТКЛР, $\times 10^{-6} 1/^{\circ}\text{C}$
Алмазы	1500-2000	1
ВеО- керамика	215	7,6
Алюминий	209	23,5
Медь	384	16,5
Никель	67	13,2

Высокая теплопроводность определяется кристаллической структурой алмаза. В структуре алмаза атомы углерода расположены в вершинах правильного тетраэдра, образованного σ связями, длина связи составляет всего 0,154 нм, энергия связи 347 кДж/ моль [37]. Углы между связями равны и составляют строго $109^{\circ}28''$ (рисунок 3а). Структура алмаза изотропна во всех направлениях (Fd-3m), параметр решетки составляет $3,567\text{\AA}$ [37,38].

Алмаз имеет несколько простых форм (габитус): куб {100}, октаэдр {111}, додекаэдр {110} и более сложные формы. Преобладающими гранями роста являются формы куба, октаэдра и их сочетание, наименьшей плотностью узлов обладает диагональная плоскость (111).

Алмазы различаются по содержанию в них дефектов и примесей (азот, бор, водород). В работе [39] было определено, что азот является основной примесью в алмазе, создавая большое число оптических центров. На основе этого была создана классификация алмазов по оптической абсорбции азота. Наиболее распространенный тип Ia содержит скопления азотных дефектов до 10^{18} в см^3 , в то время как тип Ib содержит одиночные азотные дефекты в количестве до 200 ppm. Типы IIa и IIb являются наиболее бездефектными и содержат минимальное количество примесей, поэтому встречаются реже. Отдельно можно выделить лонсдейлит, являющийся гексагональной модификацией углерода. Такая форма может существовать при применении экстремально высокого давления (например, места падения метеоритов).

Уникальная кристаллическая структура алмаза (высокая атомная плотность, «жесткая» ковалентная решетка) дает алмазу такие уникальные свойства, как высокие твердость и теплопроводность. Атомы в решетке алмаза могут колебаться с необычно высокой частотой, благодаря сильной ковалентной связи (347 кДж/моль) и легкому весу атомов углерода. Максимальная частота колебаний составляет $40 \cdot 10^{12}$ Гц, в сравнении с кремнием $16 \cdot 10^{12}$ Гц [40]. Именно высокая частота колебаний приводит к исключительно высокой теплопроводности алмаза, которая в 4-5 раз выше, чем у меди [41]. Сильная связь между атомами углерода в алмазе приводит к большому количеству энергии, которое необходимо, чтобы удалить атом углерода из кристаллической решетки алмаза, что приводит к высокой твердости и износостойкости алмаза.

1.2 Взаимодействия в системах «металл-углерод»

Взаимодействие металл-углерод во многом зависит от природы металла. Переходные металлы реагируют с углеродом путем перекрывания их d-орбиталей с углеродной p-орбиталью [42-43]. Таким образом, реакционная способность переходных металлов с углеродом определяется числом электронов на валентных d-орбиталях металлов. Так, медь, с полностью заполненной d-орбиталью, показывает слабое взаимодействие с углеродом; железо, с 4-мя свободными d-орбиталями, показывает умеренное взаимодействие; титан, с 8-ю свободными d-орбиталями, показывает сильное взаимодействие. В таблице 3 приведены электронные конфигурации для различных металлов.

Таблица 3 – Литературные данные об электронной конфигурации различных металлов

Металл	Атомный номер	Электронная конфигурация
Ti	22	[Ar] $3d^2 4s^2$
Fe	26	[Ar] $3d^6 4s^2$

Co	27	[Ar] 3d ⁷ 4s ²
Ni	28	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Cu	29	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Mo	42	[Kr] 4d ⁵ 5s ¹
Pd	46	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ⁰
W	74	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s ²
Pt	78	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹

Примечание: [Ar] = 1s² 2s² 2p⁶ 3s² 3p⁶; [Kr] = [Ar] 3d¹⁰ 4s² 4p⁶; [Xe] = [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p⁶

Увеличению реакционной способности металла с углеродом также способствует растворимость углерода в кристаллической решетке металла, которая имеет наибольшее значение для металлов подгруппы железа, а затем снижается [43]. Когда реакционная способность превышает пороговое значение, углерод теряет свою подвижность в твердом растворе, образуя карбиды. Такие элементы, как медь и цинк, с полностью заполненными d-орбиталями, являются относительно инертными к углероду и показывают слабую степень взаимодействия, растворяя углерод только в следовых количествах. В то же время, титан, ванадий или скандий, с большим числом свободных d-орбиталей (7-9), обнаруживают сильное взаимодействие с углеродом, образуя стабильные карбиды. Никель, кобальт и железо, с небольшим количеством свободных d-орбиталей (2-4), показывают умеренное взаимодействие, при этом растворяя значительное количество углерода, избыток которого приводит к образованию метастабильных карбидов. В таблице 4 представлены значения растворимости углерода в различных металлах [43-44]. Другим важным фактором, определяющим растворимость углерода в металле, является тип кристаллической структуры металла (например, в ОЦК железе растворимость углерода выше, чем в его ГЦК модификации).

Таблица 4 - Данные о растворимости углерода в различных металлах

Металл	Температура плавления, °C	Эвтектическая растворимость углерода, ат. %
Ti	1648	3,1
Fe	1153	9,1
Co	1321	4,5
Ni	1327	2,7
Cu	1083	0,03
Mo	2890	1,1
W	3422	1,8

Pt	1705	3
----	------	---

Степень сродства переходных металлов к углероду широко изучена ранее [45-48]. Сродство к углероду отражено в возрастании энтальпии образования карбидов металлов [49], возрастании энтальпии образования связи металл-углерод [50-51] и увеличении температуры плавления карбидов металлов из-за увеличения свободных d-орбиталей (см. таблицу 5). Эти факторы, в свою очередь, отражены в стабильности промежуточных продуктов реакции «металл-углерод». Так, в случае никеля, кобальта и железа взаимодействие происходит с образованием метастабильных карбидов с их последующим разложением и графитизацией [52]. В то же время, такие металлы, как, например, титан, тантал, молибден, вольфрам образуют стабильные карбиды. Металлы с низким сродством к углероду (медь, серебро) не образуют карбидов и практически не растворяют углерод.

Таблица 5 - Сравнительные данные о карбидах различных металлов по температуре плавления и количеству d-орбиталей соответствующих им металлов

Количество свободных d-орбиталей	Карбид металла	Температура плавления, °C
4	Fe ₃ C	1227
5	MoC	2692
6	WC	2780
8	TiC	3067

1.2.1 Влияние размера частиц металла на растворимость углерода в металле и температуру эвтектики «металл-углерод»

Взаимодействие между металлом и углеродом сильно зависит также от размера частиц металлов. При уменьшении размеров частиц до наноразмерного уровня происходит увеличение скорости реакции, объясняемое увеличением соотношения поверхностных атомов к объемным атомам, т.к. атом, находящийся на поверхности, является более реакционноспособным. Увеличение этого соотношения приводит к изменению физико-химических характеристик материала по сравнению со свойствами того же материала в крупнокристаллическом состоянии, а именно к снижению температуры плавления и более высокой растворимости углерода в металле. Такой «размерный эффект» наиболее ярко проявляется, если размер частиц металлов не превышает 100 нм [53]. В работе [54] был проведен расчет температур плавления для железа, никеля, золота и серебра в зависимости от размера частиц (рисунок 4).

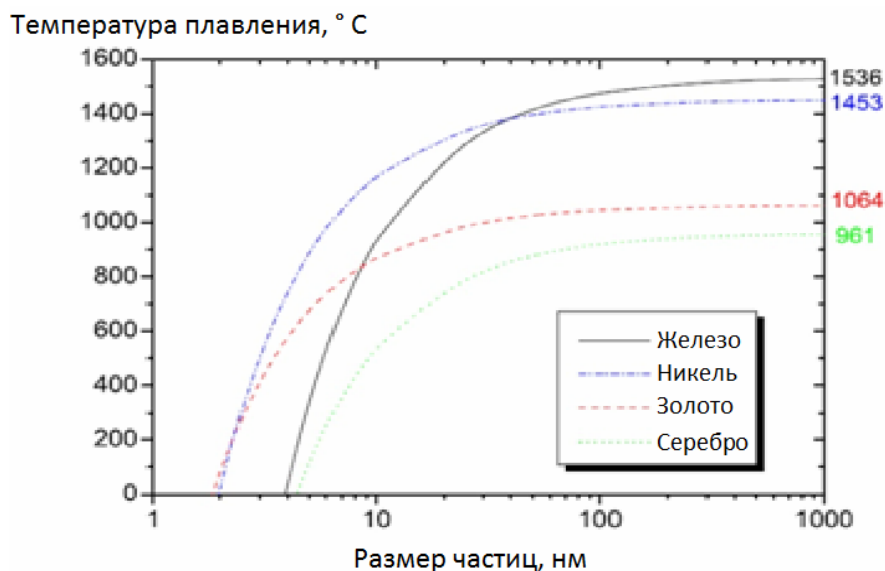


Рисунок 4 - Зависимость температуры плавления металлов от размера частиц
Информация приводится согласно данным [54]

Уменьшение температуры плавления также понижает и температуру эвтектики между металлом и углеродом [55]. В связи с этим, степень растворимости углерода в кристаллической решетке металла также зависит от размера металлических частиц. На примере железа и никеля была исследована растворимость углерода в металле в зависимости от размера металлических частиц [54], (рисунок 5). В работе [56] было также обнаружено, что растворимость углерода в золоте также зависит от размера частиц золота.

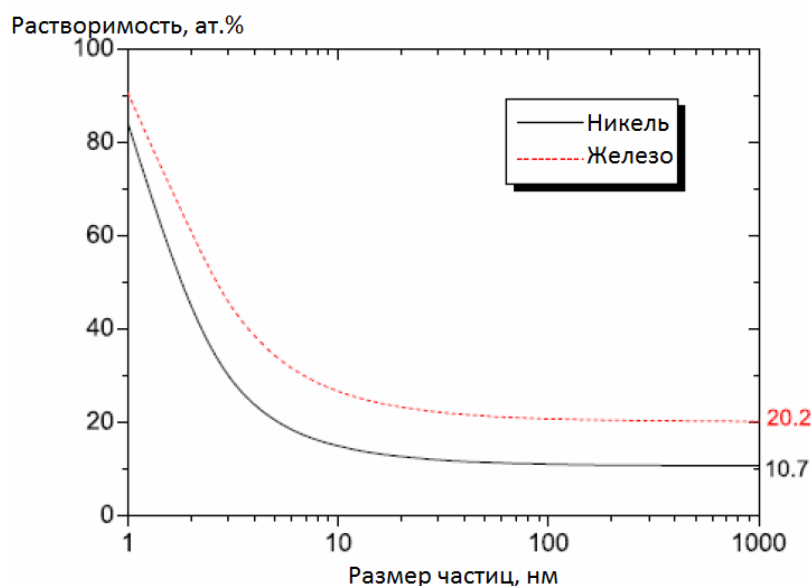


Рисунок 5 - Зависимость растворимости углерода в металлической решетке от размера металлических частиц никеля и железа. Информация приводится согласно данным [54]

Предполагается, что механизм диффузии углерода в переходных металлах происходит преимущественно в приповерхностном слое [57-58]. Авторы объясняют этот факт тем, что приповерхностное междоузлие имеет все связи, как в объеме материала, при этом есть возможность деформации решетки путем «проталкивания» вверх следующего за ним поверхностного слоя.

1.2.2 Влияние атмосферы проведения реакции и природы металла на характер каталитического травления углерода металлами

Структурно-морфологические особенности взаимодействия между металлом и углеродом также зависят от аллотропной формы углерода и условий проведения реакции, которые влияют на возможность «удаления» атомов углерода из кристаллической решетки (в форме углеводорода (метан)), если реакция происходит в атмосфере, содержащей водород. Такой процесс известен как «каталитическое травление» и зависит от ряда факторов: структуры кристаллической решетки углерода, тип металлического катализатора, условия проведения эксперимента травления [59-63]. Так, например, в работе [60] было проведено систематическое изучение взаимодействия между переходными металлами и различными формами углерода (активированный углерод, аморфный углерод, графит) в атмосфере водорода. Было установлено, что образование метана при травлении происходит в несколько стадий в зависимости от природы металла. Так, образование метана при взаимодействии металла-катализатора и активированного углерода наблюдалось при температуре ниже 200°C и углерод был полностью израсходован на образование метана при температуре 1050°C. С другой стороны, без использования катализатора, только 10% углерода пошло на образование метана при тех же условиях. Основываясь на своих наблюдениях, авторами была предложена последовательность переходных металлов по их активности в отношении углерода в атмосфере водорода: $Rh \geq Ru \geq Ir > Pt > Ni \gg Pd \geq Co \geq Fe$. В работе [64] представлены данные о взаимодействии графита с металлическими наночастицами. Было показано, что с помощью металлических частиц возможно травление листов графита с образование открытых каналов, если размер металлической частицы больше, чем набор межплоскостных расстояний, и закрытых туннелей, если размер частицы металла меньше. Известно, что травление происходит преимущественно вдоль кристаллографических направлений листа графита (графена) [65], что объясняется вычислениями о том, что энергетически более выгодно удалить атом углерода в этом направлении, а не перпендикулярно (через межплоскостное расстояние). Природа металла также влияет на травление графита [66]. Металлы, сильно взаимодействующие с углеродом (железо, никель, кобальт и др.) «режут» графит в определенных кристаллографических

направлениях, в то время как металлы, слабо взаимодействующие с углеродом, «режут» графит в случайных направлениях, образуя каналы по размеру больше, чем металлические частицы.

При взаимодействии металла с алмазом в атмосфере водорода, различные грани кристаллов алмаза реагируют с металлами по-разному. Так, например, при взаимодействии с никелем образуются «обратные» пирамиды на гранях $\{100\}$ и равносторонние шестиугольники и треугольники на гранях $\{111\}$ (рисунок 6), причем грани алмаза $\{100\}$ реагируют с никелем с большей интенсивностью, чем грани $\{111\}$ [67], что может быть объяснено различной поверхностной энергией этих граней (поверхностная энергия граней алмаза $\{100\}$ и $\{111\}$ составляет 9300 and 5400 мДж/м², соответственно [68]).

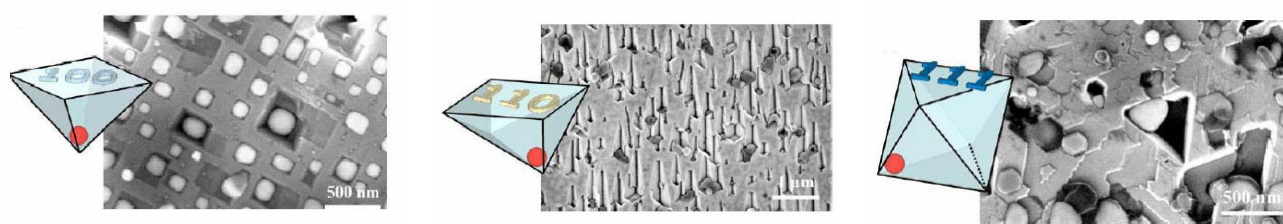


Рисунок 6 - Ямки травления на различных гранях алмаза, полученные с помощью никеля в качестве катализатора [82]

Более низкая скорость взаимодействия грани $\{111\}$ может быть также вызвана трудностью ее смачивания металлом из-за меньшего количества оборванных связей на ее поверхности. Причем, даже если грани будут одинаково покрыты металлом, грань $\{111\}$ алмаза является более устойчивой к травлению из-за более высокой энергии активации, необходимой для графитизации [69]. Ориентационная зависимость взаимодействия граней алмаза наблюдалась также на примерах с использованием расплавленного Се [70], железа [71-74] и наночастиц кобальта [75] и серебра [76]. Эта зависимость может быть связана с тем, что атомы углерода в плоскостях $\{111\}$ являются более устойчивыми к растворению, по сравнению с атомами углерода в плоскостях $\{100\}$, поскольку в плоскости $\{111\}$ имеется наибольшее количество узлов - атомов углерода [77]. Сравнивая механизм травления граней алмаза различными металлами (Ni, Co, Au, Pt), было установлено, что никель является наиболее перспективным катализатором травления в этом ряду [78]. Одним из возможных объяснений этого является разная растворимость углерода в этих металлах при одной и той же температуре. Так, растворимость углерода в Ni, Co и Pt при 900° С составляет 1%, 0,8% и 0,04%, соответственно [79]. Растворимость же углерода в золоте чрезвычайно низка и составляет всего 0,018% при 800°С [80]. В работе [77] авторами было исследовано взаимодействие алмаза с железом, никелем, кобальтом и платиной в атмосфере водорода. Было отмечено, что при взаимодействии

алмаза с железом, никелем и кобальтом ямки травления образуются уже при 800°C, при этом в случае железа механизм травления осложнен образованием карбида железа, в связи с тем, что растворимость углерода в железе намного выше, чем в никеле, кобальте или платине. В случае использования платины в качестве катализатора, ямки травления наблюдались при температуре выше 900°C. Авторы предполагают, что увеличение температуры, при которой начинается травление алмаза, в случае платины может быть объяснено более высокой температурой эвтектики, т.к. травление происходит через образование жидкой фазы металла. Предполагается, что образование метана при травлении происходит из-за того, что поверхностные атомы углерода из решетки алмаза реагируют с водородом с помощью металла-катализатора. В другой работе предложен механизм травления без образования жидкой фазы металла [81]. Согласно предложенному механизму, атомы углерода растворяются в частицах металла и затем переносятся в газовую фазу в виде метана с помощью водорода (рисунок 7).

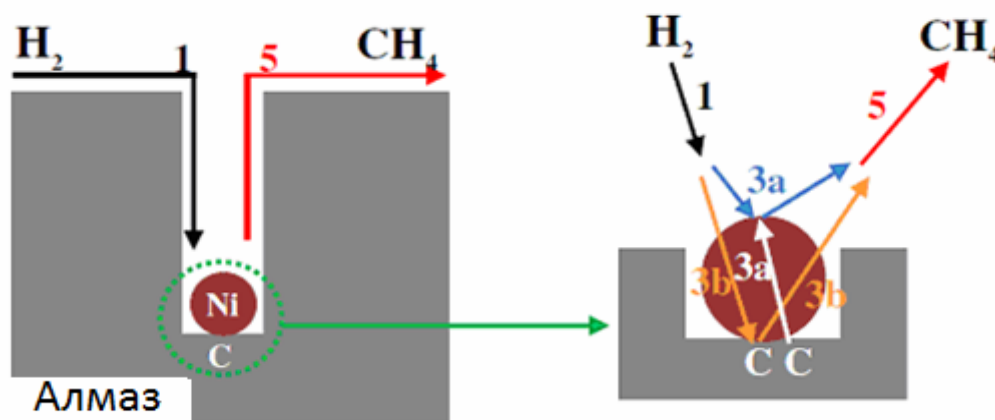


Рисунок 7 - Схематическое изображение механизма травления алмаза никелем: 1. Диффузия водорода к поверхности катализатора, 3a. Диффузия углерода от поверхности алмаза через металлическую частицу и затем десорбция в виде метана, 3b. Диффузия водорода к поверхности алмаза и десорбция углерода в виде метана, 5 Удаление метана с поверхности металлической частицы [81].

На примере системы «никель-алмаз» было проведено исследование влияния газовой атмосферы в процессе эксперимента на взаимодействие между металлом и алмазом [78, 82]. Авторы [78] сообщают, что при температуре 800°C в атмосфере аргона или в условиях вакуума не было обнаружено фигур травления на поверхности алмазных граней при взаимодействии с никелем, кроме того, в этих условиях на поверхности частиц никеля образуется углеродный слой, состоящий, предположительно, из аморфного углерода, в связи с тем, что карбид никеля Ni_3C

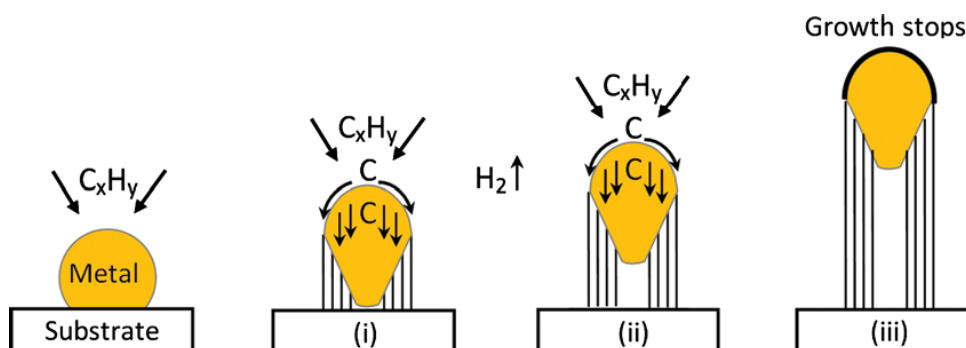
нестабилен и распадается на никель и углерод при температурах ниже 350° С [83-84]. Авторы связывают отсутствие фигур травления при таких условиях с образованием «неактивного» аморфного углерода на поверхности металлических частиц. Это происходит из-за отсутствия десорбции растворенного в никеле углерода. Однако, при той же температуре, но в атмосфере водорода, на поверхности алмаза образуются многочисленные фигуры травления. Таким образом, водород играет важную роль в процессе травления. Водород может каталитически разлагаться на поверхности металлических частиц, взаимодействуя с растворенным в металле углеродом с образованием метана или других углеводородных комплексов CH_x [85]. В работе [62] был предложен следующий механизм – диссоциация водорода на поверхности металла с последующей поверхностной диффузией вдоль границы металл-углерод и реакция с углеродом. Однако в работе [86] было предположено, что реакция происходит в 2 этапа: растворение углерода в металлической решетке и образование метана на поверхности металлической частицы, согласно механизмам «твердое-твердое» и «твердое-газ». Эти исследования легли в основу дальнейшего изучения механизма травления. Далее этот метод исследовался для модификации поверхности кристаллов синтетических алмазов [87-90]. В работе [91] исследовалось травление поверхности алмаза в атмосфере водорода при помощи металлов-катализаторов (Ni, Fe, Pt) путем нанесения тонких металлических пленок на поверхность CVD-алмазов. Авторы указывают, что каталитическая активность металлов уменьшается в ряду $\text{Fe} > \text{Ni} > \text{Pt}$. В работе также указывается, что отсутствуют следы травления поверхности алмаза при температурах ниже 800°С. В более поздней работе [92] был предложен механизм взаимодействия металла с алмазом в атмосфере водорода на примере никеля. При нанесении тонких пленок Ni на поверхность алмаза и последующем их нагревании происходит самоорганизация Ni в полусферические наночастицы, для уменьшения поверхностной энергии и затем плавление, которые происходят при температуре 1000°С, что ниже температуры плавления Ni (1455° С). Снижение температуры плавления может быть связано с толщиной пленки металла на поверхности подложки [93-94], размером металлических частиц на поверхности подложки [95] или влиянием водорода [96].

1.2.3 Рост углеродных нанотрубок в присутствии металлов

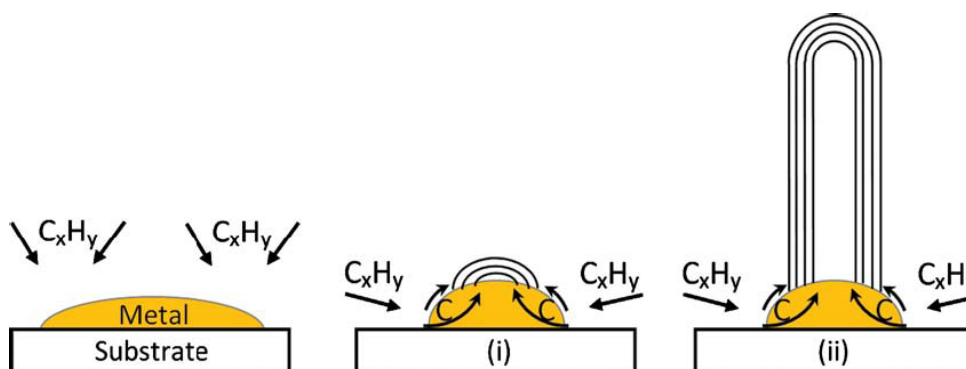
Углеродные нанотрубки (УНТ) могут быть использованы в большом количестве практических приложений, благодаря их уникальным свойствам: высокой прочности, гибкости, электро- и теплопроводности. Одно из ограничений их использования для создания новых материалов с уникальными свойствами - это их высокая токсичность [97-98]. Однако эта трудность может быть преодолена путем выращивания УНТ на подложке, обеспечивающей

высокую адгезию УНТ и материала подложки. Если обеспечить хорошее соединение между этими материалами, то можно избежать распределения единичных нанотрубок, и, следовательно, токсичности. Для прочного крепления нанотрубок к подложке было разработано много методов, но надежные устройства до сих пор трудно получить. Таким образом, должен быть придуман новый метод выращивания нанотрубок на подложке с хорошим сцеплением между ними. УНТ могут быть получены на различных типах подложек [99-102], среди которых алмаз является одним из перспективных кандидатов, благодаря его уникальным свойствам [103-104].

Самый распространенный метод выращивания нанотрубок - метод осаждения из газовой фазы (Chemical vapor deposition, CVD) [99-105]. В работе [104] УНТ на алмазной подложке (CVD алмазы) были получены тремя различными способами. Было установлено, что, в зависимости от используемого метода, частицы металла-катализатора могут располагаться как внутри нанотрубок, так и на границе с подложкой, т.е. можно предположить, что тип механизма роста УНТ, как и их диаметр, зависят от природы катализатора, нанесенного на поверхность подложки. Согласно литературным данным, существуют 2 типа роста углеродных нанотрубок: tip-growth («шапочный» механизм роста) и base-growth (механизм роста «от основания») [105] (рисунок 8).



а



б

Рисунок 8 - Tip-growth (а) и base-growth (б) механизмы роста углеродных нанотрубок [105]

Первый преимущественно осуществляется, когда взаимодействие между подложкой и частицей-катализатором слабое (острый угол смачивания), второй - когда взаимодействие сильное (тупой угол смачивания). Однако, на механизм роста УНТ могут влиять и взаимодействие катализатора с углеводородами в камере CVD, а также размер самих частиц [106]. Сильное взаимодействие приводит к образованию углеродной блокирующей «шапочки» на поверхности частицы катализатора, что способствует механизму роста base-growth. Слабое взаимодействие индуцирует диффузию углерода к границе «катализатор-подложка», что провоцирует механизм роста tip-growth.

В качестве катализаторов обычно используются металлы подгруппы железа. В работе [107] исследовался рост нанотрубок на алюминиевой фольге с использованием Fe-содержащего катализатора. В результате чего было получено покрытие из многостенных УНТ, имеющих одинаковую ориентацию, почти перпендикулярную поверхности подложки. Подобный эффект наблюдался также в работе [108], где УНТ выращивались на алмазной подложке, используя никель в качестве катализатора. В литературе ранее была описана подобная морфология для углеродных нанотрубок, выращенных методом CVD с использованием металлоорганических прекурсоров [109]. Для объяснения направленности углеродных нанотрубок относительно поверхности подложки была предложена гипотеза о взаимодействии нанотрубок между собой в процессе роста, что приводит к образованию параллельно расположенных волокон [110]. При росте направленных УНТ на алмазной подложке определяющим фактором может являться наличие тонкого слоя графена на поверхности алмаза [102]. Интересным фактом является то, что рост нанотрубок и степень упорядоченности графена не находится в прямой зависимости. Согласно рамановской спектроскопии, лучший образец нанотрубок был получен на графене с более высокой степенью дефектности.

Другой часто используемый катализатор - никель. С одной стороны, кристаллическая решетка никеля способна в значительной мере насыщаться углеродом, с другой стороны, никель может травить поверхность алмаза, создавая нанопоры на поверхности алмаза, что способствует улучшению адгезии между алмазом и углеродными нанотрубками [111]. Поэтому во многих работах для получения УНТ поверхность алмаза предварительно подвергалась дополнительной обработке, для получения Ni-содержащего покрытия на подложке. В работе [112] исследовалась возможность получения углеродных нанотрубок на cBN методом CVD, используя никелоцен в качестве прекурсора. В этой работе роста углеродных нанотрубок удалось достичь в один шаг, используя метод CVD, минуя предварительную обработку поверхности исходных частиц.

Было установлено, что рост и структура углеродных нанотрубок, получаемых с помощью частиц-катализаторов, используя механизм осаждения из газовой фазы, сильно зависят от соотношения газов CH_4/H_2 . Так, в случае использования железа в качестве катализатора, при соотношении H_2/CH_4 , примерно равном 1, частицы железа переходят в карбид железа Fe_3C , что приводит к росту хорошо графитизированных нанотрубок. При соотношении $\text{H}_2/\text{CH}_4 > 5$ восстановительные условия препятствуют образованию Fe_3C , в результате чего на частицах железа растут слабо графитизированные углеродные волокна [113]. В другой работе [81] было установлено, что (с использованием Ni в качестве катализатора) при добавлении к H_2 0,5% CH_4 не происходит роста нанотрубок, в то время как в атмосфере чистого водорода происходил рост нанотрубок. Такой эффект объясняется тем, что такого количества метана достаточно, чтобы остановить десорбцию углерода с частицы металла-катализатора, с образованием слоя аморфного углерода на поверхности металлической частицы [114]. Интересно, что увеличение концентрации углерода на частице металла при определенных условиях может привести и к обратному эффекту - быстрому росту нанотрубок [115].

1.3 Синтез композиционных материалов на основе систем «металл-алмаз»

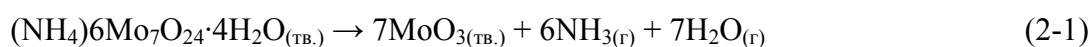
Благодаря тому, что алмаз обладает такими уникальными свойствами, как высокая твердость и теплопроводность, его использование для создания режущих или высокотеплопроводящих материалов могло бы существенно улучшить их свойства. Поскольку невозможно получать инструменты нужных формы и размеров на основе чистых алмазов, в связи с трудностью их компактирования, необходимо использовать связующий компонент. Для решения этой проблемы часто используется металл. При создании теплопроводящих композиционных материалов на основе алмаза обычно используются медь, в связи с ее относительно высокой теплопроводностью среди других металлов и низкой стоимостью. Однако медь плохо смачивает поверхность алмаза, в результате чего на границе фаз образуются пустоты, что ведет к снижению эффективности композиционных материалов. Одно из решений этой проблемы - это предварительная обработка поверхности алмазов, которая способствует увеличению смачиваемости алмазов медью.

1.3.1 Формирование покрытий на кристаллах алмаза

1.3.1.1 Молибденсодержащие покрытия

В литературе описано несколько способов получения молибденсодержащих покрытий на поверхности кристаллов синтетических алмазов для увеличения их смачиваемости

металлическими матрицами. Например, метод с использованием расплавов солей (NaCl-KCl). Согласно фазовой диаграмме для этих солей, при их соотношении 1:1 появляется эвтектика при температуре около 935°C. Суть метода заключается в том, что соли NaCl и KCl смешиваются в соотношении 1:1, после чего в эту смесь помещаются синтетические алмазы и источник молибдена. Полученная смесь нагревается в атмосфере аргона, затем охлаждается и тщательно промывается в дистиллированной воде. В работе [116] описано получение таким методом молибденсодержащих покрытий на углеродных волокнах с использованием парамолибдата аммония в качестве источника металла. Полученные покрытия способствовали улучшению связи между наполнителем и матрицей, что, в свою очередь, привело к улучшению их свойств (теплопроводность, прочность). В других работах описано получение покрытий на алмазных частицах с использованием оксида молибдена MoO₃ и порошка Mo [3, 117-118]. В работе [118] был проведен сравнительный анализ влияния источников Mo на микроструктуру и состав получаемых с их помощью покрытий. Было установлено, что наиболее перспективным является использование порошка Mo, т.к. в этом случае формируется наиболее однородное покрытие. Авторы сообщают, что такой эффект связан с образованием CO и CO₂ в ходе реакций 1-2 (использование оксида молибдена(1), парамолибдата аммония(2) и молибдена(3)):



Другой метод получения молибденсодержащего покрытия – метод диффузии [119]. В работе было установлено, что получение молибденсодержащих покрытий возможно нагреванием порошков синтетических алмазов и оксида молибдена MoO₃. В более ранних работах описано, что такое взаимодействие (перенос молибдена и углерода) происходит через газовую фазу [19-20]. Причем в другой работе описано, что толщина покрытия прямо пропорционально зависит от количества оксида молибдена в исходном порошке [21]. Согласно последней работе, образование карбидного покрытия на поверхности алмаза происходит через образование оксидов MoO₂ из MoO₃. Наиболее вероятные реакции, происходящие при взаимодействии оксида MoO₃ с алмазом, согласно работе [21], представлены ниже в таблице 6:

Таблица 6 – Вероятные реакции, происходящие при взаимодействии оксида молибдена MoO₃ с алмазом

Реакция	-ΔG, кДж/моль
MoO ₃ +C→MoO ₂ +CO	108
MoO ₃ +3C→Mo+3CO	248

$2\text{MoO}_3 + 7\text{C} \rightarrow \text{Mo}_2\text{C} + 6\text{CO}$	310
$2/3\text{MoO}_3 + 1/3\text{Mo} \rightarrow \text{MoO}_2$	58,5
$\text{MoO}_2 + 2\text{C} \rightarrow \text{Mo} + 2\text{CO}$	38,4
$2\text{MoO}_2 + 5\text{C} \rightarrow \text{Mo}_2\text{C} + 4\text{CO}$	100

Еще один метод получения покрытий, описанный в литературе – это осаждение из газовой фазы с вращающейся камерой (Rotary Chemical Vapor Deposition, RCVD). Особенностью этого метода является то, что камера, в которой находится порошок, на частицы которого необходимо нанести покрытие, вращается, в результате чего возможно получать тонкие и однородные покрытия на порошках. В качестве прекурсоров для получения покрытий обычно используются карбонилы металлов [120-121]. В работе [121] с помощью этого метода были получены молибденсодержащие (Mo_2C) покрытия на алмазных порошках, что позволило существенно увеличить теплопроводность композитов медь-алмаз с их использованием.

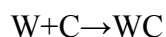
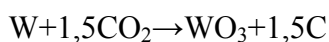
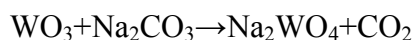
Использование гексакарбонила молибдена $\text{Mo}(\text{CO})_6$ для получения покрытий на алмазных частицах было изучено ранее в работе [122]. При разложении гексакарбонила молибдена при температурах 60-600 °C было получено покрытие, состоящее из MoC . Дополнительная термическая обработка полученных покрытий в вакууме при температурах 600-900 °C привела к образованию покрытия, состоящего из карбида молибдена Mo_2C . Равномерность покрытия при таком способе получения зависит от интенсивности перемешивания алмазов в момент подвода к нему паров карбонила.

1.3.1.2 Вольфрамсодержащие покрытия

В работе [4] были получены вольфрамсодержащие покрытия на частицах алмазов методом с использованием расплавов солей ($\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ и NaCl-KCl). Использование различных солей авторы обосновали снижением температуры эвтектики с 900 °C для смеси NaCl-KCl до 630-680 °C для $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$. Кроме того, покрытие, состоящее из WC , полученное с помощью расплава солей $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$, имело меньшее удельное электрическое сопротивление в сравнении с покрытием, полученным с помощью солей NaCl-KCl (220 См·см и >1948 См·см, соответственно), из чего был сделан вывод, что количество WC на поверхности алмаза при использовании солей $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-NaCl}$ больше. В качестве источника вольфрама были использованы порошки W и W+WO_3 . При взаимодействии вольфрама с Na_2CO_3 была предложена следующая реакция:



В то же время, в образце оставалось значительное количество исходного вольфрама. Для повышения содержания карбида вольфрама WC в продукте, исходный порошок W был частично окислен при температуре 400С в течение 1 часа. При использовании порошка W+WO₃, реакция происходит следующим образом:



Было установлено, что количество полученного WC зависит от исходного источника W, использование окисленного W способствует увеличению содержания WC в продукте.

В другой работе наблюдалось образование сплошного покрытия на кристаллах алмаза при спекании алмаза с металлической связкой с добавлением 5,1 % нанопорошка WC методом горячего прессования с дальнейшим дополнительным отжигом. При больших увеличениях было обнаружено, что оно повторяет характерную форму поверхностных дефектов исходного кристалла алмаза - треугольников [123-124], что позволяет предположить эпитаксиальный механизм зарождения и роста покрытия. Было выдвинуто предположение, что покрытие образуется в результате восстановления и карбидизации хемосорбированного летучего оксида вольфрама WO₃, содержащегося в нанодисперсном порошке карбида вольфрама WC. Таким образом, возможно получение покрытий на алмазных частицах непосредственно в процессе спекания образцов, используя добавки в матрицу. В работе [125] был отмечен интересный факт, что при наличии в металлической связке металла подгруппы железа, способствующего графитизации алмаза, покрытие на поверхности алмаза полностью состоит из вольфрама W, в то время как при отсутствии такого металла в матрице на поверхности алмаза присутствуют 70% металлического вольфрама W и 30% карбида вольфрама WC.

В работе [120] было получено вольфрамсодержащее покрытие, используя метод RCVD и карбонил вольфрама в качестве прекурсора. Карбонил вольфрама, разлагаясь при температуре 577° С, образует W, который реагирует с углеродом (алмаз) с образованием покрытия, состоящего из карбида вольфрама WC и металлического вольфрама W.

В работах [13, 23, 126] вольфрамсодержащие покрытия были получены методом диффузии при температурах 900-1100°С, порошки алмазов и окисленного вольфрама смешивались и нагревались в вакууме. Было установлено, что увеличение времени спекания приводит к образованию карбидных фаз на поверхности, причем сначала образуется W₂C, а затем WC [127].

1.3.2 Объемные композиционные материалы на основе алмаза

Проблеме создания алмазосодержащих материалов уделялось много внимания в Институте проблем материаловедения НАН Украины и Институте сверхтвердых материалов НАН Украины с 70-х годов [128-129]. В этих работах обобщены результаты получения металлосодержащих покрытий на алмазах и их перспективность для получения металлоабразивных материалов. Для обеспечения надлежащего алмазоудержания абразивы обрабатывались жидкими смолами, подвергались термообработке, графитизации, давлению, однако существенных результатов достичь не удавалось. Лишь нанесение металлических и других покрытий на алмазные порошки привело к радикальному решению проблемы.

Несмотря на то, что было изучено множество систем и получены высокотеплопроводящие материалы на основе карбида кремния SiC и металла [130-131], а также углеродных волокон и металла [132-133], проблема создания композитов на основе алмаза является особенно актуальной в последнее время, в связи с высокой теплопроводностью алмаза и изотропностью его свойств в сравнении с SiC и углеродными волокнами. При создании алмазосодержащих композитов с высокой теплопроводностью обычно используют медь и алюминий, в связи с их высокими значениями теплопроводности и относительно низкой стоимостью. В литературе также описано использование других чистых металлов в качестве связующего компонента, например, серебра [134]. В работе описано, что наибольшее значение теплопроводности 420 Вт/м·К было получено для 20% содержания алмазной фракции в композите. Дальнейшее увеличение содержания алмазов приводит к снижению теплопроводности из-за образования пор и снижения относительной плотности. В литературе также можно найти описание получения никель - алмазных композитов методом электроразрядного синтеза. В работе сообщается о преимуществе этого метода синтеза никель-алмазных композитов перед обычным спеканием в печи за счет прохождения электрического тока непосредственно через образец, и, как следствие, достижения более быстрого и равномерного нагрева спекаемого образца. Благодаря этому методу удалось значительно сократить время синтеза, что позволило избежать таких явлений, как графитизация и окисление алмазов в процессе синтеза [135]. Еще один пример получения металл - алмазного композита с использованием никеля в качестве матрицы был описан в работе [136]. Композиты были получены электролитическим методом. В работе было установлено, что с увеличением объемного содержания алмазов в композите, увеличивается и его теплопроводность. Наибольшее значение теплопроводности было получено при содержании алмазов 61_{об}%. В другой работе также было исследовано влияние объемного содержания алмазов в композите на теплопроводность и установлено, что наибольшее значение достигается при 40-50 объемных % алмазов в композите [5]. В работе

[137] было исследовано влияние размера алмазных частиц на теплопроводность и относительную плотность композитов «алюминий-алмаз», полученных методом SPS. Было установлено, что увеличение размера частиц с 40 мкм до 70 мкм не приводит к значительному снижению теплопроводности и относительной плотности материала, в то время как дальнейшее увеличение исходных частиц алмаза до 100 мкм приводит к снижению этих двух параметров. Авторы объясняют такой эффект сочетанием двух факторов: 1) неравномерное распределение металлической матрицы между крупными частицами алмаза, 2) слабая межфазная связь, связанная с большими остаточными растягивающими напряжениями в процессе остывания SPS. Поэтому, только обеспечивая предварительную подготовку композиционных порошков, возможно получение композиционных материалов «металл-алмаз» с высокой плотностью, используя алмазные частицы крупных размеров (>100 мкм) для создания материалов с высокими значениями теплопроводности. В литературе также описаны пример получения теплопроводящих материалов из алмазов микронных размеров, наноалмазов и их смесей без использования металла-связки [138]. Было установлено, что материалы, полученные из наноалмазов без добавок, обладают гораздо меньшей теплопроводностью, в сравнении с материалами, полученными с использованием алмазов микронных размеров.

Таблица 7 – Литературные данные о получении композиционных материалов металл-алмаз:

№	Металл-источник покрытия	Метод получения покрытия	Метод синтеза композитов «металл-алмаз»	Металл матрицы	Теплопроводность, Вт/м·К	Источник
1	B	Нагрев Cu+mB%+D	SPS	Cu	540-660	[6]
2	W	Нагрев Cu+mW%+D	SPS	Cu	490-620	[6]
3	W	RCVD	Холодное прессование+спекание в вакуумной печи	Cu	450-650	[120]
4	Ti	CVD	Инфильтрация металла	AlSi ₇ Mg	365	[2]
5	Cr	Vacuum evaporation	SPS	Cu	175-284	[1]

		technique				
6	-	-	SPS	Cu	100-217	[1]
7	Mo	NaCl-KCl molten salt method	Вакуумная инфильтрация под давлением	Cu	550-608	[3]
8	Mo	NaCl-KCl molten salt method	Вакуумная инфильтрация под давлением	Cu	580-657	[117]
9	Mo	NaCl-KCl molten salt method	Вакуумная инфильтрация под давлением	Al	218-362	[117]
10	Mo	Нагрев D+MoO ₃	Инфильтрация под давлением	Cu	386-726	[119]
11	Mo	SPS	Горячее прессование	Fe	-	[12]
12	Mo	RCVD	Холодное прессование+спек ание в вакуумной печи	Cu	700-900	[121]
13	W	Твердофазн ый синтез	Инфильтрация	Ag	646-847	[23]
14	Ti	SPS	-	-	-	[11]
15	Ti	Vacuum evaporation	SPS	Cu- 5м%Ti	200-630	[24]
16	Cr	Спекание с составом Cu _{0,65} Cr	Импульсное спекание	Cu _{0,65} Cr	584-687	[139]

При использовании меди в качестве матрицы для создания медно-алмазных композитов существуют 2 трудности: несмачиваемость поверхности алмаза медью, из-за чего на границе возникают поры, которые ухудшают свойства медно-алмазных композитов (износостойкость и теплопроводность) и графитизация алмазов при высоких температурах [140]. Существуют 2 варианта решения этих проблем - добавление карбидообразующего элемента непосредственно в матрицу и предварительная обработка поверхности алмазов для увеличения смачиваемости металлической матрицей. Исследованиями взаимодействия меди и алюминия с алмазом при

температурах 600-1000 °C и 500-600 °C, соответственно, было установлено, что в указанных интервалах температур взаимодействия не происходит [141].

Карбидообразующие элементы могут быть добавлены в медную матрицу для улучшения смачиваемости алмазов металлической матрицей. Более подробно способ описан в диссертации [142]. В работе описывается, что добавление в металлическую матрицу различных наночастиц (многостенные углеродные нанотрубки, наноалмазы, наночастицы карбида вольфрама WC, оксида циркония ZrO_2 , молибдена Mo) приводит к увеличению износостойкости и твердости металлической связки, а также было исследовано влияние этих добавок на графитизацию алмазов в связке. Было установлено, что в случае карбида вольфрама WC карбидизация уменьшается. В работе [15] наибольшего значения теплопроводности удалось достичь в узком диапазоне содержания карбидообразующих элементов (0,05%(мольных) для Cr и 2,5%(мольных) для W). Дальнейшее увеличение мольной доли карбидообразующего элемента в медной матрице приводит к снижению теплопроводности из-за уменьшения теплопроводности матрицы. При добавлении добавок Mo, WC и ZrO_2 было установлено, что карбид вольфрама WC значительно снижает графитизацию алмазов в процессе создания металл-алмазных композитов, что может быть объяснено улучшением адгезии матрицы к алмазам [14]. В этой же работе было отмечено значительное увеличение диффузии элементов по границам зерен вследствие предварительной механической обработки матрицы.

Как уже отмечалось ранее, другим перспективным решением является предварительная обработка поверхности алмазов, для улучшения адгезии к медной матрице. Например, при использовании алмазов с предварительно нанесенными на их поверхность субмикронными медными частицами, теплопроводность медно-алмазного композита достигает 440 Вт/м*К. Поверхность алмаза может быть также модифицирована частичным травлением [67] или нанесением тонких металлосодержащих покрытий.

Несмотря на то, что существует несколько методов улучшить межфазное взаимодействие между алмазом и металлической матрицей (предварительная модификация поверхности алмаза, введение в металлическую матрицу карбидообразующего элемента и оптимизация параметров синтеза металл-алмазных композитов, в т. ч. использование новых методов синтеза), наиболее эффективный метод – это модификация поверхности алмаза. С одной стороны, это помогает избежать графитизации алмаза при высоких температурах, с другой стороны - способствует смачиванию алмаза металлической матрицей. Для модификации поверхности алмаза (нанесения на его поверхность покрытий) обычно используют карбидообразующие элементы, такие как Ti, Si, Cr, W и Mo.

1.4. Методы консолидации композиций «металл-алмаз»

Для получения композиционных материалов «металл-алмаз» используются различные методики (Табл.7). В последнее время все больше внимания уделяется методам порошковой металлургии, как наиболее энергоэффективным и менее трудоемким. Благодаря этим методам спекания возможен синтез композиционных материалов нужной формы и размеров, при этом избегая образования жидкой фазы (расплава). К таким методам относятся: холодное и горячее прессование с применением давления и без, спекание электрическим импульсом (Electric Pulse Sintering), импульсное плазменное спекание (Pulse Plasma Sintering) и электроискровое спекание (Spark Plasma Sintering).

1.4.1. Горячее прессование

Суть горячего прессования состоит в том, что нагрев спекаемого образца происходит за счет внешних нагревательных элементов. Цикл спекания может проходить с применением давления и без. В некоторых работах этот метод был успешно применен для получения металл-алмазных композиций. Например, в работе [143] методом горячего прессования были получены композиции металл-алмаз с различными карбидообразующими добавками, которые способствуют увеличению смачиваемости алмазов медной матрицей (В, Cr, Ti, Zr, Al). Было установлено, что на теплопроводность получаемых композитов значительно влияет как природа карбидообразующей добавки, так и скорость нагрева и время выдержки при максимальной температуре. Максимальной теплопроводностью обладали образцы, полученные с добавками бора и хрома. Согласно полученным авторами данным, в случае добавления хрома в медную матрицу на поверхности алмазов образуется практически сплошное покрытие, авторы предполагают, что зародышеобразование карбидной фазы Cr_3C_2 происходит преимущественно в местах дефектов поверхности алмаза, в связи с тем, что в этих местах углерод более легко может реагировать с металлом. По мнению авторов, быстрый нагрев металл-алмазных композиций в процессе синтеза приводит к образованию многочисленных зародышей карбидных фаз на границе металл-алмаз, в результате чего на поверхности алмаза образуется более тонкое и однородное покрытие, чем в случае медленного нагрева, что способствует увеличению теплопроводности. В работе [121] было показано, что с помощью горячего прессования возможно получение высокотеплопроводящих композиций медь-алмаз, используя алмазы с молибденсодержащим покрытием. Получение композиций серебро-алмаз методом горячего прессования было описано в работе [134]. В работе было установлено, что увеличение объемного содержания алмазов в композите приводит к уменьшению теплопроводности,

увеличение же размера кристаллов алмаза, наоборот, приводит к увеличению теплопроводности. Авторы предполагают, что такой эффект вызван образованием пор и меньшей относительной плотностью, при большем содержании алмазов в композите и уменьшением площади поверхности алмазов, при увеличении их размеров, что уменьшает общее тепловое сопротивление на границе фаз. Наибольшей теплопроводности 420 Вт/К·м удалось достичь при объемном содержании алмазов 20% и размере кристаллитов 40-60 мкм. Получение композиции «алюминий-алмаз» методом горячего прессования описано в работе [144]. В работе приведены зависимости теплопроводности полученных композитов от температуры спекания, времени выдержки при максимальной температуре и применяемого давления. Было установлено, что увеличение времени выдержки приводит к увеличению теплопроводности, однако после 120 минут дальнейшее увеличение времени выдержки приводит к падению теплопроводности, что может быть объяснено образованием карбидных фаз, которые создают дополнительный тепловой барьер. Наибольшей относительной плотностью, связанной с хорошим смачиванием алмазов металлической матрицей, обладают композиты, полученные при температуре 650°C, что составляет 98% от температуры плавления алюминия. В работе авторов [145] было проведено сравнение образцов, полученных методами электроискрового спекания и горячего прессования. Несмотря на то, что относительная плотность композитов оказалась близка, теплопроводность сильно отличается, составляя 330 Вт/м·К для образцов, полученных методом SPS и 475 Вт/м·К для образцов, полученных методом горячего прессования. Авторы объясняют это тем, что в условиях горячего прессования легче достичь равномерного нагрева, в то время как в процессе SPS возникают многочисленные температурные градиенты, что приводит к разупорядоченности фаз (карбид алюминия Al_4C_3 , оксид алюминия Al_2O_3) на границе металл-алмаз, что приводит к увеличению теплового сопротивления и снижению общей теплопроводности композита.

1.4.2 Спекание с применением электромагнитного поля

В настоящее время все больше исследований посвящается спеканию с помощью электрического тока: электроискровое спекание (Spark Plasma Sintering, SPS), высоковольтное спекание (High Energy High Rate Processing, HEHR), электроразрядное спекание (Electric Discharge Compaction, EDC), импульсно-плазменное спекание (Pulse Plasma Sintering, PPS), микроволновое спекание (Microwave sintering) и др. Первая работа, посвященная использованию постоянного электрического тока для нагрева порошка твердого сплава в процессе горячего прессования, опубликована в 1933 году [146]. Способ спекания порошков с помощью электрического тока и специальное оборудование для его реализации также

разрабатывались в Институте проблем материаловедения НАН Украины под руководством А.И. Райченко с 1973 года [147]. В последнее время много работ посвящено таким методам спекания. Например, в работе [148] сравнивается традиционное спекание в печи и микроволновое спекание алмазосодержащих композитов со связкой состава FeCuCo. Авторы сообщают, что с помощью микроволнового спекания можно значительно сократить время спекания таких композитов, при этом микроструктура образцов, полученных микроволновым спеканием, более однородная и обладает большей относительной плотностью в сравнении с образцами, полученными спеканием в печи. Таким образом, микроволновое спекание является перспективным методом получения металл-алмазных композитов, однако требуются дальнейшие исследования подробностей процессов, происходящих при таком способе спекания. Другой перспективный метод спекания порошков с применением электромагнитного поля – импульсно-плазменное спекание (Pulse Plasma Sintering, PPS). В работах [140, 149-150] метод PPS использовался для получения металл-алмазных композитов. Для увеличения смачиваемости алмазов медной матрицей в медный порошок предварительно вводилось небольшое количество хрома. В этой серии работ сообщается, что использование метода PPS для получения медно-алмазных композитов способствует образованию более тонкого карбидного слоя на границе фаз и помогает избежать графитизации алмаза в процессе синтеза при более низких давлениях (80 МПа) вместо стандартных условий для термодинамического равновесия алмаза 4,5 ГПа.

1.4.3 Электроискровое спекание (Spark Plasma Sintering, SPS)

Главное отличие метода электроискрового спекания от горячего прессования – это то, что нагрев осуществляется с помощью пропускания постоянного импульсного тока непосредственно через спекаемый образец. При использовании метода SPS происходит более равномерный нагрев, хотя также возможен градиент температур, который большей частью объясняется тем, насколько хорошо спекаемый образец проводит электрический ток [151-152]. На рис. 9 представлена схема распределения температуры в зависимости от проводимости спекаемого образца (на примерах ZrO_2 (непроводящий) и TiN (проводящий)). В случае проводящего образца нагрев происходит за счет прохождения тока непосредственно через образец, в то время как в случае непроводящего образца нагрев осуществляется за счет прохождения электрического тока через графитовую пресс-форму, что приводит к тому, что температура образца во время спекания снижается от краев образца к центру.

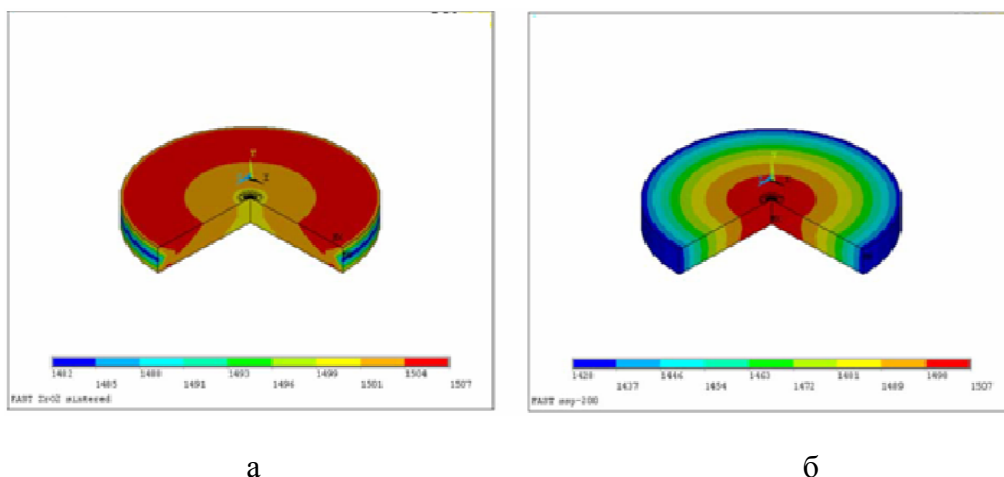


Рисунок 9 - Схема распределения температуры при электроискровом спекании для образцов ZrO_2 (а) и TiN (б). Информация приведена согласно данным статьи [151]

Более подробно данный метод описан в работе [153]. Считается, что одновременное действие электрического тока, Джоулева нагрева и приложенного давления приводят к более эффективному уплотнению порошков. Возникающий на контакте частиц локальный перегрев может приводить к плавлению поверхности частиц и разрушению оксидных пленок на их поверхности, что, в свою очередь, может способствовать интенсификации межфазного взаимодействия, приводя к образованию новых фаз в процессе спекания (реакционное спекание). Несмотря на широкое применение метода SPS для спекания, физическое явление, усиливаемое прохождением электрического тока через образец, до сих пор не до конца объяснено. Считается, что электрический ток активирует массоперенос и тем самым улучшает синтез [154]. В некоторых работах исследовалось возникновение локального перегрева выше температуры плавления на контактах частиц [154-155]. Впервые образование разряда и плазмы было предположено в работе [156]. Такое явление было объяснено ионизацией газа, присутствующего в спекаемых порошках. В работе предполагается, что именно образование плазмы и/или разряда способствуют удалению оксидных пленок на частицах порошка, приводя к усилению диффузии, образованию перешеечных контактов между частицами и консолидации порошков. Однако это объяснение до сих пор подвергается сомнению, т.к. нет прямых доказательств существования разряда и/или плазмы в процессе SPS [157]. Объяснения механизма, возникающего в процессе SPS, до сих пор остается открытым вопросом, что приводит к многочисленным исследованиям, посвященных этой теме. Помимо электрического тока, на микроструктуру и фазовый состав спекаемых образцов оказывают влияние атмосфера [158], в которой проводится эксперимент (чаще всего вакуум, а также аргон, водород) и углерод из графитовой бумаги, с помощью которой отделяют образец от пресс-формы, который может

реагировать с образцом [159-160], скорость нагрева и время выдержки при максимальной температуре [161].

Известно также, что разные металлы имеют разную способность к восстановлению (удалению оксидных пленок с поверхности частиц), что, по-видимому, объясняется влиянием углерода из защитной графитовой бумаги и разной интенсивностью взаимодействия металла с ним [158, 162].

Дополнительный отжиг образцов, полученных после спекания, может приводить к изменениям их фазового состава и/или микроструктуры [163]. Например, в работе [161] было установлено, что дополнительный отжиг спеченных методом SPS образцов, состоящих из Al_2O_3 , позволяет значительно увеличить их относительную плотность.

Метод SPS является перспективным для получения высокотеплопроводящих композиций медь-алмаз, т.к. для достижения высоких значений теплопроводности необходимо получить композиты с высокой относительной плотностью. В работе [164] сообщается о получении композитов «медь-наноалмазы» методами SPS и горячей экструзии. В результате было установлено, что использование метода электроискрового спекания приводит к значительной разнице значений микротвердости для спеченного образца - микротвердость уменьшается от центра к краям образца. Несмотря на неоднородность образца, электроискровое спекание позволяет получить образцы с большими значениями микротвердости, в сравнении с горячей экструзией.

В литературе описано получение композитов «медь-алмаз» [165] с использованием коммерческих алмазов микронных размеров с медным покрытием. Были получены композиты с относительной плотностью до 99,2 % и теплопроводностью 654 W/mK. Относительная плотность композитов, и как следствие, теплопроводность возрастают при увеличении температуры спекания с 700 до 900°C и увеличении времени выдержки с 10 до 35 минут.

В работе [166] металл-алмазные композиты были получены с порошками CuCrZr и CuAgZr методом SPS. Теплопроводность полученных композитов превосходила теплопроводность чистой меди, что невозможно достигнуть при использовании чистой меди в качестве связки. В работе [167] методом SPS были получены алмазосодержащие композиты (70 об.%) с теплопроводностью 657 Вт/м·К, что гораздо выше теплопроводности чистой меди.

Недавно появился новый метод получения покрытий с помощью электроискрового спекания (SPS) – Spark Plasma Coating. В работах [11-12] были получены металлсодержащие покрытия на алмазах этим способом. Так, в работе [12] порошки молибдена и алмазов смешивались и спекались при небольшом давлении, затем образец просеивался для отделения алмазной фракции. Полученные таким методом покрытия состояли из карбида молибдена Mo_2C и

молибдена Мо. Полученные алмазы с покрытием использовались для создания композитов «железо-алмаз» с целью повышения прочности и износостойкости композиционного материала.

Заключение к главе 1

Несмотря на многочисленные исследования взаимодействия алмаза с металлами, до сих пор нет общепринятого объяснения механизма этого процесса. Кроме того, с практической точки зрения, процесс создания металл-алмазных композиций далек от оптимального, ввиду недостаточного количества информации о скорости травления, влияния температуры, плотности и морфологии ямок травления (пор), возникающих на поверхности алмаза при взаимодействии с металлами, и их влияния на функциональные свойства таких материалов. Такие знания могут быть определяющими для развития и получения различных алмазных инструментов. Поверхностные явления, протекающие на границе алмаз-покрытие-связка, как с научной, так и с практической стороны представляют большой интерес. Диффузионные процессы, протекающие на этой границе, определяют свойства таких композиций и их износостойкость. Таким образом, целью настоящей 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 поставленной цели были сформулированы **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».

2 Объекты и методы исследования

2.1 Реагенты и материалы

Для получения композитов металл-алмаз были использованы следующие порошковые материалы:

- синтетические алмазы (средний размер частиц 50 мкм, 100 мкм и 200 мкм) марки MBD10 и MBD12. Морфология частиц имеет форму ограненного кубоктаэдра (рисунок 10).

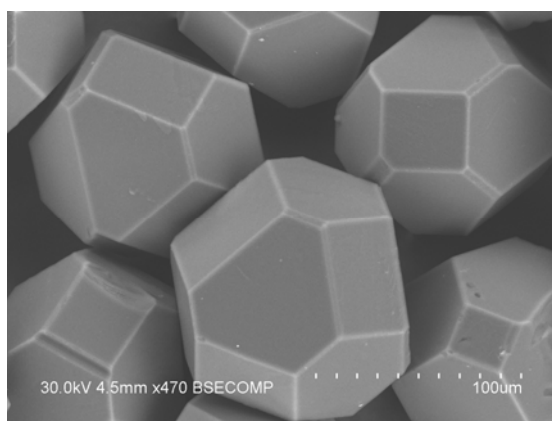


Рисунок 10 - Морфология исходных синтетических алмазов

-наноалмазы (ТУ 84-112-87 («Алтай», Бийск, Россия), содержание алмаза $\geq 91\%$, размер частиц 5 нм, определено с помощью просвечивающей электронной микроскопии) (см. рисунок 11).

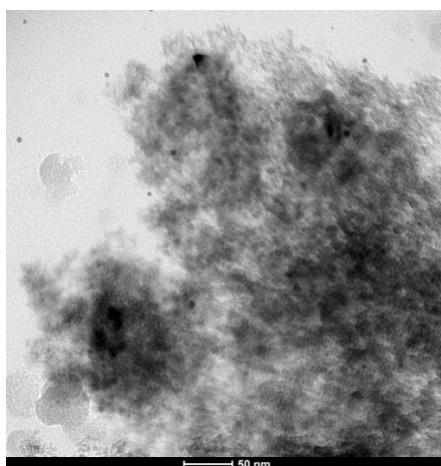


Рисунок 11 – Морфология исходных наноалмазов

- карбонильный никель (средний размер частиц менее 20 мкм), 99,9 % чистоты. Частицы имеют сферическую форму (см. рисунок 12).

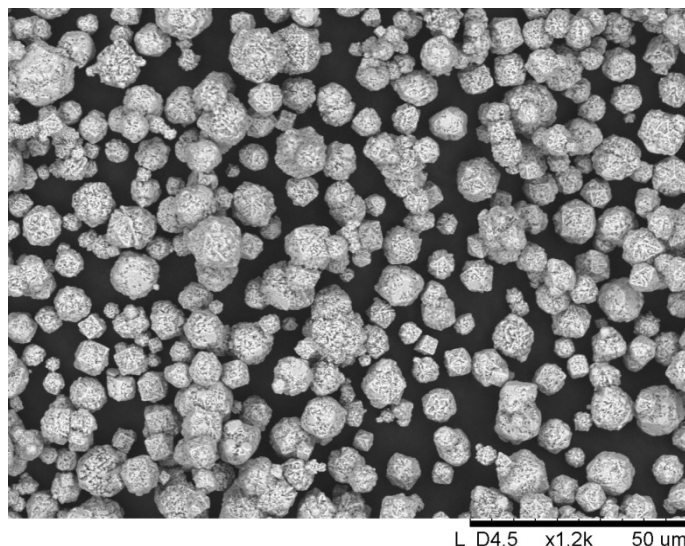


Рисунок 12 – Морфология исходного порошка карбонильного никеля

- электролитическая медь (средний размер частиц 40 мкм), 99,7 чистоты, марка ПМС-1. Частицы имеют дендритную форму (рисунок 13).

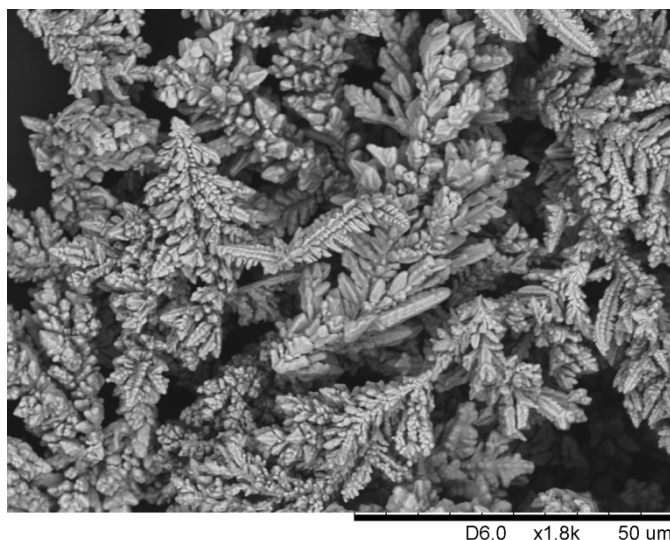


Рисунок 13 - Морфология исходного порошка электролитической меди

Порошки металла (медь, никель) и алмазов были взяты в соотношении 50об.% и подвергнуты тщательному механическому перемешиванию в течение 2 часов для достижения однородности получаемых композитов. Для получения композиционных смесей с наноалмазами смеси порошков были подвергнуты механической обработке в планетарной мельнице АГО-2 в течение 10 минут в атмосфере аргона.

Для получения покрытий на алмазах методом осаждения из газовой фазы были использованы:

- гексакарбонил вольфрама $W(CO)_6$ для получения W-содержащих покрытий
- никелоцен $Ni(C_5H_5)_2$ для получения Ni-содержащих покрытий

Для получения покрытий на алмазах методами электроискрового спекания и горячего прессования были использованы:

- порошок вольфрама W (средний размер частиц 1-2 мкм), 99,5% чистоты (см. рисунок 14).

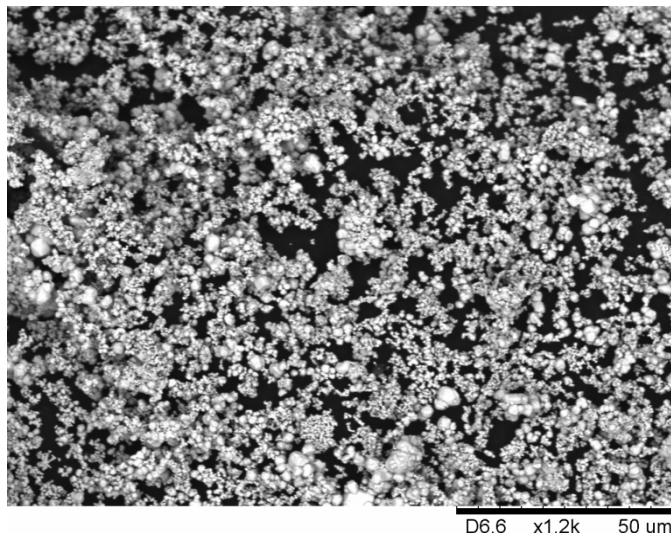


Рис. 14 - Морфология исходного порошка вольфрама

- порошок молибдена Mo, (средний размер частиц 2-5 мкм), 99,5% чистоты
- порошок оксида вольфрама WO_3 , ХЧ

2.2 Методики экспериментов

2.2.1 Осаждение металлсодержащих покрытий на поверхность алмазов методом химического осаждения из газовой фазы в реакторе с вращающейся камерой

Для получения вольфрам- и никельсодержащих покрытий на кристаллах синтетических алмазов была использована установка для получения покрытий на порошковых материалах методом осаждения из газовой фазы CVD с вращающейся камерой (rotary chemical vapor deposition, RCVD) (см. рисунок 15).

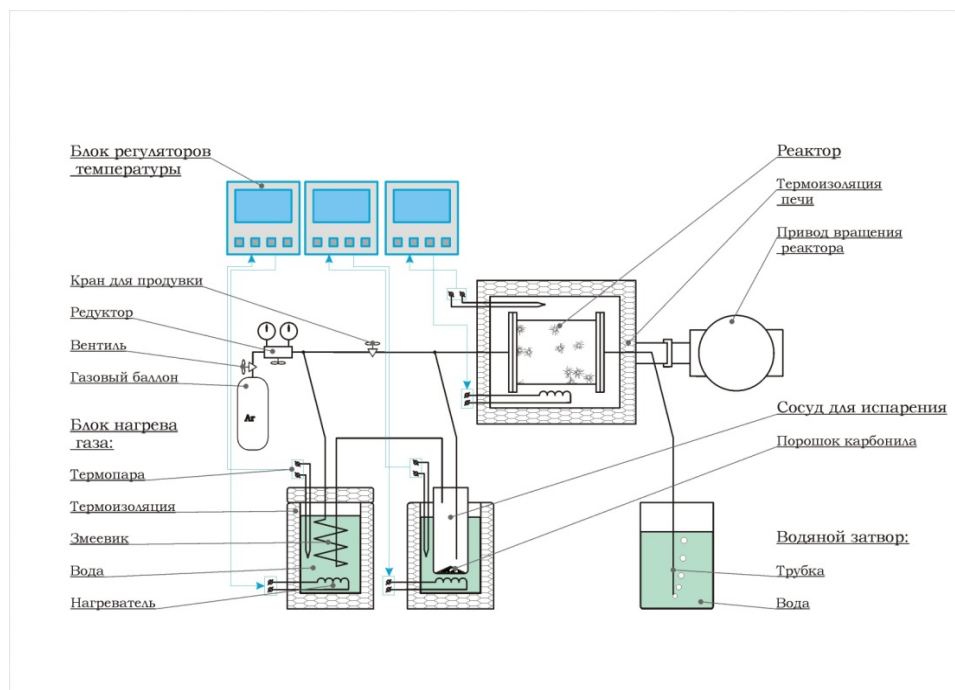


Рисунок 15 - Схема установки RCVD для получения покрытий на порошковых материалах [120]

Суть метода заключается в том, что прекурсор нагревается до температуры перехода в газообразное состояние, после чего в летучем виде поступает во вращающуюся камеру, в которой находится порошкообразный материал, на который необходимо нанести покрытие. Температура во вращающейся камере выше, что приводит к разложению прекурсора на его составляющие, в результате чего металлическая составляющая может реагировать с порошком, образуя на его поверхности металлосодержащее покрытие.

Длительность экспериментов RCVD составляла 30 и 60 минут. Общее давление в камере для получения W-содержащих покрытий составляло 400 Па, для получения Ni-содержащих покрытий общее давление в камере варьировалось и составляло 180, 400 и 2000 Па. Температура осаждения из газовой фазы была постоянной и составляла 577°C.

2.2.2 Получение металлосодержащих покрытий методами электроискрового спекания и горячего прессования

Для получения молибден- и вольфрамсодержащих покрытий использовался метод SPS и горячее прессование. Суть метода заключается в том, что порошки алмазов и металла (оксида металла) - источника покрытия - смешивались в соотношении 50об.%, затем смесь подвергалась электроискровому спеканию или горячему прессованию, после чего образец просеивался через сито для отделения алмазных частиц от металлических. В результате на поверхности алмазных частиц было получено металлосодержащее покрытие (рисунок 16).

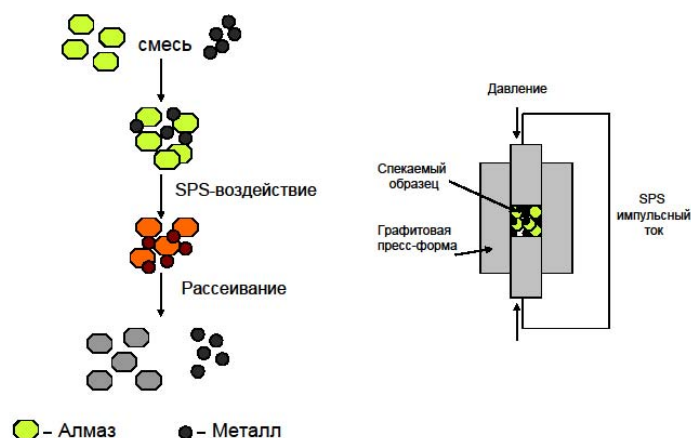


Рисунок 16 - Схематическое изображение получения покрытий методами SPS и горячего прессования

W-содержащие и Mo-содержащие покрытия на кристаллах алмаза были получены, используя порошки W, Mo и WO_3 в качестве источников металла. Полученные смеси помещались в графитовую пресс-форму с внутренним диаметром 20 мм (SPS) и 10 мм (горячее прессование) и затем подвергались обработке в течение 10 или 30 минут при давлении 10 МПа. Температура воздействия составляла: 1000 °С в случае использования порошков W и WO_3 , отдельно были проведены эксперименты с использованием WO_3 при температуре 1200 °С и уменьшенным временем выдержки 3 и 10 минут; 900 °С для порошка Mo. Скорость нагрева составляла 70°С. После обработки полученный материал был просеян через сито 100 мкм для отделения алмазных частиц. Полученные алмазные частицы с покрытием были тщательно промыты в ультразвуковой ванне в течение 30 минут и затем высушены при комнатной температуре.

2.2.3 Консолидация композиционных материалов «металл-алмаз»

Для получения композитов использовались методы SPS и горячее прессование. Суть метода SPS заключается в том, что через спекаемый образец и графитовую пресс-форму пропускается постоянный импульсный ток, вызывая нагрев на границах зерен (Джоулев нагрев), в результате чего достигается быстрый и равномерный нагрев по всему объему спекаемого образца (см. рисунок 17). Контроль температуры спекания осуществляется при помощи термопары (при температурах <600°С) или оптического пирометра (при температурах >600°С), сфокусированного на отверстие в стенке пресс-формы. Нагревание за счет пропускания электрического тока позволяет достигать высоких скоростей нагрева и уменьшать

время выдержки при максимальной температуре, что, в свою очередь, позволяет подавлять рост зерна и получать объемные материалы с высокой относительной плотностью.

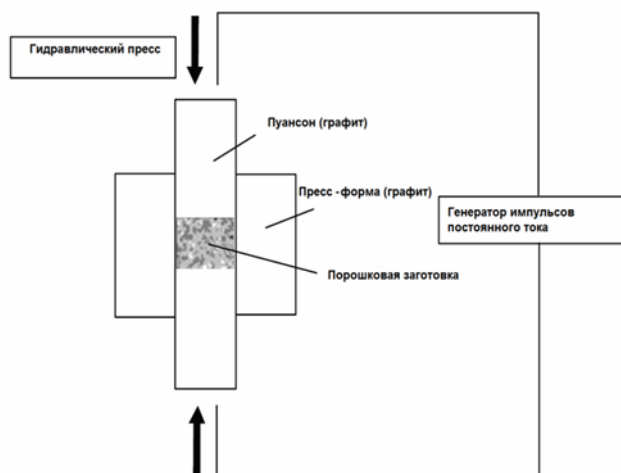


Рисунок 17 – Схематическое изображение установки SPS

В процессе SPS нагрев осуществляется за счет прохождения электрического тока через образец, а при горячем прессовании нагрев осуществляется с помощью внешних нагревательных элементов. В данном исследовании электроискровое спекание проводилось на установке Spark Plasma Sintering Labox 1575 (SINTER LAND Inc., Япония), горячее прессование осуществлялось на экспериментальной установке ИХТТМ СО РАН – «Горячий изостатический пресс».

Для получения **композитов никель-алмаз** условия спекания составляли:

- для экспериментов SPS температура спекания составляла 900°C, время выдержки при максимальной температуре – 5 минут, давление оставалось постоянным в течение всего процесса спекания и составляло 40 МПа. Для сравнения был проведен отжиг предварительно спрессованного в холодном прессе образца того же состава в вакуумной печи при температуре 900 °C в течение 1 ч. При спекании смеси «никель-наноалмазы» температура спекания составляла 800 °C и 1000 °C, время выдержки составляло 3 и 10 мин, давление оставалось постоянным в течение всего процесса спекания и составляло 40 МПа. Для получения компактов из чистого порошка наноалмазов использовались методы SPS (температура спекания составляла 900 °C и 1200 °C, время выдержки 10 мин) и горячее прессование (температура спекания составляла 1200 °C и 1500 °C, время выдержки составляло 15 и 30 мин для образца, спекаемого при температуре 1200°C и 15 мин для образца, спекаемого при температуре 1500 °C). Для растворения никеля из компактов, образцы помещались в 10% раствор соляной кислоты на 48 ч. После этого образцы тщательно промывались в дистиллированной воде и высушивались при комнатной температуре.

Для получения композитов медь-алмаз условия спекания составляли:

- для экспериментов SPS температура спекания - 920°C и 940°C, время выдержки при максимальной температуре – 3 минуты, давление оставалось постоянным в течение всего процесса спекания и составляло 40 МПа.
- для горячего прессования температура спекания составляла 920 °C, 940 °C и 1080 °C, время выдержки при максимальной температуре – 10 мин, давление оставалось постоянным в течение всего процесса спекания и составляло 40(50) МПа. Разное время спекания для различных методов было выбрано в связи с различиями в процессе нагрева.

2.3 Физико-химические методы исследований полученных композиционных материалов.

Все полученные в работе образцы (покрытия на синтетических алмазах и металл-алмазные композиты) были исследованы комплексом физико-химических методов.

2.3.1 Растровая электронная микроскопия и энергодисперсионная спектроскопия

Морфология отдельных частиц и микроструктура полученных материалов исследовались с помощью сканирующей электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии, используя электронные сканирующие микроскопы Hitachi TM-1000 Tabletop Microscope с приставкой для энергодисперсионного анализа TM-1000 EDS, Hitachi-3400S и ULTRA 55, Carl Zeiss и электронный просвечивающий микроскоп JEM 2000 FXII. Для проведения микроскопического анализа на образцы предварительно был нанесен слой золота на установке JEOL.

2.3.2 Рентгенофазовый анализ

Съемка рентгенограмм проводилась, используя порошковый дифрактометр D8 Advance (Bruker AXS, Германия) с использованием излучения CuK_α ($\lambda_1 = 1,54056 \text{ \AA}$, $\lambda_2 = 1,54439 \text{ \AA}$). Съемка обзорных дифрактограмм проводилась в диапазоне $2\Theta = 10\text{-}90^\circ$. для количественного фазового анализа было использовано программное обеспечение PowderCell 2.4.

2.3.3 Спектроскопия комбинационного рассеяния

Спектры комбинационного рассеивания были получены на микроскопе inVia confocal Raman microscope (Renishaw, New Mills, UK), используя длину волны 532 нм. На каждом образце было получено 10 спектров, снятых с различных областей образца. Итоговое

соотношение рамановских пиков полос D (находится на частоте 1350 см^{-1} и отображает степень структурного беспорядка (неупорядоченность) микрокристаллической структуры) и G (находится на частоте 1582 см^{-1} и характеризует графен в плоскости колебательной моды sp^2 – данный параметр отображает степень кристаллизации материала), I_D/I_G было посчитано как среднее значение из 10 спектров.

2.3.4 Измерение теплопроводности

Коэффициент температуропроводности (a) исследуемых образцов определялся методом лазерной вспышки на автоматизированной установке LFA-427 фирмы NETZSCH (Германия). Суть данного метода заключается в том, что плоский образец снизу облучается коротким лазерным импульсом ($1,064\text{ мкм}$). После чего ИК-детектором регистрируется изменение температуры верхней поверхности образца. Величина температуропроводности определяется по полученной термограмме разогрева этой поверхности с учетом тепловых потерь. Предварительно образцы покрывались тонким слоем графита по обоим торцам для увеличения поглощающей способности поверхностей. Было измерено 5 точек при комнатной температуре и определено среднее значение температуропроводности для каждого образца. Погрешность измерения коэффициента температуропроводности для твердых образцов на LFA-427 составляет 2–5% в зависимости от температуры. Теплопроводность λ вычислялась по формуле:

$$\lambda = a \cdot \rho \cdot C_p,$$

где a – коэффициент температуропроводности образца, C_p – удельная теплоемкость образца и ρ – плотность образца. Плотность полученных композитов была рассчитана исходя из геометрических параметров образцов и их массы.

2.3.5 Термический анализ

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) и термогравиметрия (ТГ) были проведены, используя STA 449 F/1/1 JUPITER термический анализатор (Netzsch) в атмосфере водорода при температурах до 1300 . Скорость нагрева составляла $20\text{ }^{\circ}\text{C мин}^{-1}$. для проведения масс-спектроскопического анализа использовалась приставка QMS403 CF AEOLOS.

2.3.6 Измерение удельной поверхности

Измерения удельной поверхности были проведены по изотерме адсорбции азота в диапазоне давлений p/p_0 $0,2 - 0,7$ при 77 К . Измерения проводились на приборе Сорбтометр-М (Новосибирск, Россия).

3. Фазовые и морфологические превращения в системе «никель-алмаз» при нагреве

Исследования фазовых и морфологических превращений в системе «никель-алмаз» необходимы для разработки теплопроводящих алмазосодержащих композитов [1-3], режущего инструмента [14,130], а также получения алмазных мембран [81, 82]. Несмотря на то, что создание композитов «никель-алмаз» описано в литературе ранее, исследования фазовых изменений при спекании никель-алмазных порошковых смесей при повышенных температурах не выходили за рамки приповерхностной графитизации алмаза. Следует отметить, что электроразрядное спекание композитов никель-алмаз было описано в работе [135], однако не было уделено особого внимания процессам, происходившим на границе раздела фаз.

Нами исследовано взаимодействие никеля с алмазом в процессе отжига смесей порошков и формирование никельсодержащих покрытий на поверхности алмаза в процессе химического осаждения из газовой фазы [168-171]. Эксперименты проводили при температурах ниже никель-углеродной эвтектики.

3.1 Взаимодействие алмаза с металлическим никелем в процессе отжига смесей порошков

В процессе отжига смесей порошков «никель-алмаз» не происходит значительных фазовых изменений (рисунок 18). Знаком «*» на рентгенограмме отмечены пики, относящиеся к фазе карбида тантала TaC. Наличие карбида обусловлено использованием фольги тантала в процессе эксперимента для защиты исследуемого образца от взаимодействия с материалом пуансонов.

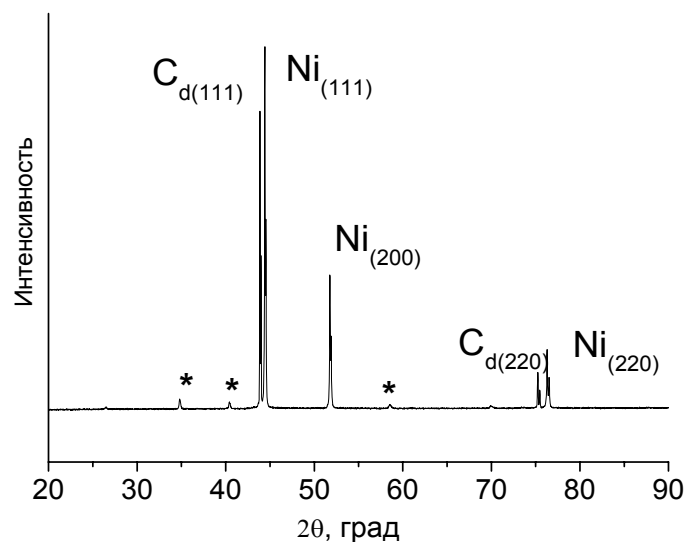
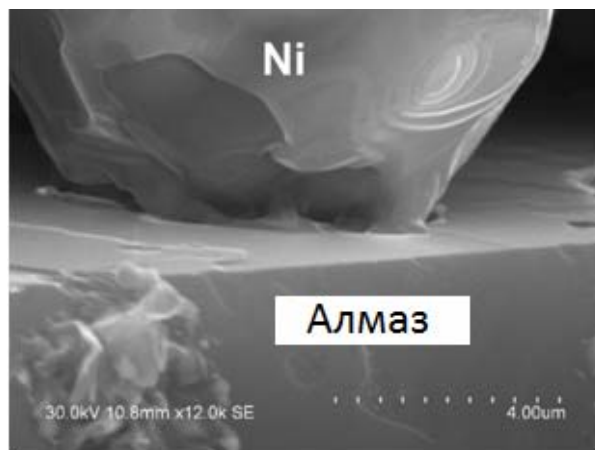
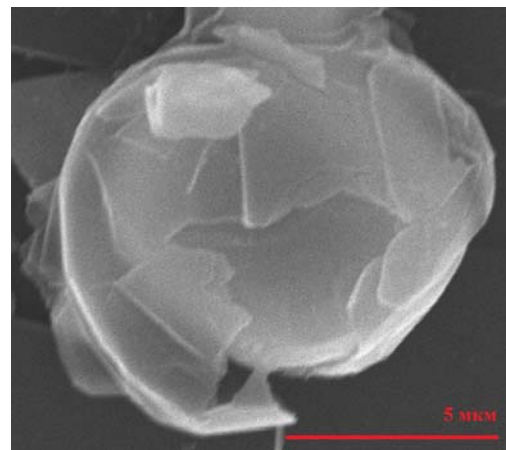


Рисунок 18 - Рентгенограмма компакта «никель-алмаз», полученного методом SPS при температуре 900 °С

В результате нагрева и приложения давления частицы никеля начинают спекаться между собой, образуя перешейки, и припекаться к поверхности алмаза (рисунок 19а). Кроме этого, на поверхности никелевых частиц наблюдается выделение графитовых чешуек (см. рисунок 19б).



а



б

Рисунок 19 - Соединение между никелевой частицей и гранью алмаза в образце, полученном методом SPS (а), вид никелевой частицы, покрытой графитовыми чешуйками (б)

Грани кристаллов алмаза, наблюдаемые на сколе компакта, покрыты никельсодержащими «отпечатками» размером 5-10 мкм, являющимися результатом отрыва никелевых частиц от поверхности алмаза (см. рисунок 20). Данные «отпечатки» равномерно распределены по поверхности алмазных кристаллов. Никельсодержащие отпечатки имеют ячеистую морфологию, характерную для вязкого излома (см. рисунок 21). Такая же морфология наблюдается и на поверхности никелевых частиц находившихся в контакте с поверхностью алмаза (см. рисунок 22).

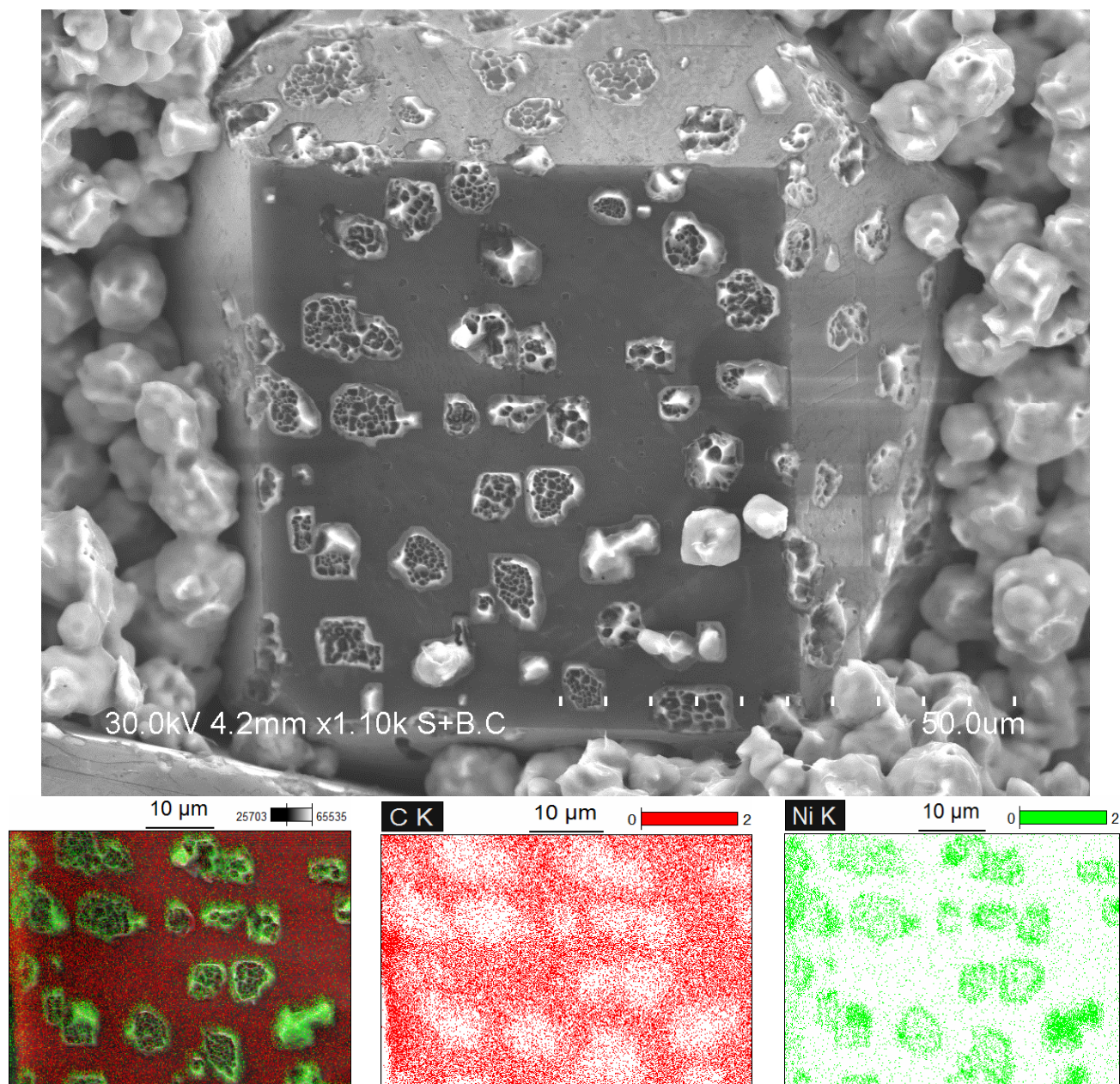


Рисунок 20 - Поверхность кристалла алмаза на сколе спеченного компакта «никель-алмаз» и карты элементного анализа, полученный с этой грани

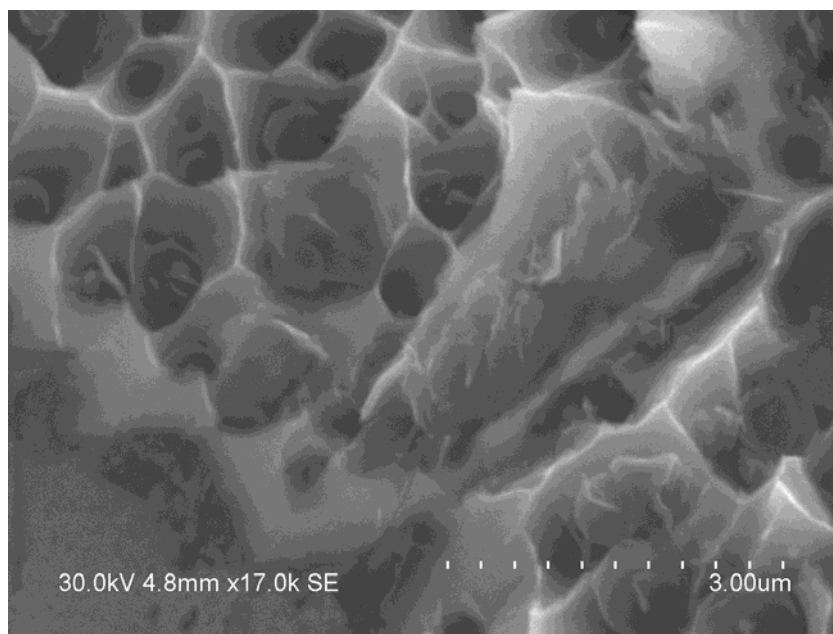


Рисунок 21 - Морфология никельсодержащего отпечатка на поверхности алмаза

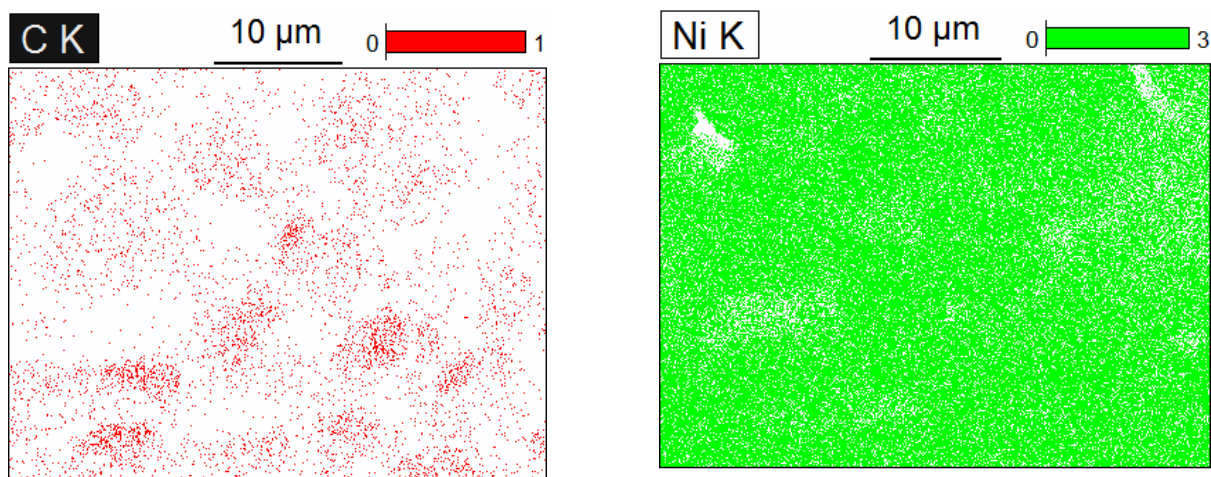
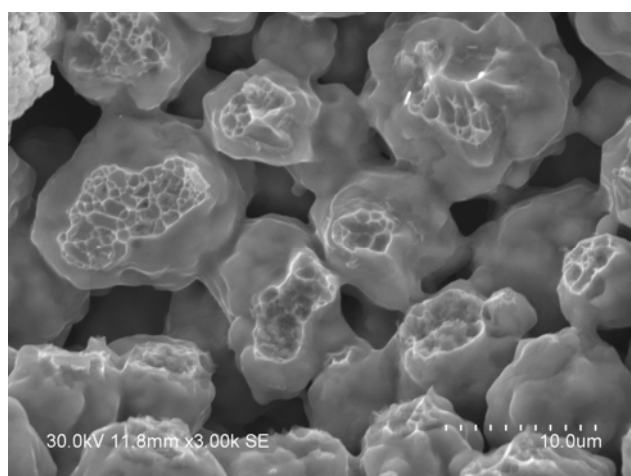


Рисунок 22 - Морфология излома никелевых частиц, прилегавших к поверхности алмаза, и карты элементного анализа, полученные с этой области

Исходя из данных растровой электронной микроскопии можно предположить, что соединение между поверхностью алмаза и никелевыми частицами достаточно прочное, и отпечатки на поверхности алмазов - результат когезионного излома никеля. Наличие углерода в местах излома указывает на частичное растворение углерода в никеле в процессе отжига. Возможность образования прочного соединения описана в патенте, описывающем механические характеристики никель-алмазных композиций [172]. В патенте сообщается об образовании прочного соединения (258МПа) между никелевым стержнем и алмазной пластиной.

Никельсодержащие «отпечатки» на гранях {100} соответствуют местам прикрепления никелевых частиц к поверхности алмаза и имеют геометрические очертания. Кристаллографическое соответствие алмаза и никеля описано в литературе: авторы работ [173-174] наблюдали эпитаксиальный рост алмаза на никелевых подложках, тогда как в работе [175] наблюдалось образование слоя никеля на поверхности граней алмаза {100}. Эпитаксиальный рост возможен благодаря сходству кристаллических решеток никеля и алмаза (кубическая гранецентрированная) и близким значениям параметров решеток. Для того чтобы проверить, является ли образование таких отпечатков никеля на поверхности граней алмаза особенностью электроискрового спекания, дополнительно были проведены эксперименты по отжигу смесей никеля и алмаза с использованием отжига в печи без приложения давления.

В полученных образцах не было обнаружено графита в количестве, необходимом для его обнаружения методом рентгенофазового анализа. После отжига в печи в вакууме при температуре 900 °С, на поверхности алмаза обнаруживаются «отпечатки» никеля, но их количество меньше, чем в случае электроискрового спекания. Распределение данных «отпечатков» по поверхности алмаза оказывается менее равномерным по сравнению с образцами, полученными методом электроискрового спекания (рисунок 23).

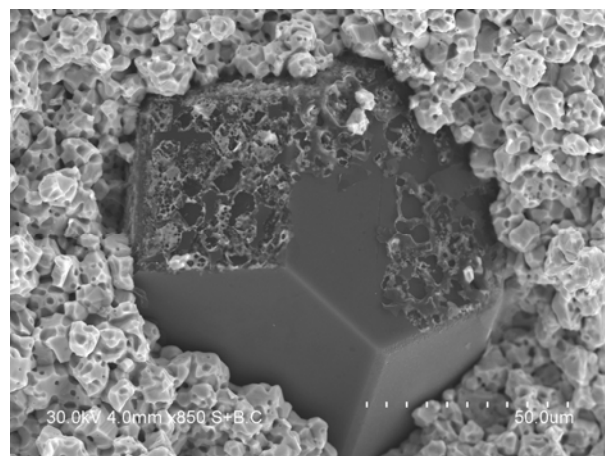
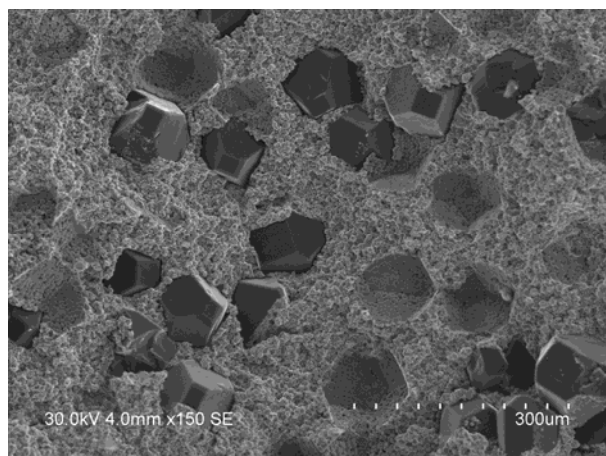


Рисунок 23 - Микрофотографии образца, полученного спеканием смеси «никель-алмаз» в вакуумной печи при температуре 900°C

По нашему мнению, такое морфологическое различие обусловлено применением давления в процессе электроискрового спекания, что обеспечивает хороший контакт между частицами никеля и кристаллами алмаза в процессе спекания и обеспечивает условия для их взаимодействия.

Геометрические очертания никельсодержащих отпечатков позволяют предположить механизм взаимодействия на границе никель/алмаз, включающий в себя образование метастабильной «жидкоподобной» фазы и ее последующую кристаллизацию вдоль определенных кристаллографических направлений алмазной решетки и образование перенасыщенного раствора углерода в никеле на границе фаз.

Образование «жидкоподобной» фазы при взаимодействии аморфного углерода с металлами подгруппы железа описано в работах [176-177] и объясняется образованием пересыщенных растворов углерода в данных металлах (до 50 ат. %). Данный эффект наблюдается при 600-700 °С, и, соответственно, не может быть объяснен в рамках равновесной фазовой диаграммы системы никель-графит (см. рисунок 24). Распад пересыщенного раствора приводит к выделению кристаллитов графита [178-179]. Можно предположить, что и в случае взаимодействия никеля и алмаза на границе раздела образуется жидкоподобная фаза, появление которой связано с пересыщением металла углеродом.

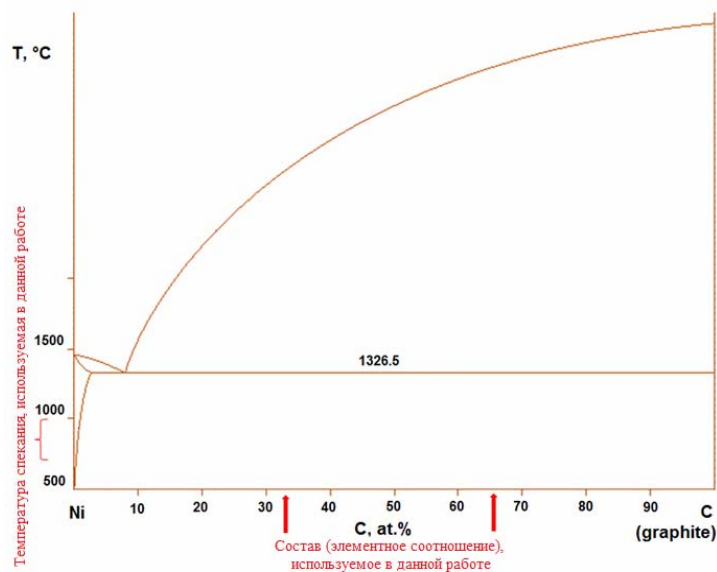


Рисунок 24 - Температура спекания и состав смесей «никель-алмаз», используемые в данном исследовании, указанные на фазовой диаграмме «никель-графит» [173]

Нами предложена следующая схема для описания взаимодействия на границе «никель-алмаз» (рисунок 25):

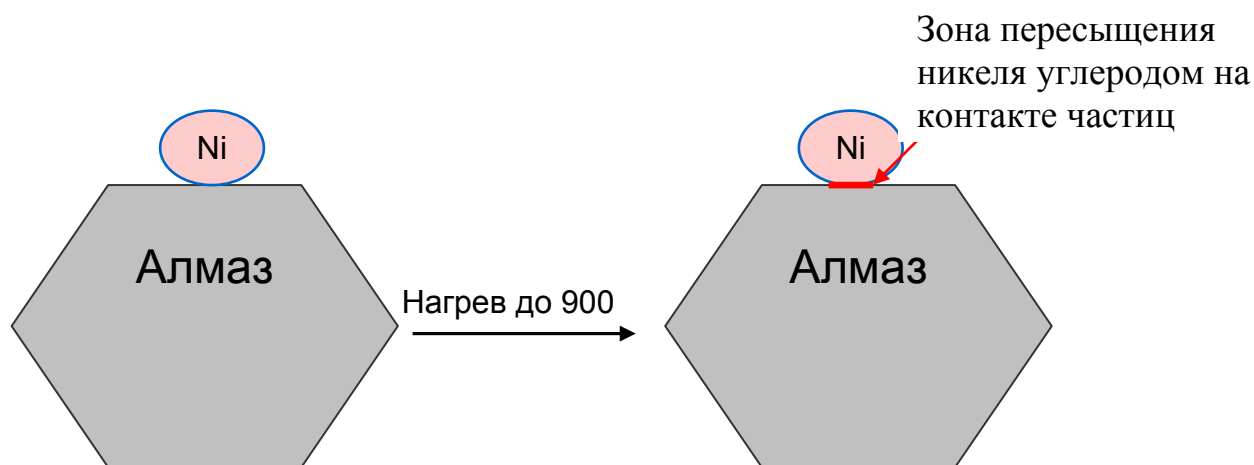


Рисунок 25 – Схематическое изображение для описания взаимодействия на контакте частиц никель/алмаз при нагреве порошков

Для выявления влияния природы металла на морфологические изменения поверхности алмаза был проведен эксперимент с использованием порошка железа. Оказалось, что форма «отпечатков» железа практически не имеет геометрических очертаний и представляет собой, предположительно, ямки травления (см. рисунок 26).

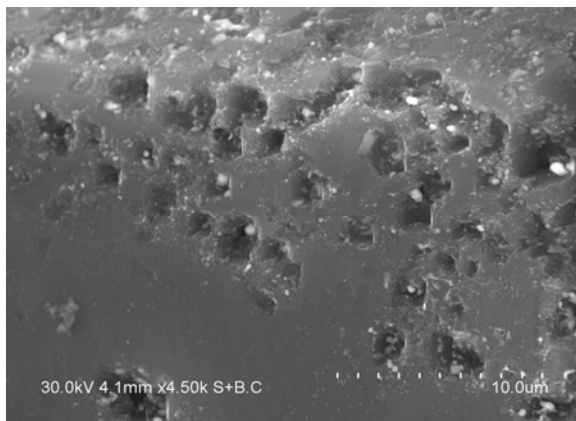


Рисунок 26 - Поверхность алмаза после взаимодействия с порошком железа при температуре 900 °С в течение 1 ч в вакуумной печи

Следовательно, сходство кристаллических решеток металла и алмаза является важным фактором при формировании микроструктурных особенностей на границе металл-алмаз.

Важную роль в формировании границы раздела «металл-алмаз» играет состав газовой атмосферы [180]. В присутствии водорода металлические частицы, находящиеся в контакте с

алмазом, катализируют травление поверхности алмаза; при этом продуктом реакции является метан CH_4 [181]. Для исследования поведения системы «никель-алмаз» при нагревании в атмосфере водорода, для образца, полученного методом электроискрового спекания, был проведен термический анализ (термогравиметрия и масс-спектрометрия) (рисунок 27).

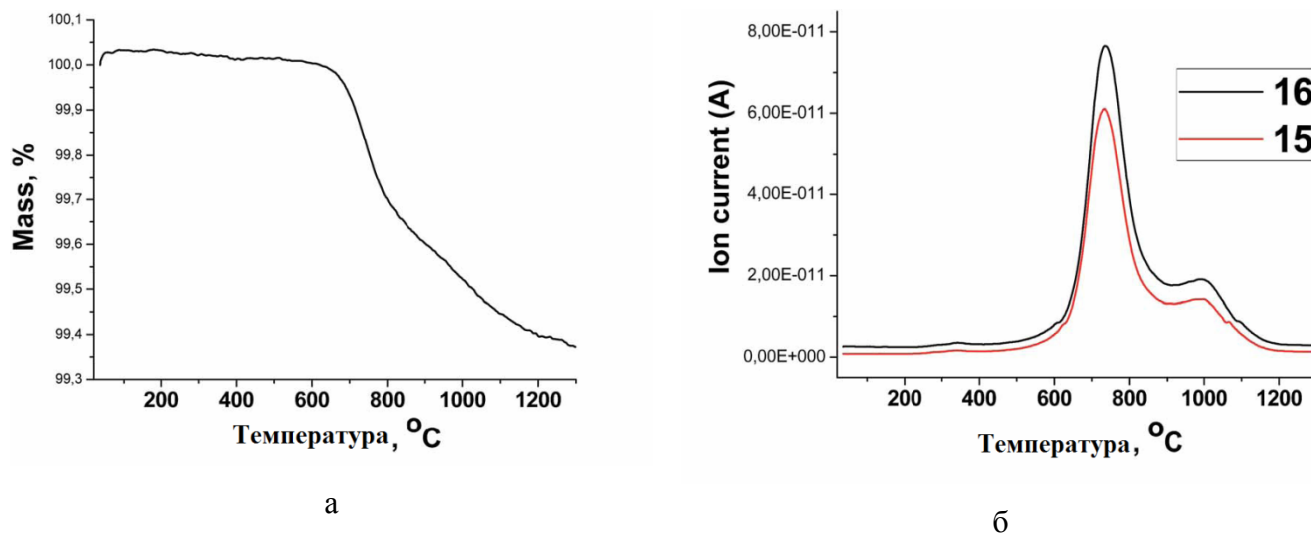
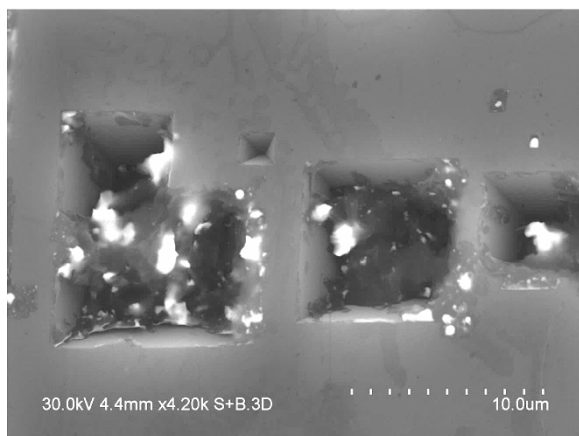


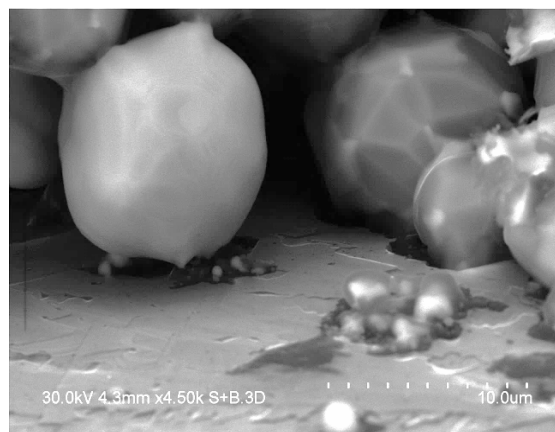
Рисунок 27 - Данные термогравиметрии (а) и масс-спектр газовых продуктов (б), полученные при прогреве в атмосфере водорода образца, полученного методом электроискрового спекания

Как видно из рисунка 27, максимум скорости взаимодействия наблюдается при температуре приблизительно 750 °С, а затем уменьшается. Такой эффект может быть объяснен образованием углеродных пленок на поверхности частиц никеля в процессе каталитического травления, что снижает доступность никеля для растворения в нем углерода и дальнейшего образования метана.

После того как образец, полученный методом электроискрового спекания, был нагрет до температуры 1300 °С, на поверхности алмаза образовались ограниченные фигуры травления в виде перевернутых пирамид (см. рисунок 28). Потеря массы, зафиксированная при термогравиметрии, объясняется образованием CH_4 , выделение которого подтверждается данными масс-спектрометрии газовых продуктов (см. рисунок 27б).



а



б

Рисунок 28 - Фигуры травления на поверхности алмаза (а) и контакт между металлическими частицами и поверхностью алмаза после нагрева до 1300°C в атмосфере водорода

Можно предположить, что травление алмаза происходит путем удаления атомов углерода, расположенных непосредственно в контакте с никелевыми частицами. Результатом этого процесса является образование ямок травления в виде перевернутых четырехугольных пирамид (см. рисунок 28а). Предположительно, в ходе этого процесса образуется небольшое количество графита в ямках травления. Образование графита может объясняться тем, что никель катализирует графитизацию углерода при высоких температурах параллельно процессу травления с участием водорода.

3.2 Формирование никельсодержащих покрытий на поверхности алмаза в процессе химического осаждения из газовой фазы

Для получения никельсодержащих покрытий была проведена серия экспериментов RCVD, в ходе которых варьировали время осаждения и общее давление в камере (см. таблицу 8).

Таблица 8 - 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

По данным рентгенофазового анализа, покрытие состоит из металлического никеля (см. рисунок 29), массовая доля которого в образцах не превышает 1%. Следует отметить, что в образцах может присутствовать графит в количестве, недостаточном для его обнаружения методом рентгенофазового анализа.

Электронно-микроскопические исследования показали, что толщина и морфология покрытий зависят от давления в камере в процессе эксперимента. 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 (см. рисунок 30), что приводит к его отслоению (см. рисунок 30б). Покрытие становится менее однородным. Был проведен дополнительный эксперимент при большей концентрации газового реагента (2000 Па).

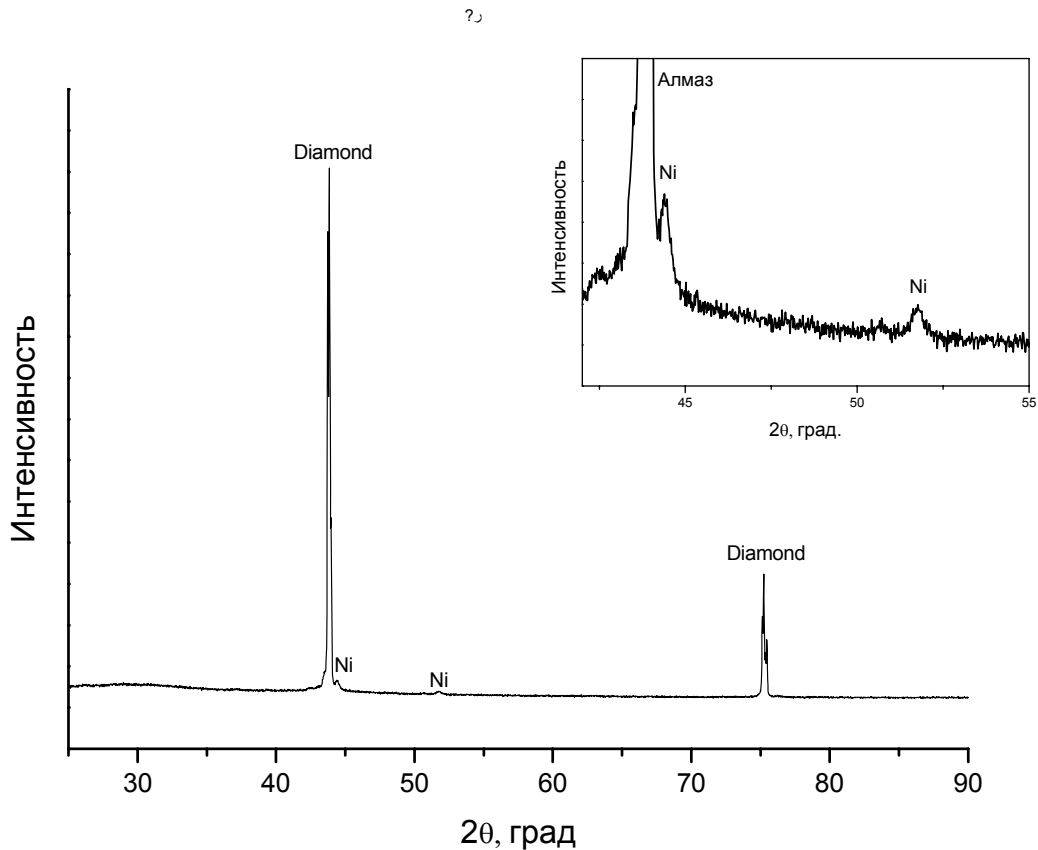
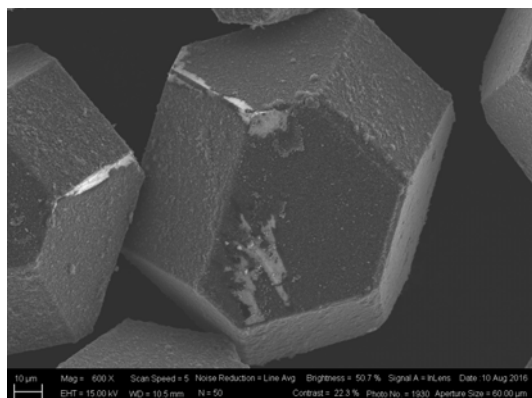
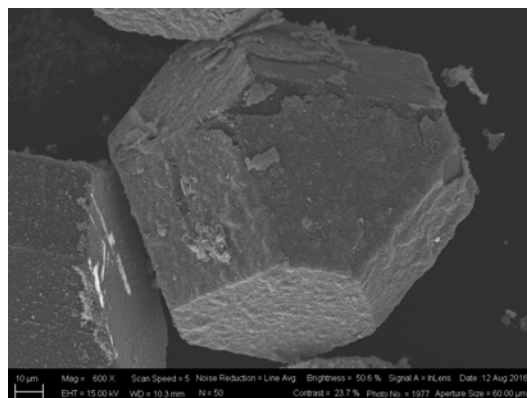


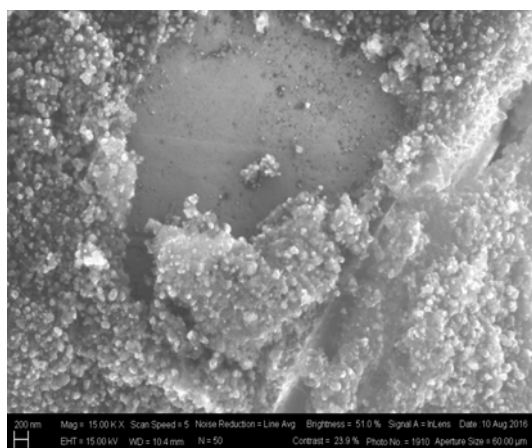
Рисунок 29 - Рентгенограмма никельсодержащего покрытия на синтетических алмазах, полученного после RCVD-воздействия



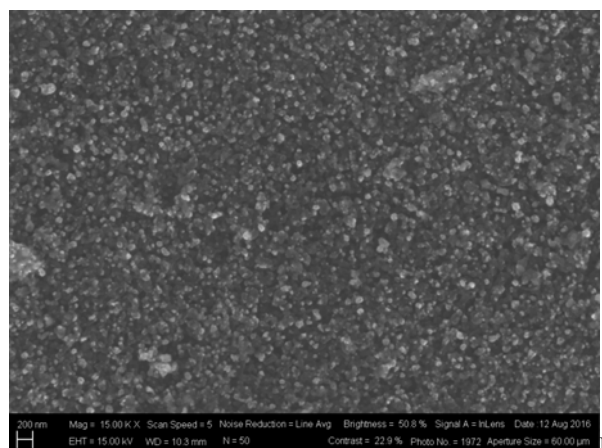
а



б



в



г

Рисунок 30 - Морфология никельсодержащего покрытия на поверхности синтетических алмазов после 30 мин после RCVD- обработки (а, в) и после 60 мин RCVD- обработки (б, г) при давлении в камере 400 Па

При изменении давления в камере с 400 Па до 2000 Па толщина получаемого покрытия увеличивается от 1 до 5 мкм, а само покрытие приобретает волокнистую микроструктуру. Покрытие состоит из многочисленных волокон, расположенных в одном направлении перпендикулярно поверхности алмаза (см. рисунок 31). В литературе описана подобная морфология для углеродных нанотрубок, выращенных методом CVD с использованием металлоорганических прекурсоров [102]. Для объяснения направленности углеродных нанотрубок относительно поверхности подложки была предложена гипотеза о взаимодействии нанотрубок между собой (силы Ван-дер-Ваальса) в процессе роста, приводящем к образованию параллельно расположенных волокон [110].

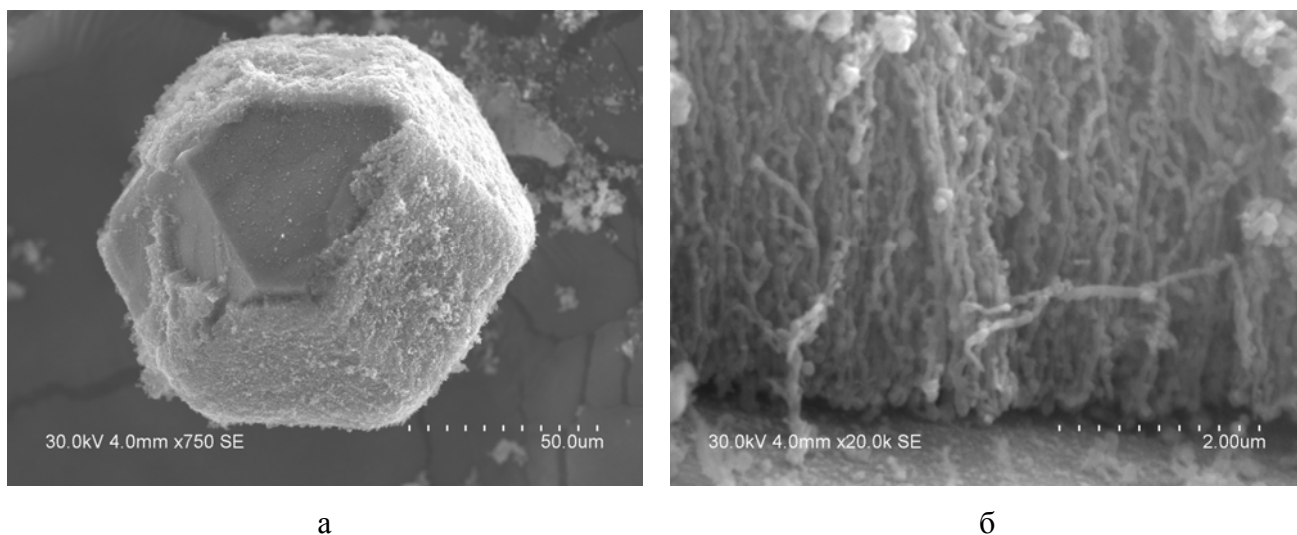


Рисунок 31 - Морфология никельсодержащего покрытия на поверхности синтетических алмазов после 30 мин RCVD- воздействия с давлением в камере 2000 Па

Структура данного покрытия была также исследована методом просвечивающей электронной микроскопии (рисунок 32). Установлено, что покрытие состоит из многостенных углеродных нанотрубок, частично заполненных никелем.

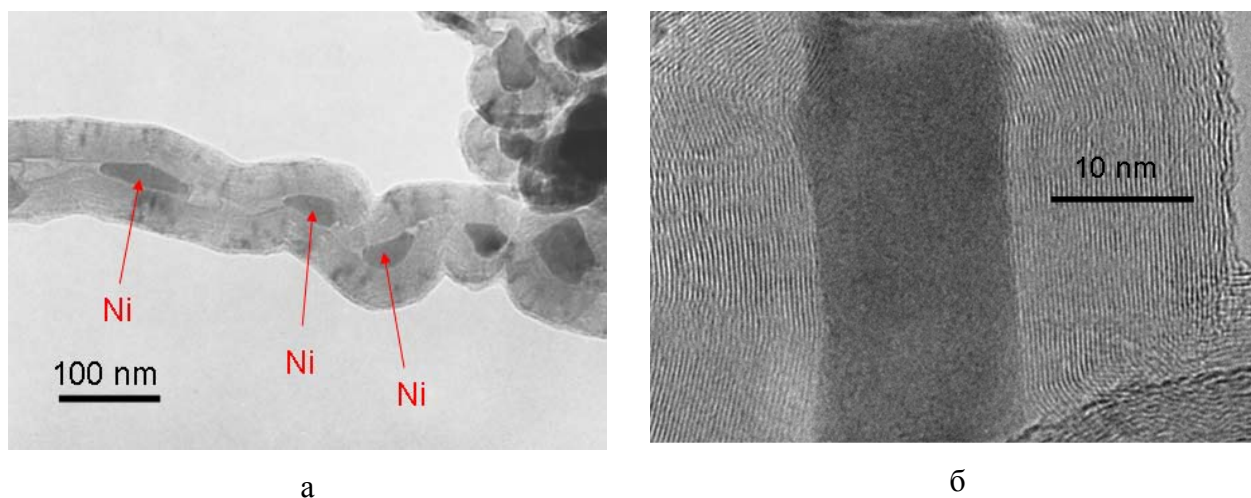


Рисунок 32 - Данные просвечивающей электронной микроскопии для углеродных нанотрубок, полученных на поверхности синтетических алмазов методом RCVD: нанотрубка, частично заполненная никелем (а); изображение сегмента нанотрубки высокого разрешения (б)

Были получены КР-спектры для исходных синтетических алмазов (см. рисунок 33а) и алмазов после нанесения покрытия при общем давлении в камере 2000 Па (см. рисунок 33б). Из рисунка 33а видно, что на спектре исходных синтетических алмазов присутствует только один пик (на частоте 1332 см^{-1}), соответствующий алмазу. После нанесения покрытия на спектрах

присутствуют дополнительные пики: пик на частоте 1580 см^{-1} (G-band), указывающий на образование хорошо графитизированных структур, и пик на частоте 1350 см^{-1} (D-band), указывающий на наличие дефектов и/или аморфного углерода (рисунок 33б).

В работе показано, что никель может селективно реагировать с различными гранями алмазов [67]. Поэтому нами были подробно исследованы углеродные структуры на поверхности различных граней алмаза методом КР-спектроскопии. В образцах не было обнаружено различий между углеродными структурами на поверхности различных граней алмаза. Среднее соотношение I_D/I_G для граней $\{100\}$ и $\{111\}$ составляет 0,56. Так как это значение меньше 1, то можно сделать вывод, что УНТ обладают низкой концентрацией дефектов в их структуре [182-183].

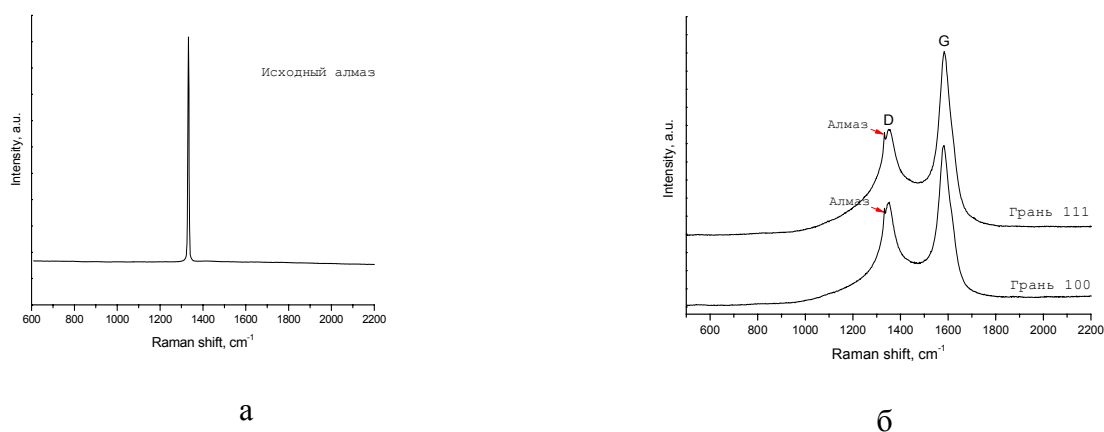


Рисунок 33 - КР-спектры исходных синтетических алмазов (а) и после нанесения на них никельсодержащего покрытия (б)

Образование волокнообразных структур при разложении углеводородов на поверхности частиц металлов-катализаторов описано в работе [184]. Согласно общепринятой модели роста, существуют два механизма роста углеродных нанотрубок: шапочный (tip-growth) и от основания (base-growth) [105]. Из данных энергодисперсионного анализа видно, что никель преимущественно расположен в основании углеродных волокон непосредственно на поверхности алмаза (см. рисунок 34в), что свидетельствует о механизме роста от основания. В то же время, согласно данным просвечивающей электронной микроскопии, углеродные нанотрубки частично заполнены никелем (см. рисунок 32а). Исходя из полученных данных можно сделать вывод, что в наших экспериментах УНТ растут по смешанному механизму роста. В литературе описан пример роста УНТ на поверхности кубического нитрида бора BN [112]. Как и в нашей работе, использовался никелоцен в качестве прекурсора. Было установлено, что УНТ растут по шапочному механизму роста. Авторы объясняли это слабым

взаимодействием между поверхностью BN и частицами никеля. Таким образом, механизм роста зависит от взаимодействия никеля с подложкой, на которой формируется покрытие. Еще одно важное отличие полученных нами данных от результатов работы [112] - вертикальный рост нанотрубок перпендикулярно поверхности граней алмаза.

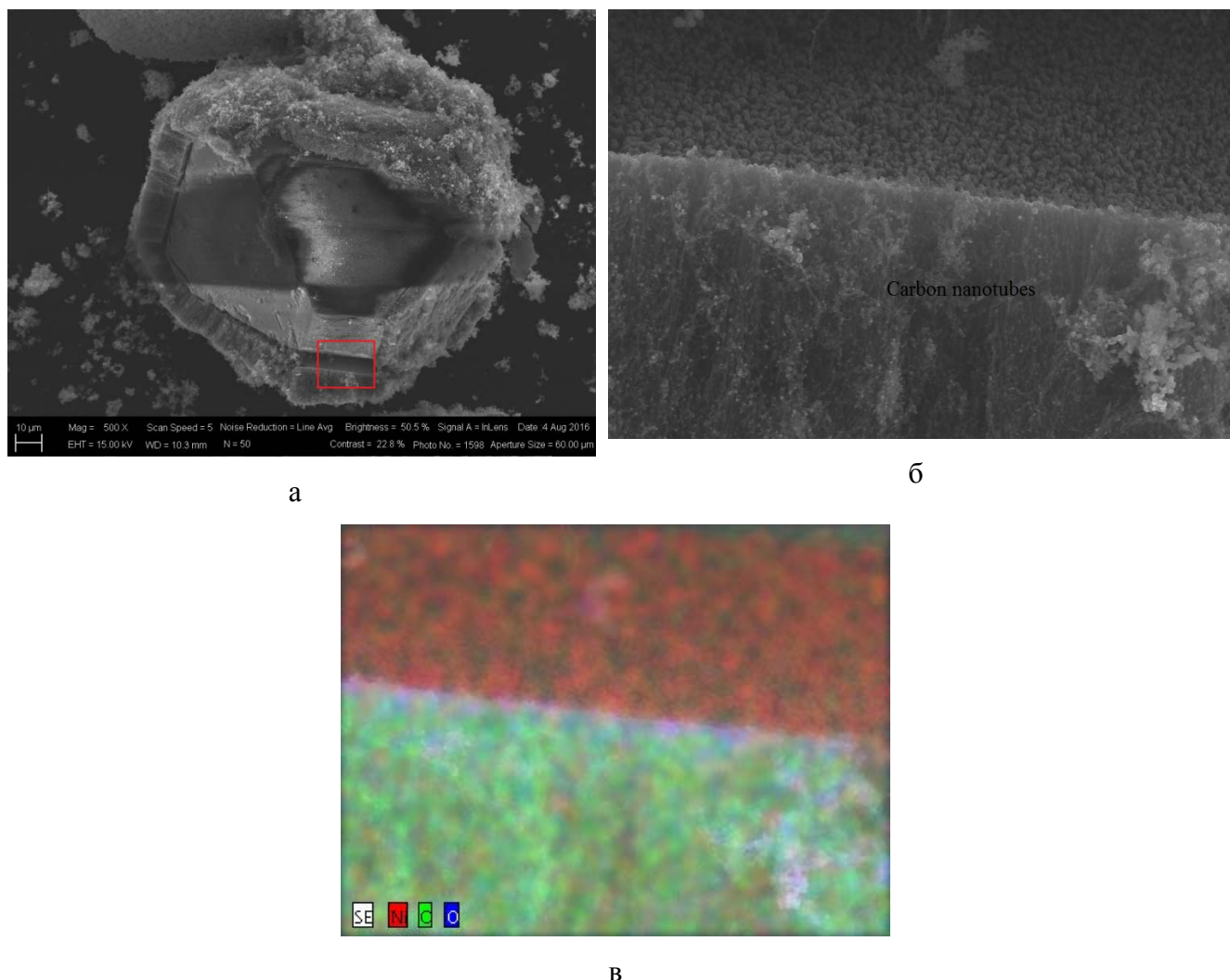
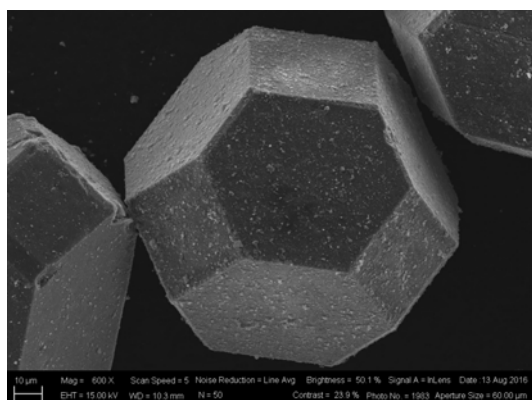
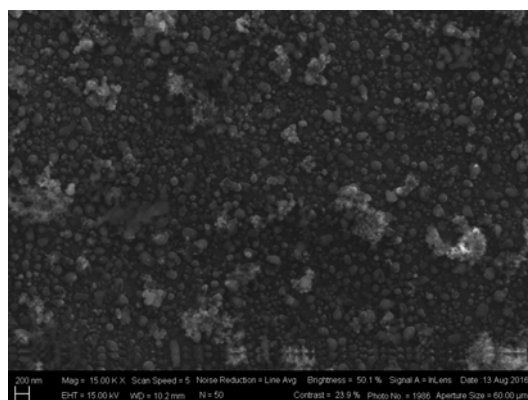


Рисунок 34 – Данные сканирующей электронной микроскопии для покрытия, полученного методом RCVD при общем давлении в камере 2000 Па: общий вид покрытия (а), граница между поверхностью алмаза и покрытием из углеродных волокон (б), данные энергодисперсионного анализа для области на границе между алмазом и покрытием (в)

Изменение общего давления в камере с 400 Па до 180 Па способствует образованию более тонкого и равномерного покрытия (см. рисунок 35). 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 (см. рисунок 35а).



а



б

Рисунок 35 - Морфология никельсодержащего покрытия на поверхности синтетических алмазов после 30 мин RCVD-воздействия при общем давлении в камере 180 Па

Заключение к главе 3

Исследованы фазовые и морфологические особенности композиций, полученных при взаимодействии порошка никеля с микрокристаллами синтетического алмаза в условиях традиционного спекания и электроискрового спекания смесей при температуре 900 °С.

Методом химического осаждения из газовой фазы с использованием никелоцена $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ в качестве прекурсора получены никельсодержащие покрытия на поверхности микрокристаллов алмаза.

Установлено, что при спекании смеси порошков взаимодействие между никелем и алмазом происходит уже при температуре 900 °С. О химическом взаимодействии свидетельствуют результаты морфологических исследований: кристаллы алмаза, наблюдаемые на сколе спеченных компактов, имеют островки никеля на поверхности граней; островки имеют ориентационное соответствие с алмазом. Высказано предположение, что формирование данных островков происходит в результате растворения углерода в никеле в области контакта никель/алмаз, достижения пересыщения и последующего распада данной метастабильной фазы с выделением на поверхности алмаза никелевых частиц, имеющих ориентационное соответствие с алмазом, и кристаллитов графита (в матрице никеля).

Исследованы состав и морфология никельсодержащих покрытий, сформированных на поверхности микрокристаллов алмаза методом химического осаждения из газовой фазы. Установлено, что морфологические характеристики никельсодержащих покрытий зависят от общего давления в реакционной камере:

- при давлении 180 Па формируется тонкое однородное покрытие, состоящее из наноразмерных частиц никеля,

- при давлении 400 Па наблюдается образование островкового никельсодержащего покрытия и его отслоение при увеличении времени выдержки,
 - при давлении 2000 Па на поверхности алмаза наблюдается рост многостенных углеродных нанотрубок, расположенных перпендикулярно поверхности алмазных граней;
- результаты исследования морфологии полученных структур позволяют предположить смешанный механизм роста углеродных нанотрубок на поверхности алмазных кристаллов.

4. Фазовые и морфологические превращения в системе «вольфрам-алмаз»

Для получения вольфрамсодержащих 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 [185].

4.1 Взаимодействие алмаза с металлическим вольфрамом и оксидом вольфрама WO_3 в процессе отжига смесей порошков

При спекании порошков вольфрама и алмазов методом SPS установлено, что однородное вольфрамсодержащее покрытие образуется на поверхности алмазов уже через 10 мин обработки (см. рисунок 36). По данным рентгенофазового анализа покрытие состоит из вольфрама W и карбидов вольфрама WC и W_2C (рисунок 37). Согласно данным сканирующей электронной микроскопии толщина покрытия не превышает 1 мкм.

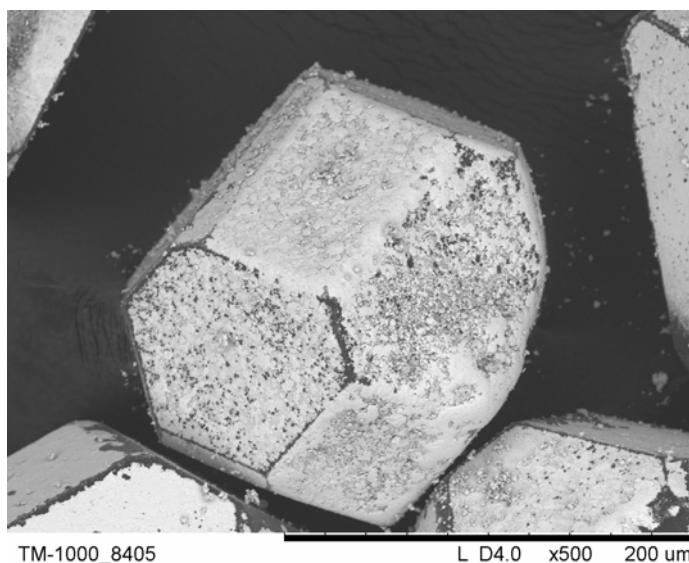
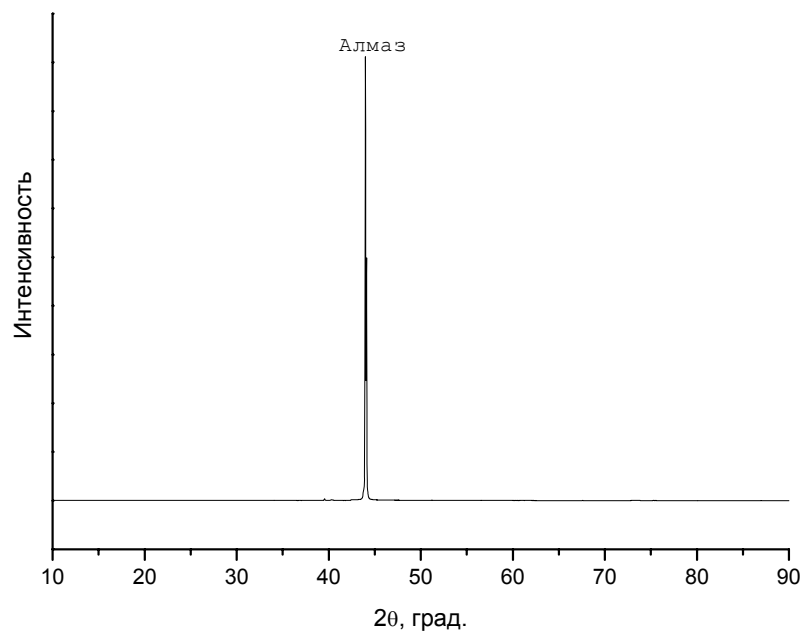
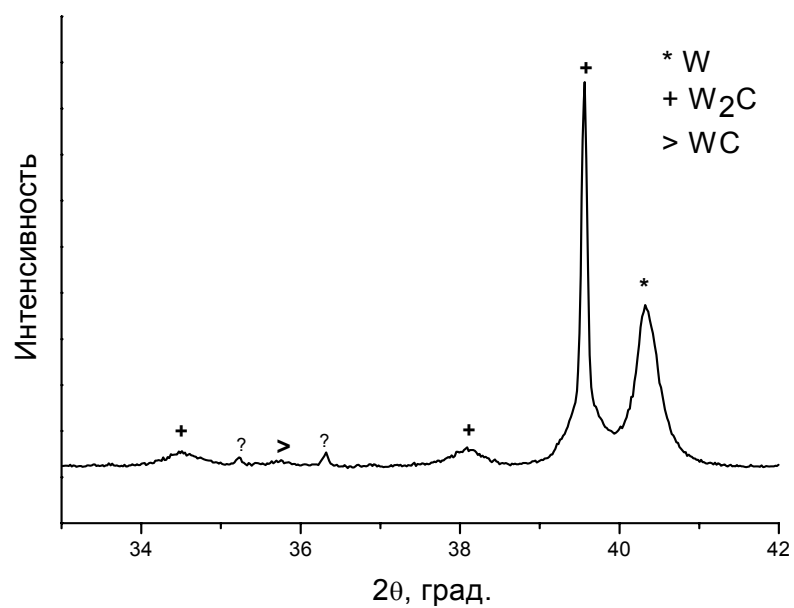


Рисунок 36 - Морфология W-содержащего покрытия на поверхности синтетических алмазов после 10 мин SPS-обработки при температуре 1000 °C



а



б

Рисунок 37 - Рентгенограмма алмазов с W-содержащим покрытием, полученных методом SPS: в диапазоне 10-90 град. (а), в диапазоне 32-42 град. (б)

Для сравнения был проведен дополнительный эксперимент с использованием порошка молибдена вместо порошка вольфрама. При использовании молибдена в качестве источника металла на поверхности алмазов образуется сплошное покрытие (рисунок 38), состоящее из

молибдена и карбидов молибдена MoC и Mo_2C (см. рисунок 39). После обработки ультразвуком покрытие остается преимущественно на гранях алмазов, при этом отслаивается в области ребер граней кристаллов. Это может объясняться меньшей адгезией покрытия к алмазу в данных областях или тем фактом, что ребра являются выступающими местами и при обработке алмазов в ультразвуке покрытие с них стирается.

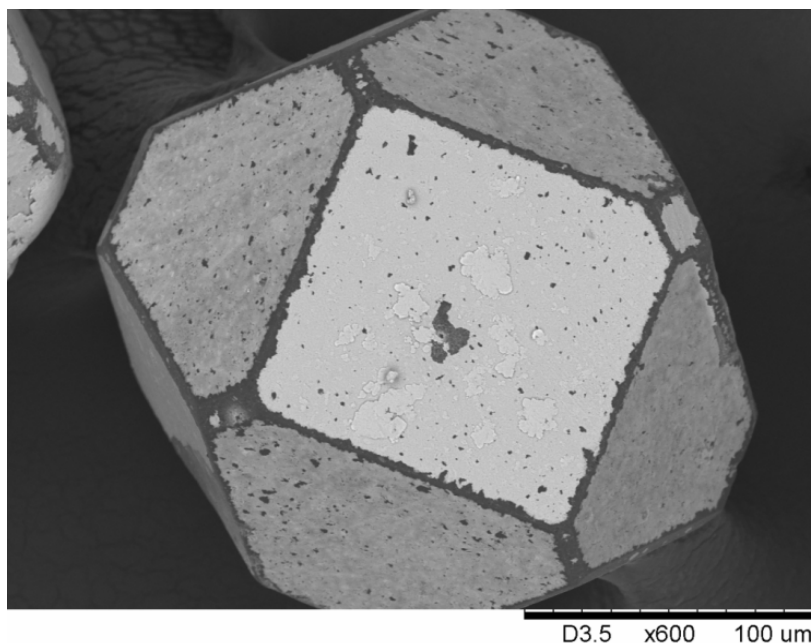
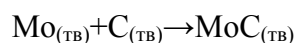
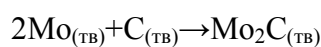
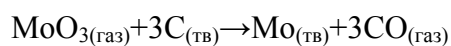
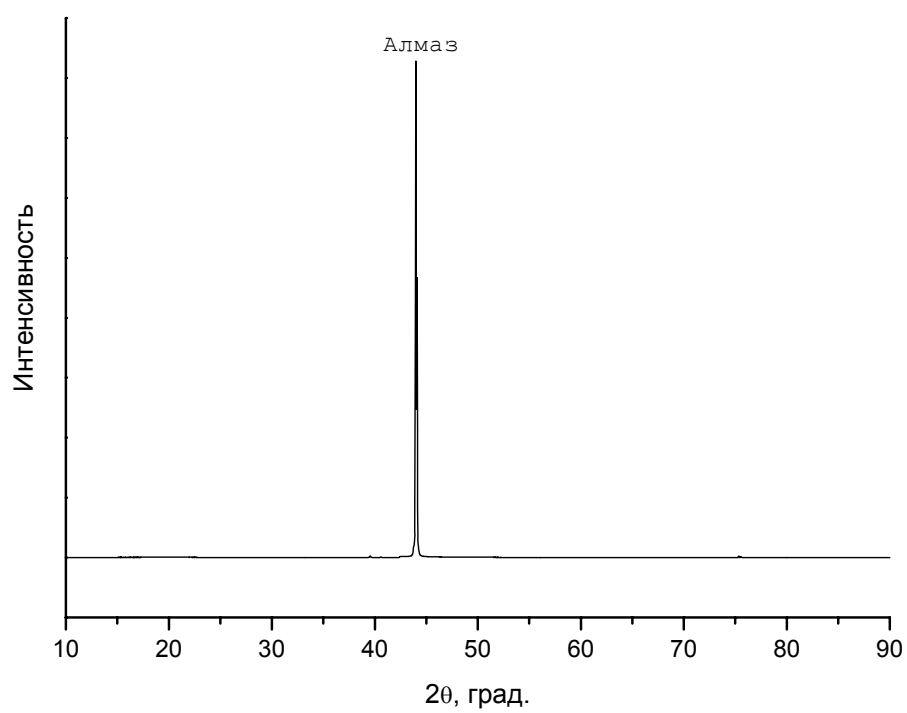


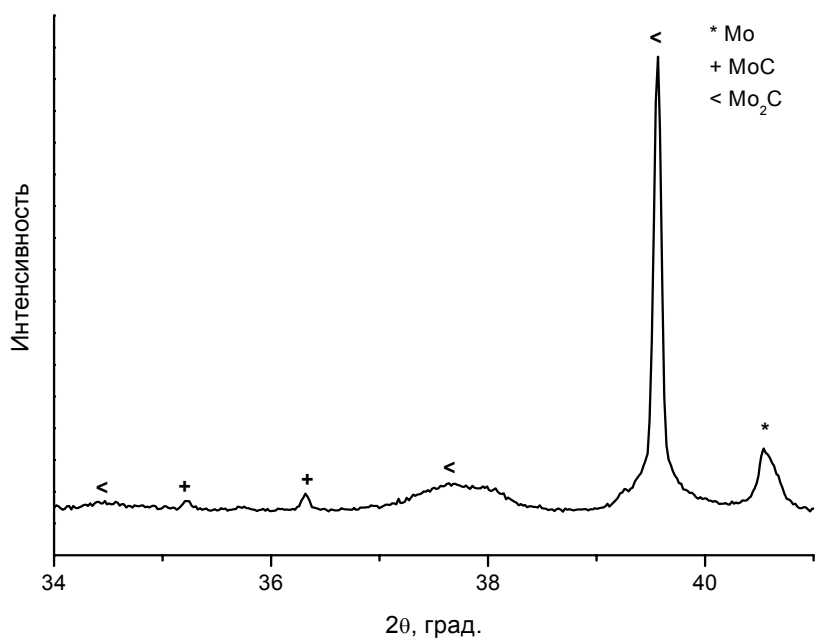
Рисунок 38 - Морфология Мо-содержащего покрытия на поверхности синтетических алмазов после 10 мин SPS-воздействия

Нами было выдвинуто предположение, что покрытия образуются преимущественно в результате восстановления хемосорбированных летучих оксидов молибдена (вольфрама) MoO_3 (WO_3), содержащихся в порошках Mo (W), с последующей карбидизацией металла. Таким образом, покрытие формируется по механизму газотранспортного переноса и хемосорбции летучих оксидов. Данный процесс позволяет получить покрытия на алмазных частицах в процессе спекания смесей алмазов и порошков вольфрама и молибдена. Нами была предложена следующая последовательность реакций (на примере формирования молибденсодержащего покрытия):





а



б

Рисунок 39 - Рентгенограмма алмазов с молибденсодержащими покрытиями, полученными методом SPS: в диапазоне 10-90 град. (а), в диапазоне 34-41 град. (б)

При спекании смеси из алмазов и оксида вольфрама WO_3 на поверхности алмазов образуется неоднородное островковое покрытие, состоящее из вольфрама, карбида вольфрама W_2C и оксида вольфрама WO_3 (рисунки 40,41). Образование несплошного покрытия при использовании порошка WO_3 вместо порошка W может быть объяснено различием в нагреве проводящего (металл) и непроводящего (оксид) образцов, т.к. при электроискровом спекании нагрев осуществляется путем пропускания электрического тока непосредственно через сам образец. Фигуры островков покрытия имеют треугольную форму на гранях $\{111\}$. Структуры такой же формы на поверхности синтетических алмазов при взаимодействии с вольфрамом были описаны в работе [124]. Наблюдаемая морфология островков покрытия обусловлена кристаллографическим строением алмаза и дефектами на его поверхности. Грани алмаза $\{100\}$ реагируют с вольфрамом с большей интенсивностью, чем грани $\{111\}$, что объясняется различием в значениях поверхностной энергии этих граней.

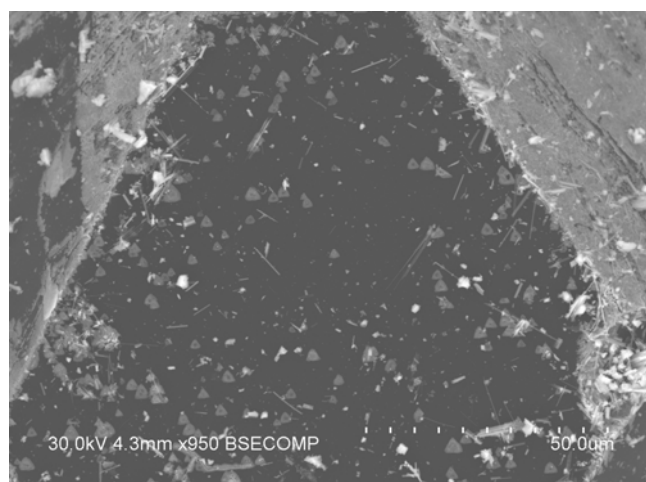
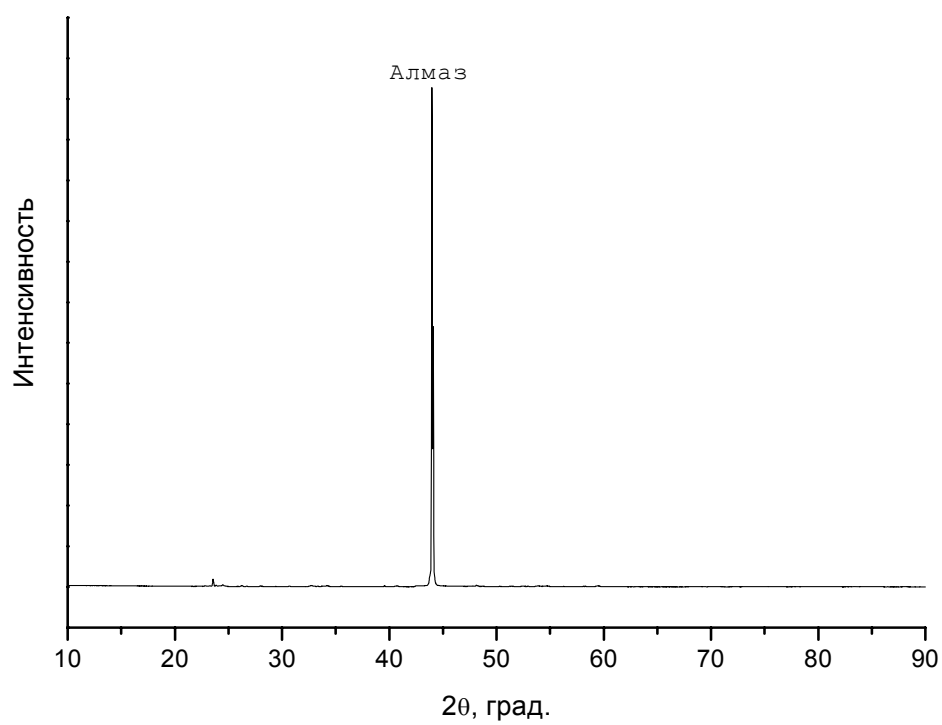
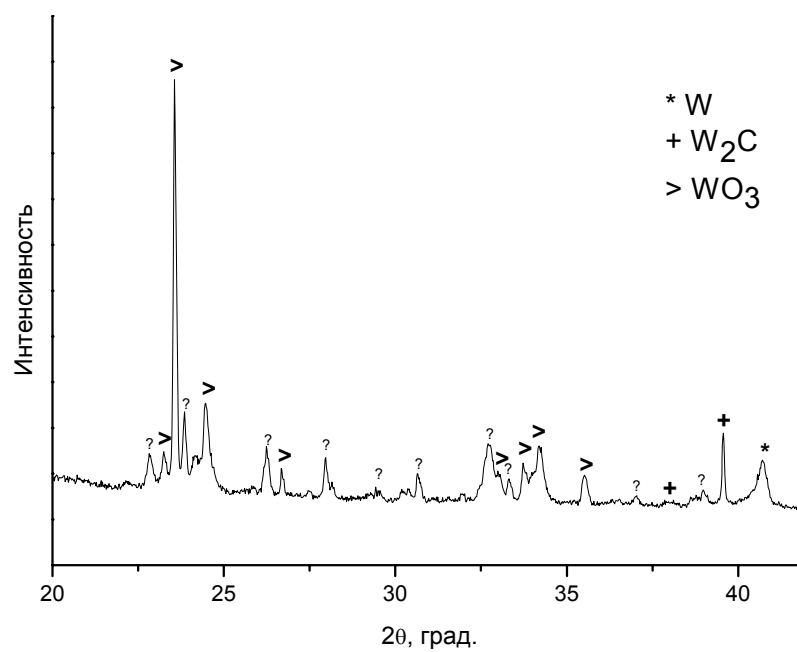


Рисунок 40 - Неоднородное покрытие на поверхности алмаза, полученное при спекании порошков WO_3 и алмазов методом SPS, время выдержки при максимальной температуре 10 мин



а



б

Рисунок 41 - Рентгенограмма алмазов с вольфрамсодержащим покрытием, полученным методом SPS с использованием порошка WO₃: в диапазоне 10-90 град. (а), в диапазоне 20-45 град. (б)

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 (рисунок 42).

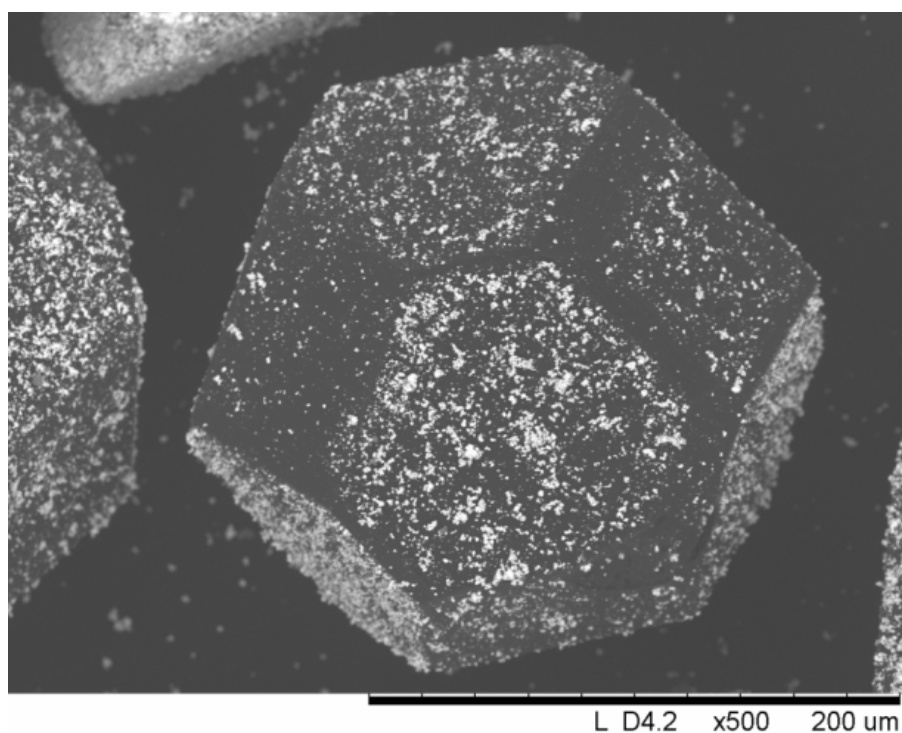


Рисунок 42 - Неоднородное покрытие на поверхности алмаза, образующееся после обработки порошков вольфрама и алмазов в установке горячего прессования в течение 10 мин

Согласно данным рентгенофазового анализа, на поверхности алмаза присутствует металлический вольфрам и небольшого содержания карбидной фазы W_2C (см. рисунок 43). Наличие рефлекса графита на рентгенограмме объясняется неполным удалением графитовой фольги, использовавшейся в процессе горячего прессования.

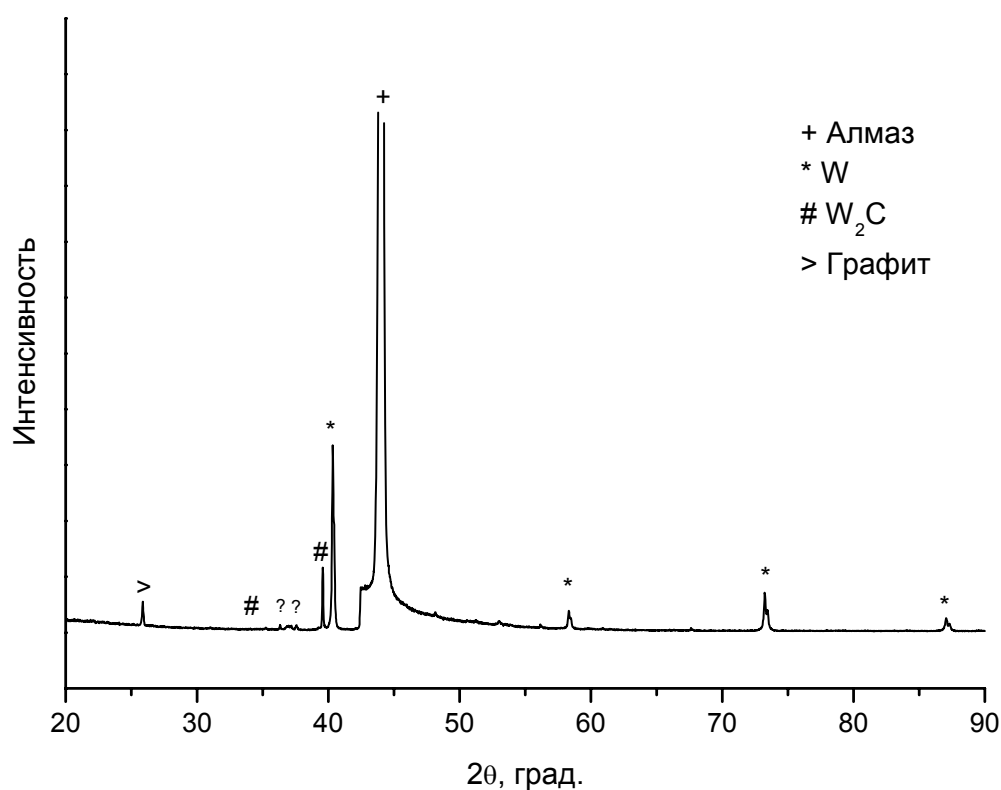


Рисунок 43 - Рентгенонограмма алмазов после обработки методом горячего прессования с порошком вольфрама в установке горячего прессования в течение 10 мин

После 30 мин обработки на поверхности образуется островковое покрытие, состоящее преимущественно из карбида вольфрама WC , а также из фаз W_2C и W . Грани $\{111\}$ реагируют с вольфрамом с образованием треугольных фигур травления (см. рисунок 44). Возможным объяснением образования треугольных фигур на поверхности может быть тот факт, что при взаимодействии алмаза с оксидом вольфрама наблюдается травление кристаллов алмаза, которое происходит по плоскостям типа (111) , имеющим минимальную поверхностную энергию.

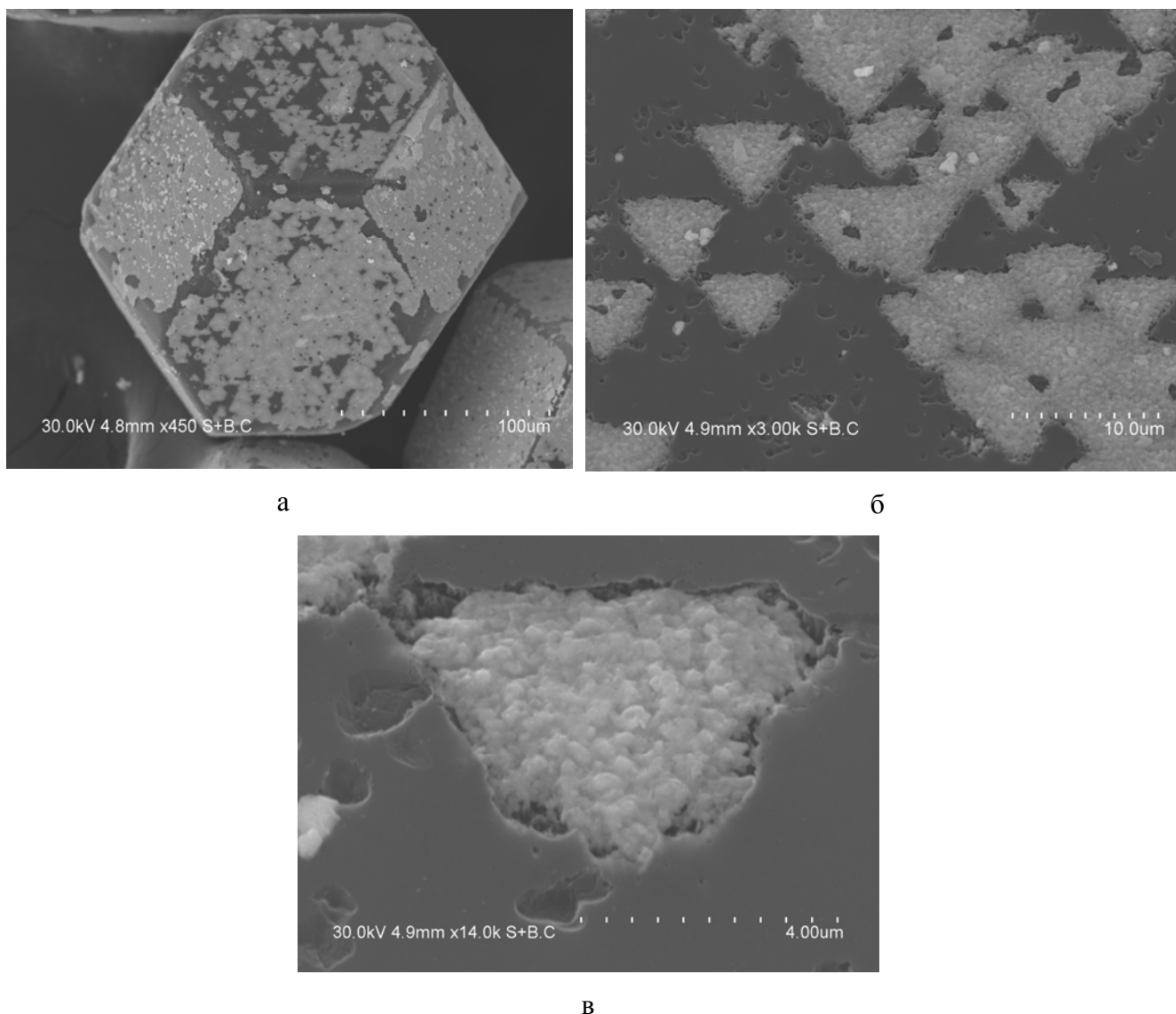


Рисунок 44 – Морфология неоднородного покрытия, образующегося после обработки порошков вольфрама и алмазов в установке горячего прессования в течение 30 мин

Фигуры травления представляют собой поликристаллические структуры на поверхности алмаза (см. рисунок 44в). Данные энергодисперсионного анализа подтверждают, что фигуры травления содержат преимущественно вольфрам, в отличие от соседних участков – поверхности алмаза без покрытия (рисунок 45).

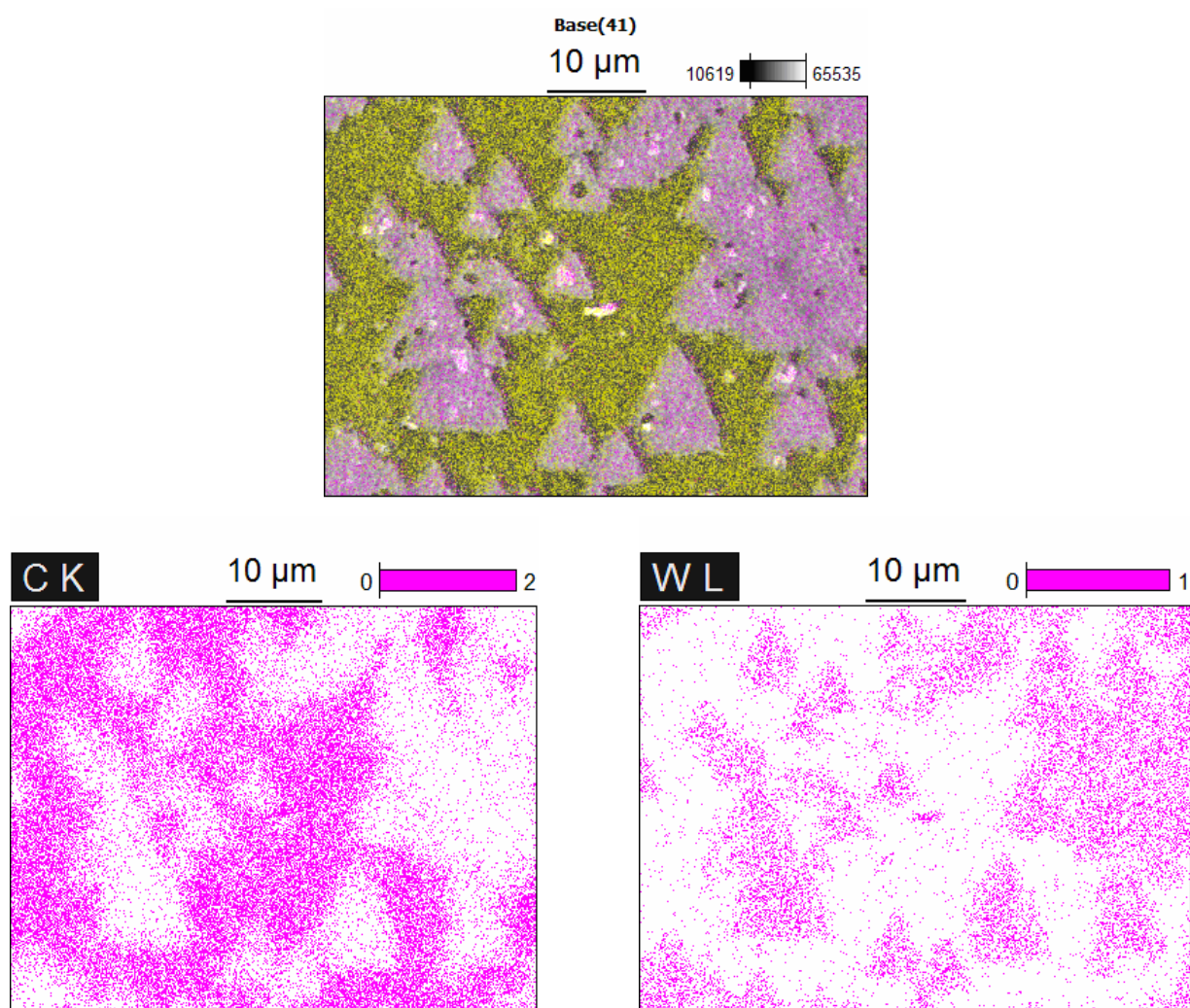


Рисунок 45 – Карты распределения углерода и вольфрама для грани алмаза {111} после 30 мин обработки в установке горячего прессования

Согласно данным рентгенофазового анализа, покрытие состоит из карбидов вольфрама и металлического вольфрама (см. рисунок 46).

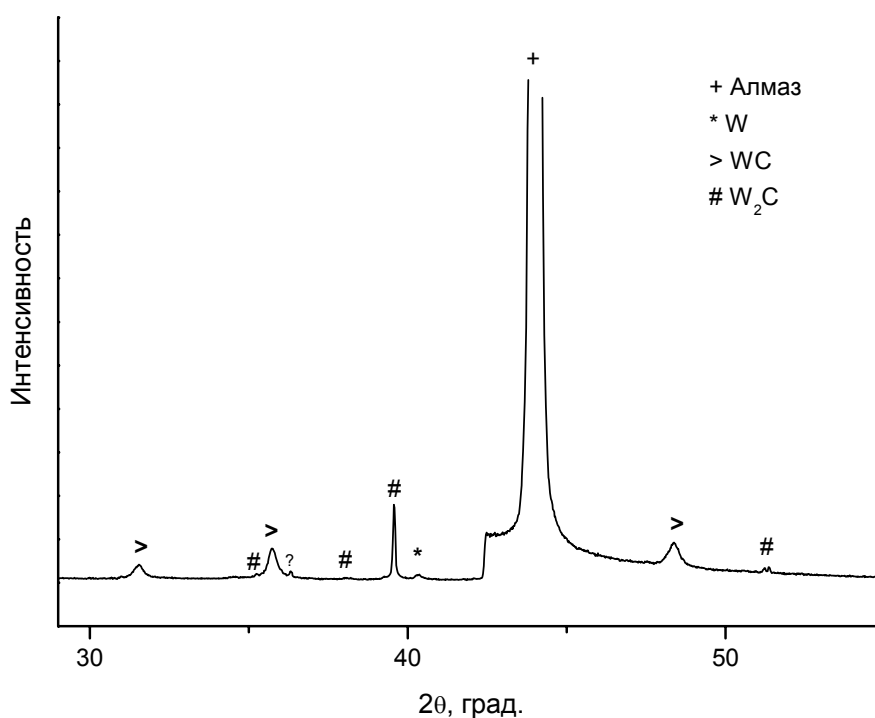


Рисунок 46 - Рентгенограмма алмазов с покрытиями, полученных в установке горячего прессования в течение 30 мин

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 (см. рисунки 47, 48). Такой состав может быть объяснен неполным восстановлением оксида вольфрама WO_3 в процессе обработки. Для более полного восстановления оксида вольфрама было увеличено времени обработки. Так, после 30 мин на поверхности алмазов образуется сплошное покрытие, состоящее из кристаллитов размером порядка 2 мкм (см. рисунок 49б). 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 50).

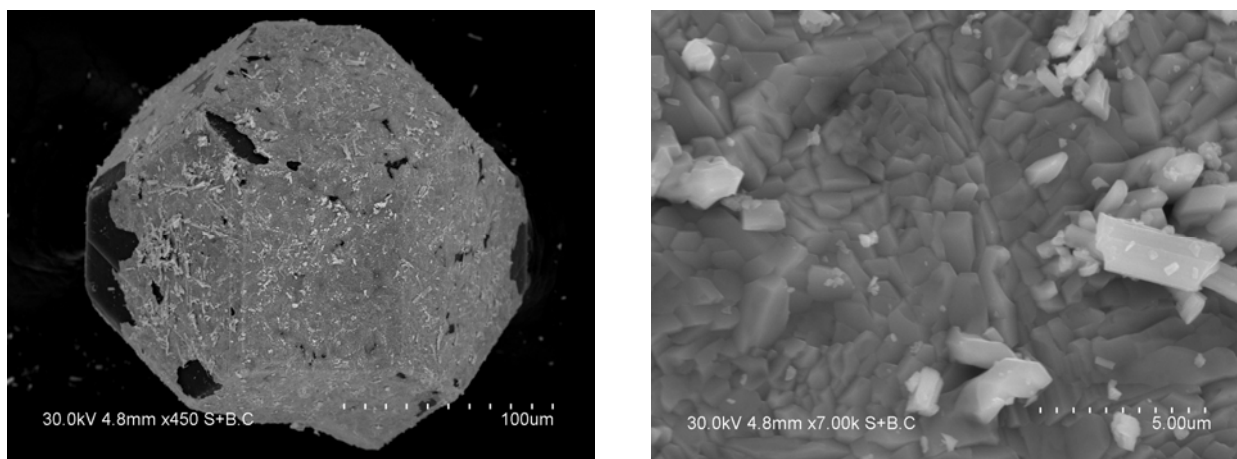


Рисунок 47 - Неоднородное покрытие, образующееся на поверхности алмаза после обработки в установке горячего прессования в течение 10 мин

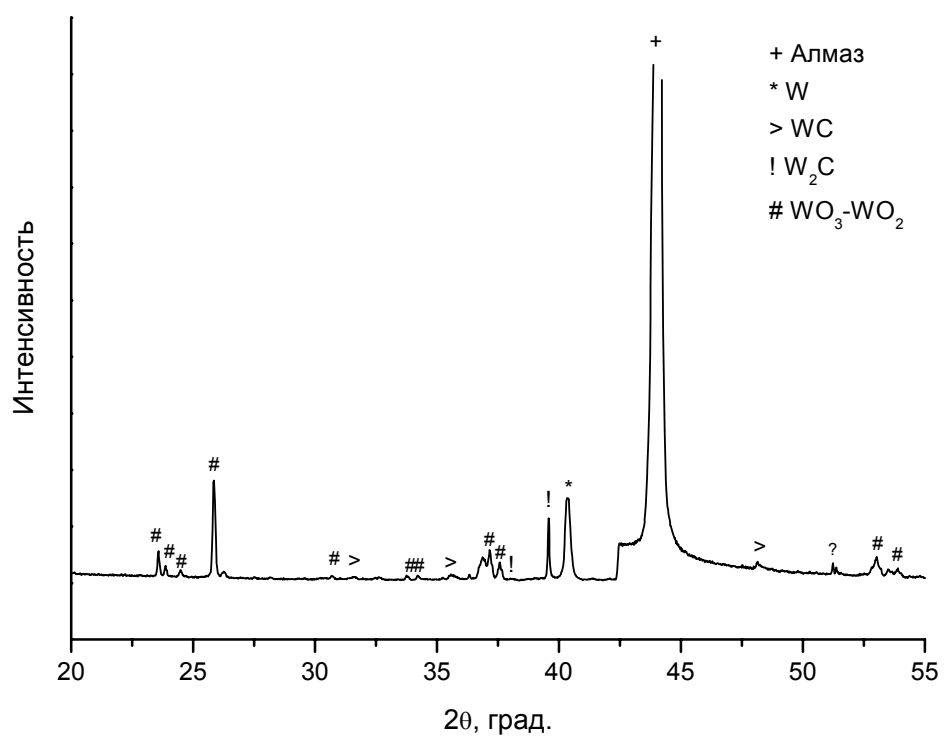
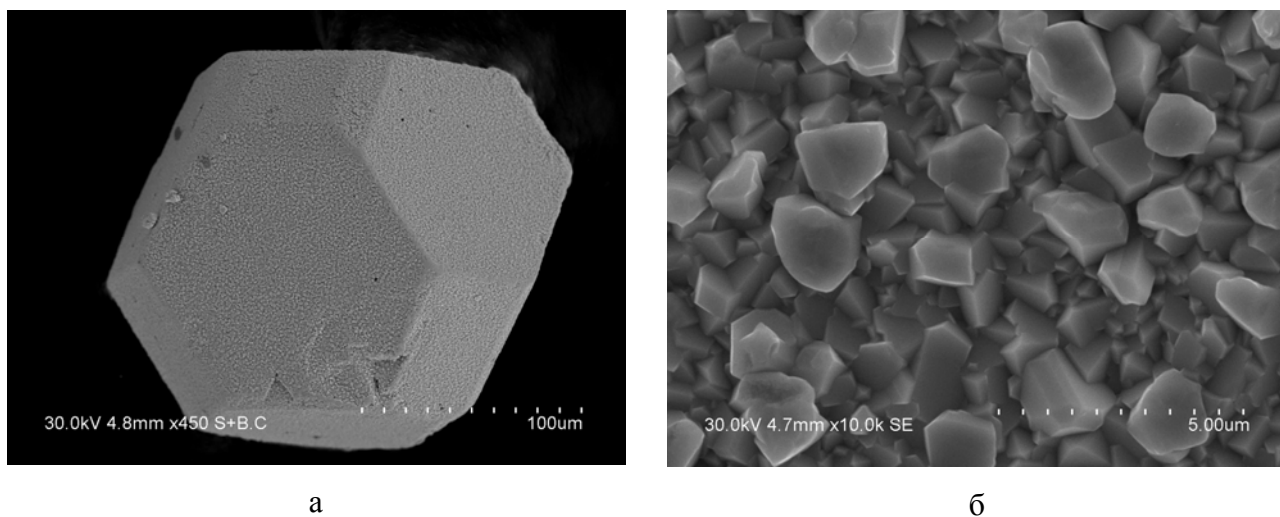


Рисунок 48 - Рентгенограмма алмазов с покрытиями, полученными после обработки в установке горячего прессования в течение 10 мин



а

б

Рисунок 49 - Однородное покрытие, образующееся после обработки в установке горячего прессования в течение 30 мин

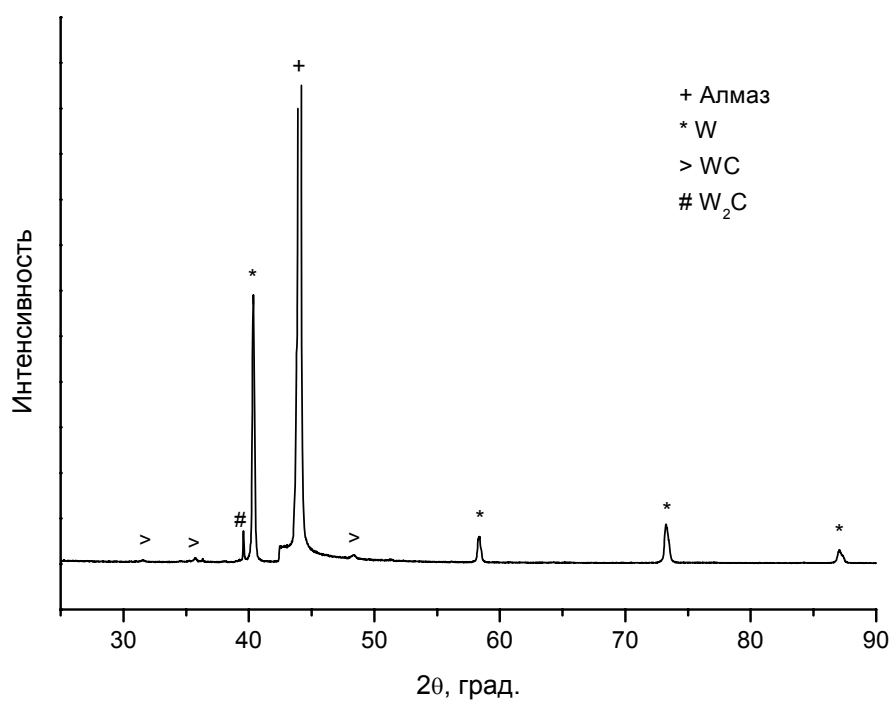


Рисунок 50 - Рентгенограмма алмазов с покрытиями, полученными после обработки в установке горячего прессования в течение 30 мин

Полученный образец был дополнительно отожжен при температуре 1000 °С в течение 30 мин. Из рентгеновских данных видно, что после дополнительной термической обработки

количество вольфрама в покрытии уменьшается, а количество карбидных фаз увеличивается (рисунок 51).

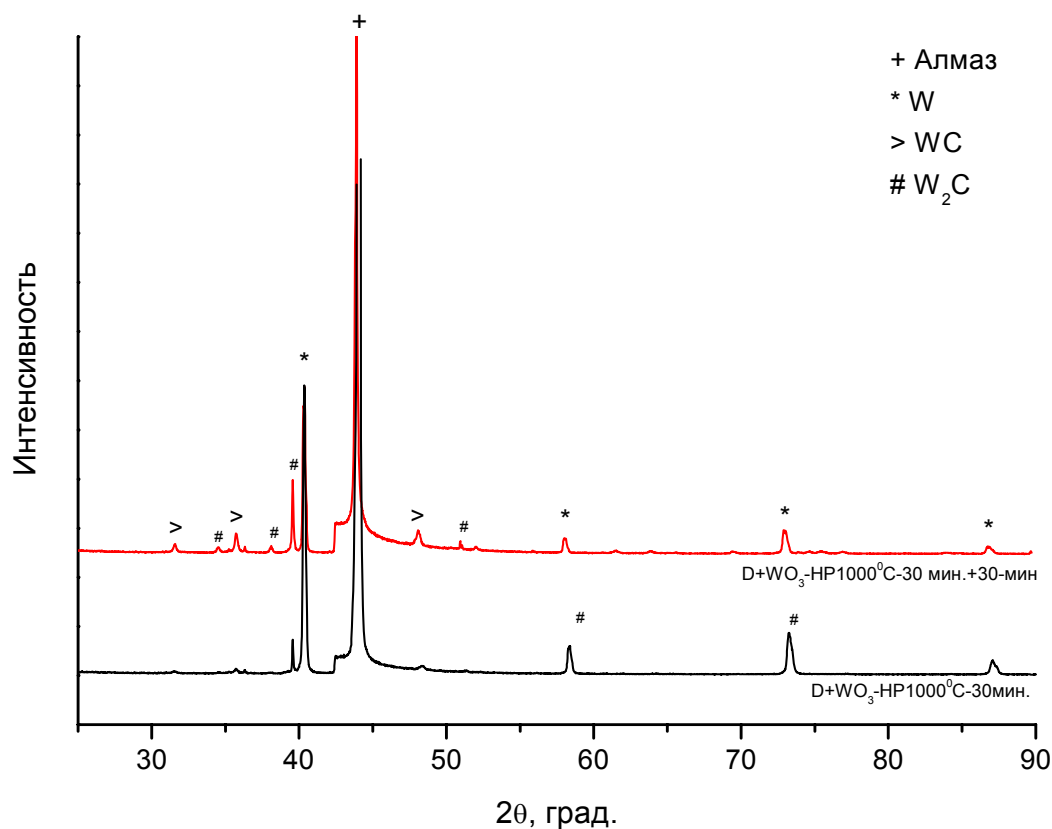


Рисунок 51 - Рентгенограммы образцов, полученных обработкой смесей порошков алмазов и оксида вольфрама WO_3 в установке горячего прессования при температуре $1000^\circ C$ в течение 30 мин и с последующим термическим воздействием при температуре $1000^\circ C$ в течение 30 мин

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.

Восстановление оксидов может происходить с участием углерода алмаза, а также графитовой фольги, используемой при обработке в установке горячего прессования для защиты

пресс-формы и пуансов от взаимодействия со спекаемым образцом. Известно, что спекаемый образец может взаимодействовать с графитовой фольгой, что приводит к изменениям в его фазовом составе и структуре [159-160]. Для определения источника углерода, участвующего в восстановительных процессах, было проведен эксперимент с использованием оксида алюминия Al_2O_3 вместо алмазов.

В данном эксперименте (при использовании Al_2O_3 , т.е. исключении углерода алмазов) после обработки в образце присутствуют только фазы оксида алюминия Al_2O_3 и вольфрама (согласно данным рентгенофазового анализа с порошкового образца, см. рисунок 52). Таким образом, оксид вольфрама WO_3 полностью восстанавливается до вольфрама W за 30 мин обработки за счет углерода графитовой фольги. При этом, согласно данным электронной микроскопии, на поверхности частиц Al_2O_3 покрытия из вольфрама не образуется (см. рисунок 53). Следовательно, можно сделать вывод, что углерода из графитовой фольги достаточно, чтобы полностью восстановить оксид вольфрама WO_3 до вольфрама. В то же время, для образования покрытия на частицах (подложке) необходимо наличие углерода в составе подложки, в связи с этим покрытие образуется на алмазных частицах и не образуется на частицах Al_2O_3 .

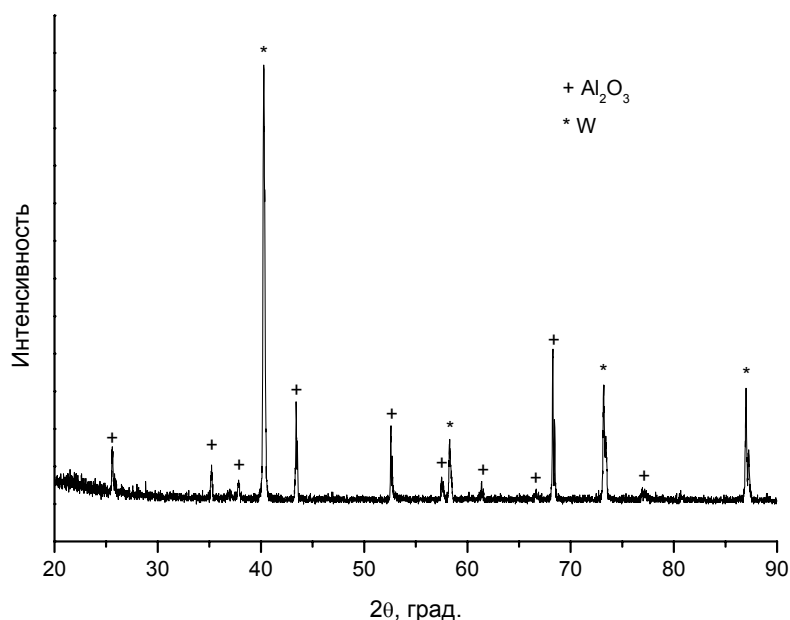


Рисунок 52 - Рентгенограмма образца, полученного после обработки в установке горячего прессования порошков оксидов алюминия и вольфрама Al_2O_3 и WO_3 в течение 30 мин

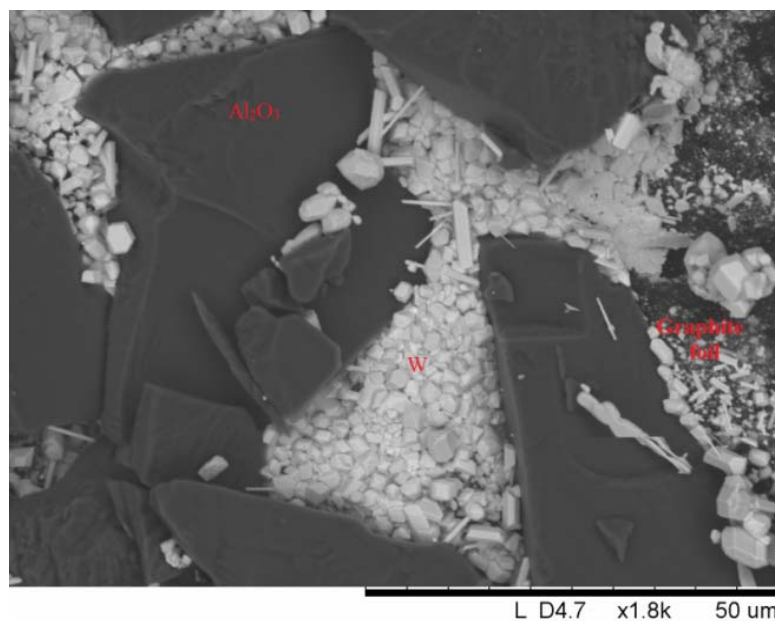


Рисунок 53 – Образец, полученный после обработки в установке горячего прессования порошков оксидов алюминия и вольфрама Al_2O_3 и WO_3 в течение 30 мин

Был проведен эксперимент при температуре горячего прессования 1200°C и временем выдержки 3 мин. Оказалось, что в данных условиях оксид вольфрама полностью восстанавливается с образованием крупных кристаллитов вольфрама (см. рисунок 54).

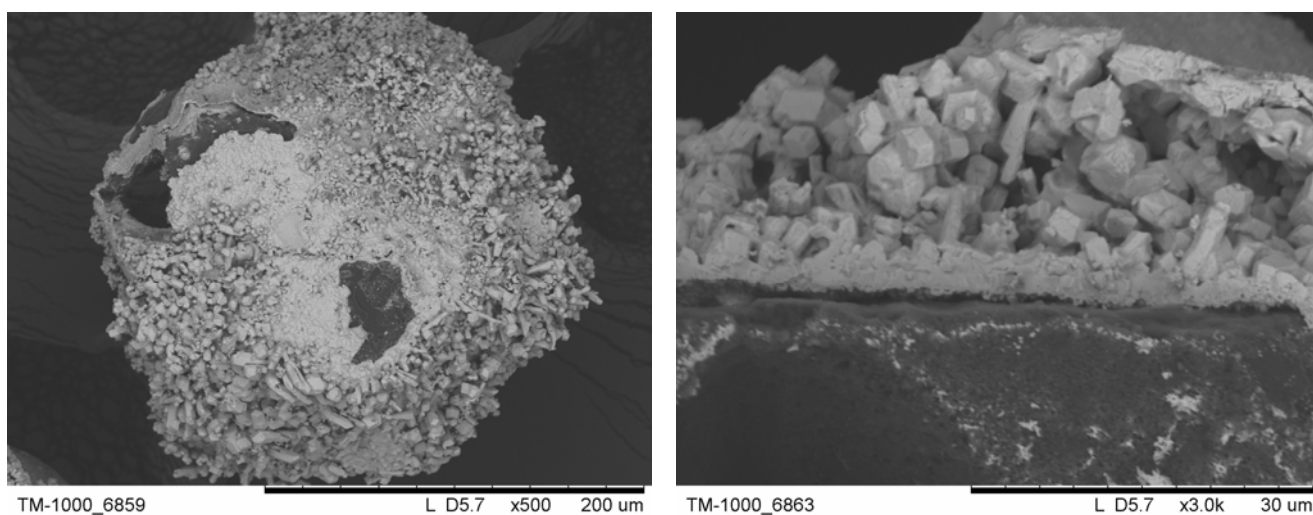
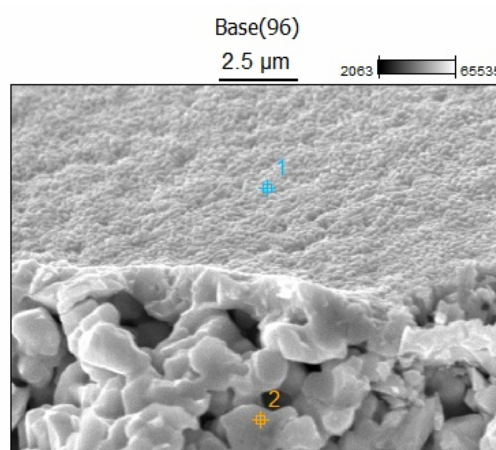


Рисунок 54 – Вольфрамсодержащее покрытие, полученное после обработки в установке горячего прессования в течение 3 мин при температуре 1200°C

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, покрытие состоит из двух слоев: плотного слоя, прилегающего к поверхности алмаза, и «рыхлого» слоя, состоящего из хорошо ограненных разноориентированных кристаллитов. С помощью энергодисперсионного

анализа этих областей покрытия (рисунок 55) было установлено, что в области, прилегающей к алмазу, присутствует большее количество углерода, чем в менее плотной области покрытия. Можно сделать вывод о преобладании карбидных фаз WC и W₂C в области, непосредственно примыкающей к поверхности алмаза. Можно предположить, что вольфрам, образовавшийся при восстановлении оксида вольфрама WO₃, вступает в реакцию с углеродом алмаза, образуя карбиды. Однако «карбидный» подслои гораздо тоньше по сравнению с «рыхлым» слоем, что может быть следствием более медленного протекания реакции «твердое-твердое» (вольфрам-алмаз) по сравнению с реакцией восстановления газообразного оксида вольфрама до металлического вольфрама. Таким образом, электронно-микроскопические исследования продуктов реакций подтверждают высказанное нами предположение о стадийности формирования вольфрамсодержащего покрытия на поверхности алмаза.



ТОЧКА 1

Element	Wt. %	Atom %
C K	17.29 ± 0.87	60.01 ± 2.97
W L	73.79 ± 3.44	16.73 ± 0.78

ТОЧКА 2

Element	Wt. %	Atom %
C K	2.58 ± 0.29	28.98 ± 3.15
W L	89.18 ± 2.60	65.38 ± 1.90

Рисунок 55 – Данные энергодисперсионного анализа с различных областей покрытия, полученного горячим прессованием при температуре 1200°C (точка 1-плотный слой, точка 2- «рыхлый» слой)

Согласно полученным данным можно сделать вывод о различной скорости образования покрытий на алмазных частицах при электроискровом спекании и горячем прессовании. Так, при спекании порошков вольфрама и алмазов методом электроискрового спекания, однородное покрытие удалось получить уже после 10 минут воздействия. Различная скорость протекания реакций влияет и на фазовый состав покрытий, в результате чего в покрытии, синтезированном методом электроискрового спекания, преобладают карбидные фазы, в отличие от покрытия, полученного методом горячего прессования, где преобладающей фазой является вольфрам.

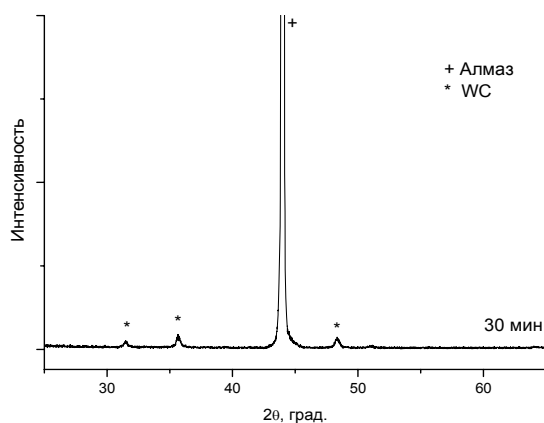
Нами было предположено, что при электроискровом спекании возможен локальный перегрев на контакте частиц, обеспечиваемый эффектом Джоуля.

4.2 Формирование вольфрамсодержащих покрытий на поверхности алмаза в процессе химического осаждения из газовой фазы

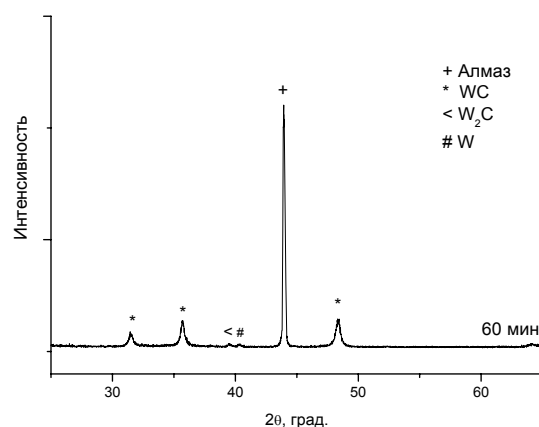
При получении вольфрамсодержащих покрытий методом RCVD с использованием карбонила вольфрама в качестве прекурсора была установлена зависимость морфологии и состава покрытий от длительности процесса. При нагревании до 375 °С карбонил вольфрама разлагается согласно реакции:



После 30 мин RCVD-воздействия на поверхности синтетических алмазов образуется карбид вольфрама WC (гексагональная модификация, см. рисунок 56а). Уширенный рефлекс, отвечающий фазе карбида вольфрама WC на рентгенограмме, указывает на малый размер кристаллитов. После 60 мин RCVD – воздействия, согласно данным рентгенофазового анализа, в образце появляются фазы W₂C и W. Кроме этого, количество фазы WC увеличивается с увеличением времени обработки с 30 до 60 мин (см. рисунок 56б). Можно предположить, что фазы W₂C и W присутствовали и в образце, полученном после 30 минут RCVD обработки, но в количестве, недостаточном для их определения методом рентгенофазового анализа. Схематично этот процесс показан на рисунке 56в. Появление W₂C и вольфрама при увеличении времени осаждения объясняется затрудненной диффузией углерода к поверхности через уже образовавшийся карбидный слой.



а



б

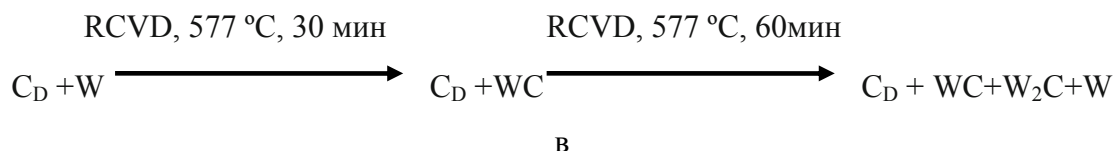
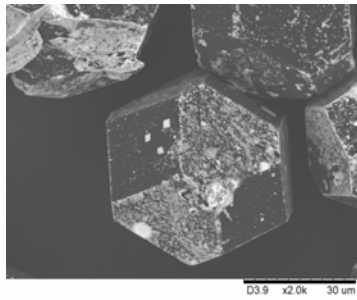
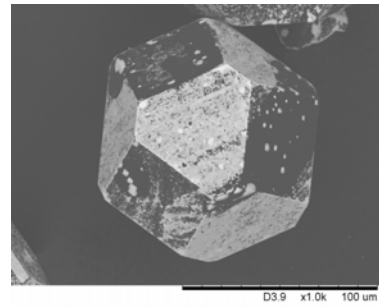


Рисунок 56 - Рентгенограммы вольфрамсодержащих покрытий на синтетических алмазах после 30 мин (а) и 60 мин (б) RCVD-воздействия

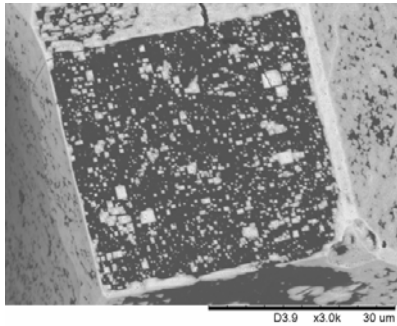
После 30 мин RCVD-воздействия на поверхности синтетических алмазов образуется островковое покрытие. Интенсивность взаимодействия различных граней кристалла алмаза с вольфрамом в процессе RCVD различается. Это может быть связано с различной поверхностной энергией граней алмаза. Островковые структуры имеют квадратную форму на гранях кристалла алмаза $\{100\}$ (границы этих квадратных структур параллельны ребрам $\langle 110 \rangle$, см. рисунок 57в, д, ж) и треугольную форму на гранях кристалла алмаза $\{111\}$ (рисунок 57г, е, з), что может объясняться наличием поверхностных дефектов такой же формы [124]. «Островки» состоят из микрокристаллитов размером около 1 мкм различной ориентации.



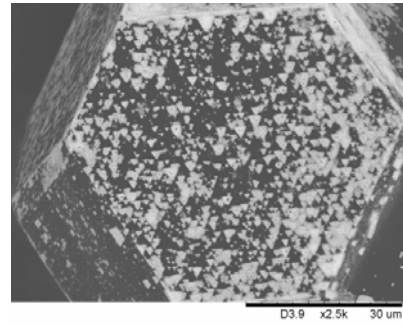
а



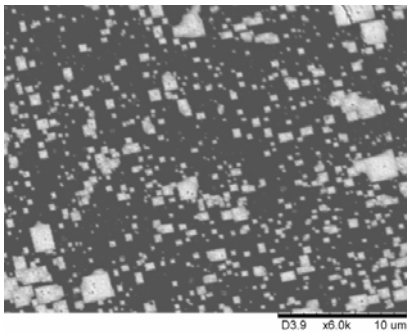
б



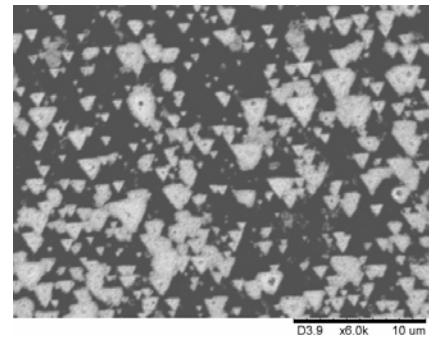
в



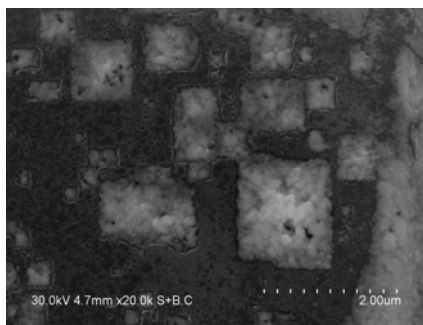
г



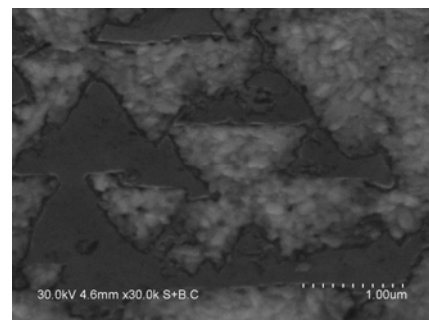
д



е



ж



з

Рисунок 57 - Морфология покрытий на поверхности синтетических алмазов после 30 мин RCVD воздействия: общий вид покрытия (а,б); на гранях $\{100\}$ (в, д, ж); на гранях $\{111\}$ (г, е, з)

Увеличение времени обработки до 60 минут приводит к образованию сплошного покрытия (см. рисунок 58а). Толщина сплошного WC-слоя не превышает 1 мкм (см. рисунок 58б). По данным рентгенофазового анализа, массовая доля карбида вольфрама в образце не превышает 1%.

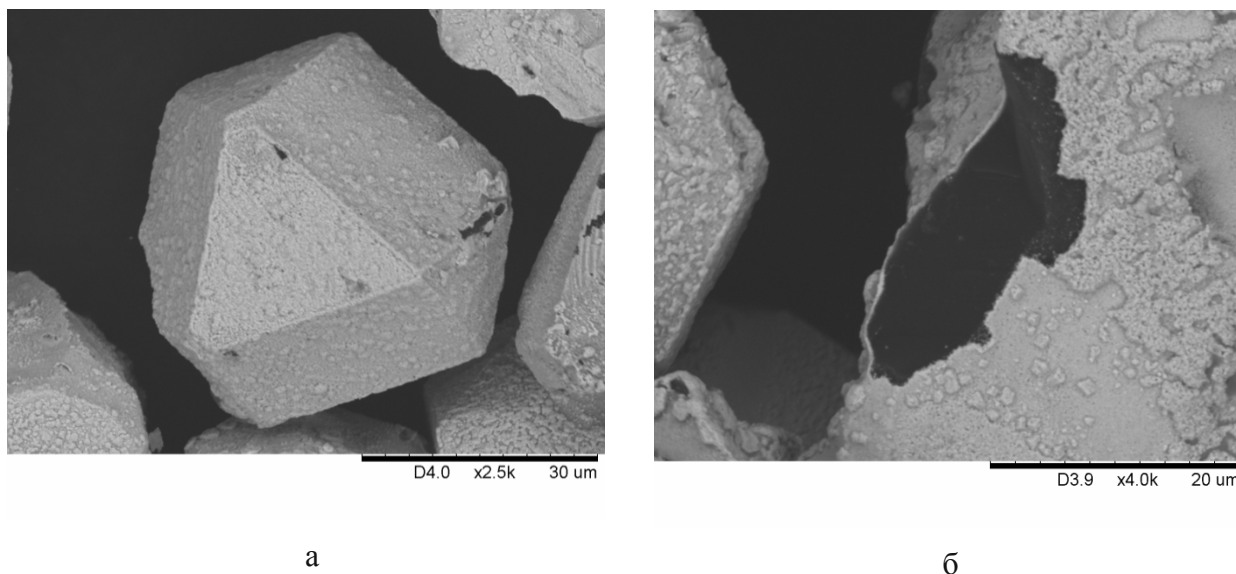


Рисунок 58 - Морфология покрытий на поверхности синтетических алмазов после 60 мин RCVD- воздействия (а), скол синтетического алмаза с вольфрамсодержащим покрытием для оценки толщины покрытия (б)

Заключение к главе 4

Исследованы фазовый состав и морфологические особенности композиций, полученных обработкой смесей порошков металлического вольфрама с алмазами, оксида вольфрама WO_3 с алмазами и металлического молибдена с микрокристаллами алмаза в условиях электроискрового спекания и горячего прессования.

Определены морфологические характеристики и фазовый состав вольфрамсодержащих покрытий, полученных в процессе химического осаждения из газовой фазы с использованием карбонила вольфрама $W(CO)_6$ в качестве прекурсора на поверхности микрокристаллов алмаза.

Установлены следующие зависимости морфологии и состава получаемых композиций от условий синтеза:

- с помощью метода электроискрового спекания тонкие металлсодержащие однородные покрытия формируются после 10 мин обработки, в случае горячего прессования - после 30 мин обработки;
- при взаимодействии алмаза с оксидом вольфрама WO_3 в процессе отжига порошковых смесей на поверхности микрокристаллов алмаза образуется покрытие, состоящее из вольфрама и смеси

его карбидов; предложен механизм формирования данных покрытий, включающий несколько стадий (переход WO_3 в газовую фазу, хемосорбция WO_3 на поверхности алмаза, восстановление WO_3 до металла, взаимодействие вольфрама с углеродом с образованием карбидных фаз);

- установлено, что в процессе химического осаждения из газовой фазы с использованием карбонила вольфрама $W(CO)_6$ в качестве прекурсора после 30 мин на поверхности алмаза образуется неоднородное покрытие, состоящее из карбида вольфрама WC ; увеличение времени выдержки до 60 мин приводит к образованию на поверхности алмаза сплошного покрытия, состоящего из карбидов вольфрама WC , W_2C и металлического вольфрама.

5. Консолидация композиционных смесей «медь-алмаз» для получения теплопроводящих материалов

Совершенствование технологии получения синтетических алмазов дает возможность их применения для создания практически важных композиционных материалов. Так, благодаря наличию у алмаза ряда таких уникальных характеристик, как высокая твердость и теплопроводность, композиции на их основе широко используются для создания функциональных материалов. Однако, поскольку порошки алмазов не поддаются компактированию, необходимо использовать металлическую связку (медь для теплопроводящих композиций). При создании таких композиций существует проблема образования пор на границе фаз медь-алмаз. Образование пор связано с плохой смачиваемостью алмазных частиц медной матрицей, в связи с чем необходимо искать пути ее увеличения.

5.1 Структура и фазовый состав спеченных композитов

Для исследования влияния покрытий на синтетических алмазах на свойства композиций «медь-алмаз» были получены композиты с использованием алмазов с различными по морфологии и составу покрытиями (см. таблицу 9). Для получения медь-алмазных композитов с использованием алмазов с никельсодержащим покрытием был выбран образец кристаллов алмазов, полученный при давлении в камере RCVD 180 Па, так как данное покрытие наиболее тонкое и однородное среди полученных никельсодержащих покрытий (см. рисунок 59). Относительная плотность данных композитов составляет 83-85%, что связано с образованием пор на границе связка-покрытие. Плохая смачиваемость покрытия медной матрицей объясняется наличием тонких углеродных пленок, образовавшихся в процессе RCVD на частицах никеля.

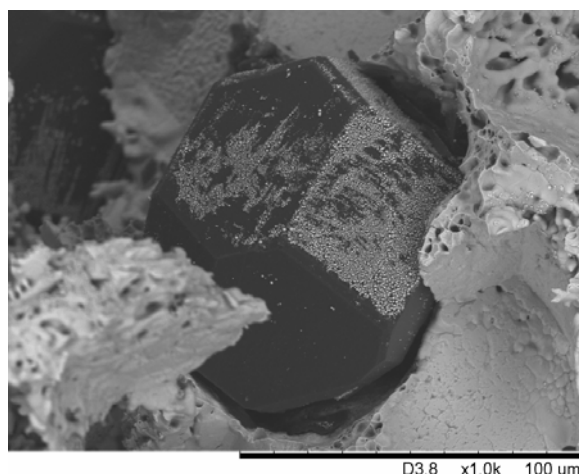
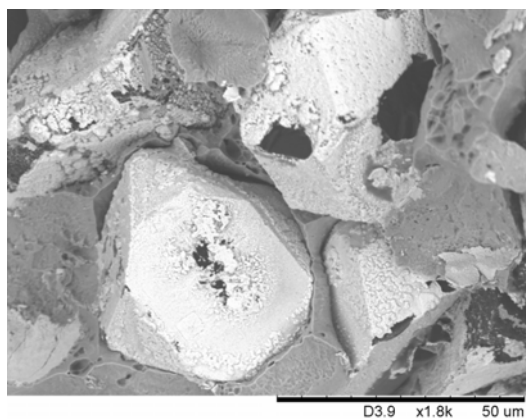
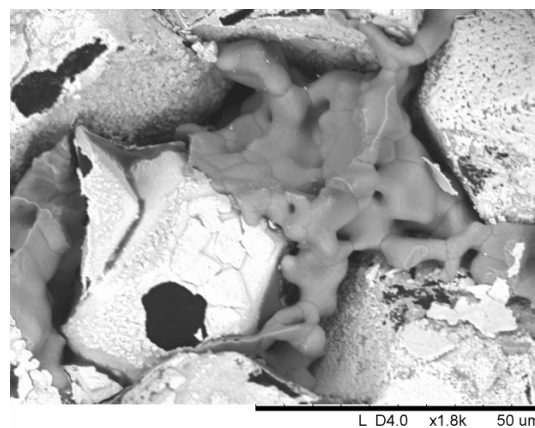


Рисунок 59 - Микроструктура композита «медь-алмазы с никельсодержащим покрытием», полученного методом электроискрового спекания при температуре 920 °С

Сравнение характеристик композитов, полученных методами SPS и HP, позволяет сделать вывод, что метод электроискрового спекания более эффективен для получения композитов «медь-алмаз» с высокой относительной плотностью и теплопроводностью. Такой эффект объясняется различием в способе нагрева образцов в этих процессах. С помощью сканирующей электронной микроскопии установлено, что, несмотря на одни и те же значения измеряемой температуры, медная матрица в композите, полученном методом горячего прессования, оказывается более пористой (рисунок 60).



а



б

Рисунок 60 - Микроструктура композитов «медь-алмазы с вольфрамсодержащим покрытием», полученных при 920 °С методом электроискрового спекания (а) и горячего прессования (б)

Экспериментальные данные показали, что увеличение температуры спекания с 920 °С до 940 °С и увеличение давления с 40 МПа до 50 МПа не приводят к увеличению теплопроводности композитов. Увеличение температуры спекания до 1080 °С (температура, близкая к температуре плавления меди), также не приводит к увеличению относительной плотности и теплопроводности композитов. В ходе эксперимента было установлено, что увеличение температуры спекания до такого значения приводит к выдавливанию меди из пресс-формы, что ведет к резкому снижению относительной плотности и образованию пустот внутри компакта (рисунок 61).

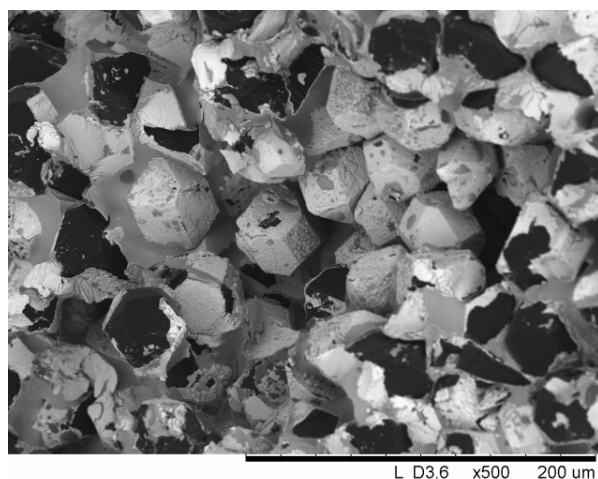
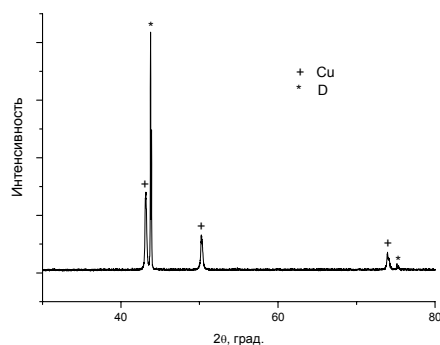
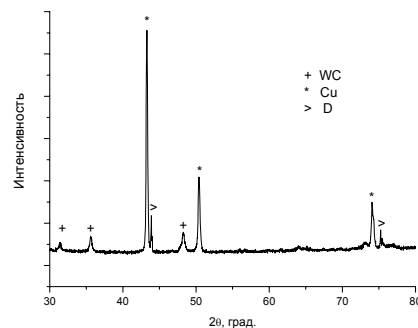


Рисунок 61 - Микроструктура композита «медь-алмазы с вольфрамсодержащим покрытием», полученного методом горячего прессования при температуре 1080 °С

Согласно данным РФА, композиты состоят из фаз меди, алмазов и материала покрытия. В процессе синтеза не происходит окисления меди или графитизации алмазов (см. рисунок 62).



а



б

Рисунок 62 – Рентгенограммы композитов, полученных с использованием алмазов без покрытий (а) и алмазов с модифицированной вольфрамом поверхностью (б)

Таблица 9 – 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, °C	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	SPS	920	100	MoC, Mo ₂ C, Mo	54	243
SPC	HP	920	100	MoC, Mo ₂ C, Mo	69	94

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

5.2 Теплопроводность спеченных композитов

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 (см. таблицу 10). Такая зависимость связана с проблемой равномерного распределения крупных алмазных частиц в медной матрице. Значения теплопроводности медь-

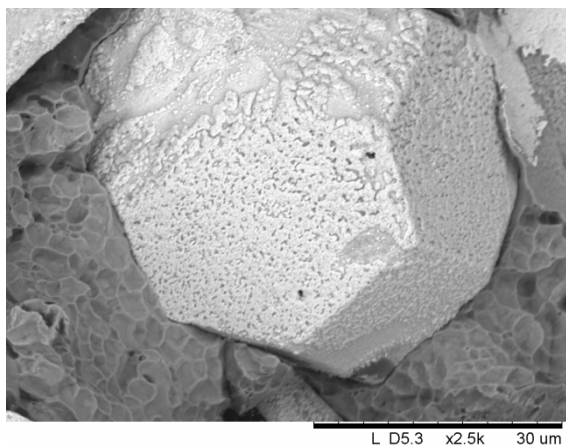
алмазных композитов в случае использования алмазов без покрытия ниже теплопроводности чистой меди, что обусловлено низкой смачиваемостью алмазных частиц медной матрицей. Покрытия на поверхности алмазных частиц могут увеличить смачиваемость и, как следствие, теплопроводность композитов.

Таблица 10 - Зависимость теплопроводности композитов «медь-алмаз» от среднего размера алмазных частиц

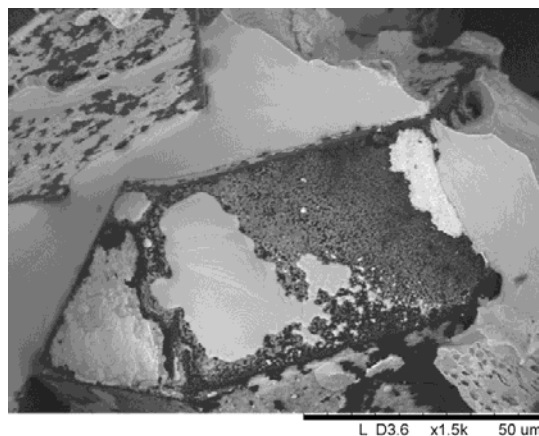
№	Средний размер алмазных частиц, мкм	Теплопроводность, Вт/(м·К)
1	50	150
2	100	150
3	200	138

Было 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 (см. таблицу 10). Одно из возможных объяснений такой низкой теплопроводности - углеродный слой, препятствующий смачиванию алмазных частиц медной матрицей (см. рисунок 59).

Полученные значения теплопроводности для композитов «медь-алмаз» показали, что использование тонких (менее 1 мкм) вольфрамсодержащих и молибденсодержащих покрытий на микрокристаллах синтетических алмазах значительно увеличивает смачиваемость наполнителя медной матрицей (рисунок 63). При этом на границе медная связка - наполнитель не образуется пустот, что, в свою очередь, приводит к увеличению теплопроводности по сравнению с композитами, полученными с использованием алмазов с немодифицированной поверхностью. Наибольшие значения теплопроводности (340 Вт/(м·К) и 420 Вт/(м·К)) наблюдаются у образцов, синтезированных с использованием алмазных частиц размером 50 мкм с вольфрамсодержащим покрытием, полученным методом RCVD, и для образцов, полученных с использованием алмазных частиц размером 200 мкм с молибденсодержащим покрытием, полученным методом SPS (см. таблицу 9).



а



б

Рисунок 63 - Микроструктура композита «медь-алмазы с W-содержащим покрытием»(а) и композита «медь-алмазы с Mo-содержащим покрытием»(б), полученных методом электроискрового спекания при 920 °С

Исходя из данных, представленных в таблице 9, 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.

Заключение к главе 5

Методами электроискрового спекания и горячего прессования были получены композиционные материалы «алмаз - медная матрица» с использованием исходных алмазов (без покрытий) и алмазов с модифицированной поверхностью.

Установлено, что теплопроводность композитов, полученных с использованием алмазов без покрытий, ниже теплопроводности меди, что связано с низкой относительной плотностью полученных компактов и присутствием пор на границе раздела медь/алмаз.

Использование алмазов с покрытиями, содержащими карбиды вольфрама и молибдена, приводит к увеличению теплопроводности спеченных композитов, что обусловлено увеличением смачиваемости медью поверхности алмазных частиц.

Теплопроводность композитов «алмаз - медная матрица», содержащих 50 об.% меди и полученных с использованием алмазов, поверхность которых была модифицирована молибденом (покрытие состоит из Mo, MoC и Mo₂C), составила 420 Вт/м·К.

6 Твердофазное взаимодействие в системе «никель-наноалмаз»

6.1 Графитизация наноалмаза в присутствии никеля при электроискровом спекании.

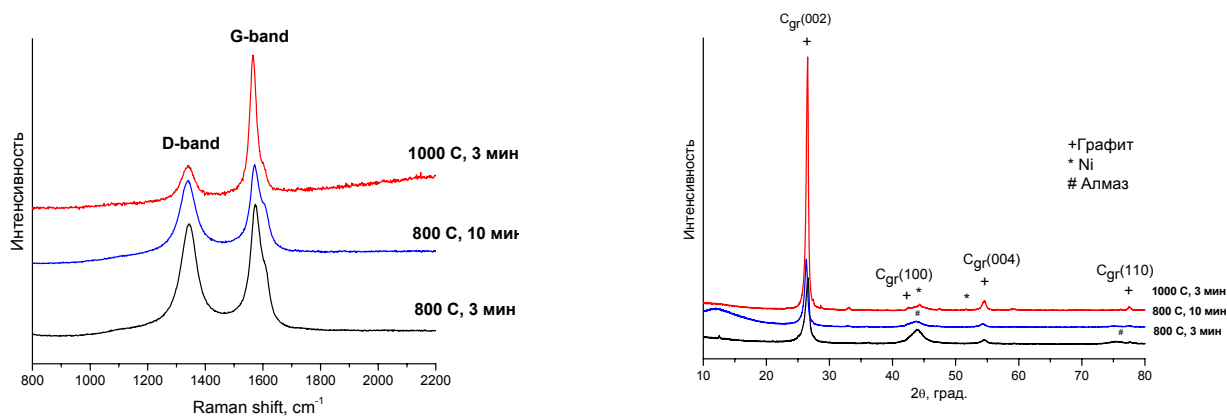
Получение пористых графитизированных материалов

При создании теплопроводящих композиций графитизация алмаза в процессе 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.

В данной работе в качестве исходного углеродного материала использовали наноалмазы. Выбор наноалмазов связан с их высокой удельной поверхностью ($360 \text{ м}^2/\text{г}$). Как видно из таблицы 11 и рисунка 64а, при увеличении температуры спекания с $800 \text{ }^\circ\text{C}$ до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, степень графитизации наноалмазов значительно увеличивается, при этом увеличение времени выдержки с 3 до 10 мин при $800 \text{ }^\circ\text{C}$ не приводит к увеличению степени графитизации. Эти данные хорошо согласуются с данными рентгенофазового анализа (рисунок 64б).

Таблица 11 – 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, $^\circ\text{C}$	Время выдержки при максимальной температуре, мин	I_D/I_G	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
1	800	3	0,86	240
2	800	10	0,95	180
3	1000	3	0,21	20

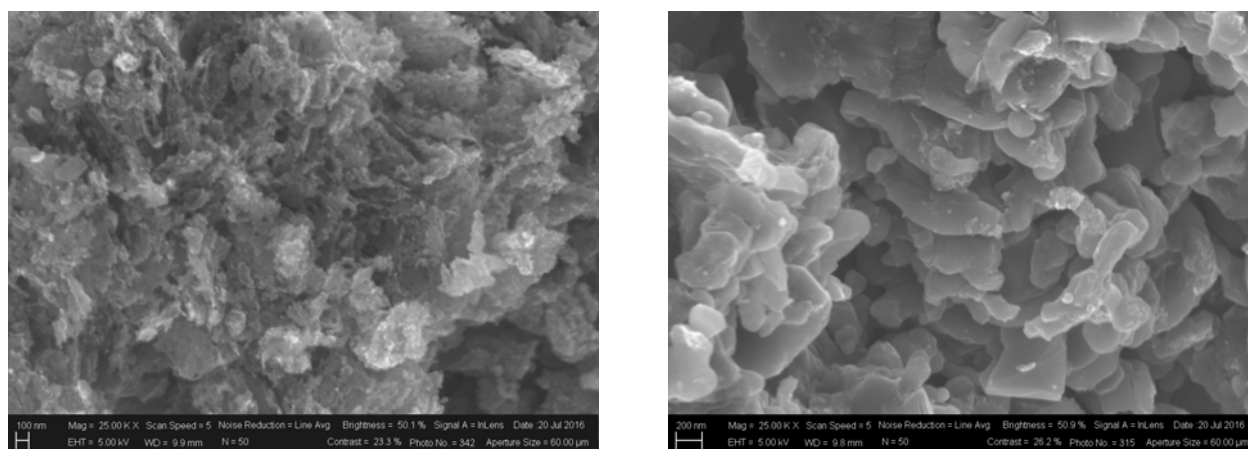


а

б

Рисунок 64 - КР-спектры (а) и рентгенограммы (б) образцов, полученных после растворения никеля из частично графитизированных компактов «никель-наноалмазы»

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, образец, полученный при температуре 800 °С в течение 3 мин, состоит из более мелких кристаллитов, чем образец, полученный при 1000 °С и таком же времени выдержки (см. рисунок 65).



а

б

Рисунок 65 – Микроструктура пористого углеродного материала, полученного после растворения никеля из компактов, спеченных при температуре 800 °С (а) и 1000 °С (б)

При увеличении времени выдержки и температуры спекания удельная поверхность пористых углеродных материалов, полученных после удаления никеля, уменьшается и принимает значения, много меньшие по сравнению с удельной поверхностью исходного порошка наноалмазов. Удельная поверхность образца, полученного при температуре 1000 °С, на порядок ниже удельной поверхности наноалмазов и составляет 20 м²/г. Такой эффект связан с быстрым ростом графитовых пластинок (кристаллитов) в присутствии никеля [186].

6.2 Структурные превращения наноалмазов, не содержащих металлических добавок, при электроискровом спекании и горячем прессовании

При спекании порошка наноалмазов без введения добавок теми же методами, происходит увеличение удельной поверхности углеродного материала наряду с возрастанием степени графитизации [187]. Это объясняется образованием слоистых (луковичных) структур на поверхности частиц наноалмазов при их графитизации [188]. При спекании порошков наноалмазов возможно получение объемных компактных материалов с высокой удельной поверхностью (до 510 м²/г) и электропроводностью, близкой к электропроводности графита (см. таблицу 12).

Таблица 12 - 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 вплоть до 510 м²/г.

Заключение к главе 6

Исследованы фазовый состав и микроструктура композиционных материалов, полученных электроискровым спеканием смесей «никель-наноалмазы» при температурах 800 °С и 1000 °С. Селективное растворение никеля из полученных композиций позволяет получить пористые частично графитизированные углеродные материалы. Исследовано влияние условий спекания на фазовый состав и свойства получаемых пористых материалов.

Показана возможность получения пористых частично графитизированных материалов компактированием порошка наноалмазов без добавок металла методами электроискрового спекания и горячего прессования. Установлено, что электроискровым спеканием наноалмазов могут быть получены пористые углеродные материалы с удельной поверхностью, превышающей удельную поверхность исходных наноалмазов.

При спекании смесей порошков «никель-наноалмазы» происходит графитизация наноалмаза и рост кристаллитов графита вследствие каталитического действия никеля. Удельная поверхность пористого углеродного материала, полученного селективным растворением никеля из спеченных компактов, существенно меньше удельной поверхности материалов, полученных компактированием наноалмазов без добавок металла.

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 $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 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 $\text{W}(\text{CO})_6$ 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.

Перспективы дальнейшей разработки темы

Представляет интерес детально исследовать влияние электрического тока на процесс формирования покрытий на кристаллах алмаза посредством переноса компонента порошковой смеси через газовую фазу в условиях обработки смеси импульсным электрическим током, а также определить влияние концентрации металлсодержащего компонента в смеси и скорости нагрева на фазовый состав, толщину и морфологию покрытий.

В развитии данной работы следует провести поиск методов подготовки композиционных смесей «микрористаллы алмаза — порошок меди», обеспечивающих равномерное распределение металлической связки в спеченных композитах.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

SPS - Spark Plasma Sintering, электроискровое спекание

HP – Hot Pressing, горячее прессование

RCVD - Rotary Chemical Vapor Deposition, химическое осаждение из газовой фазы с вращающейся камерой

КР-спектры - спектры комбинационного рассеяния

РФА – рентгенофазовый анализ

Список литературы:

1. Thermal conductivity of SPS consolidated Cu/diamond composites with Cr-coated diamond particles / K. Chu, Z. Liu, C. Jia, H. Chen, X. Liang, W. Gao, W. Tian, H. Guo // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2010. – Vol. 490, № 1–2. – P. 453–458.
2. Feng, H. Microstructure and thermal properties of diamond/aluminum composites with TiC coating on diamond particles / H. Feng, J. K. Yu, W. Tan // *Materials Chemistry and Physics*. – 2010. – Vol. 124, № 1. – P. 851–855.
3. Preparation of high thermal conductivity copper-diamond composites using molybdenum carbide-coated diamond particles / Q. Kang, X. He, S. Ren, L. Zhang, M. Wu, T. Liu, Q. Liu, C. Guo, X. Qu // *Journal of Material Science*. – 2013. – Vol. 48, № 18. – P. 6133–6140.
4. Tungsten carbide coating on diamond particles in molten mixture of Na_2CO_3 and NaCl / T. Okada, K. Fukuoka, Y. Arata, S. Yonezawa, H. Kiyokawa, M. Takashima // *Diamond & Related Materials*. – 2015. – Vol. 52. – P. 11–17.
5. An innovative process to fabricate copper/diamond composite films for thermal management applications / T. Guillemet, P.-M. Geffroy, J.-M. Heintz, N. Chandra, Y. Lu, J.-F. Silvain // *Composites. Pt. A*. – 2012. – Vol. 43, iss. 10. – P. 1746–1753.
6. Effect of new pretreatment on the microstructure and thermal conductivity of Cu/diamond composites / H. Bai, N. Ma, J. Lang, C. Zhu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 580. – P. 382–385.
7. Microstructure of diamond/aluminum composites fabricated by pressureless metal infiltration / J. Shi, R. C. Che, C. Y. Liang, Y. Cui, S. B. Xu, L. Zhang // *Composites. Pt. B: Engineering*. – 2011. – Vol. 42, iss. 6. – P. 1346–1349.
8. Yoshida, K. Thermal properties of diamond/copper composite material / K. Yoshida, H. Morigami // *Microelectronics reliability*. – 2004. – Vol. 44, iss. 2. – P. 303–308.
9. Anisimova, M. Effective thermal properties of an aluminum matrix composite with coated diamond inhomogeneities / M. Anisimova, A. Knyazeva, I. Sevostianov // *International Journal of Engineering Science*. – 2016. – Vol. 106. – P. 142–154.
10. Боднар, Д. Металлические и композитные теплопроводящие материалы для мощных полупроводниковых корпусов / Д. Боднар // *Компоненты и технологии*. – 2014. – № 12. – С. 155–160.
11. Study of Ti-coated diamond grits prepared by Spark Plasma Coating / R. Chang, J. Zang, Y. Wang, Y. Yu, J. Lu, X. Xu // *Diamond & Related Materials*. – 2017. – Vol. 77. – P. 72–78.

12. Preparation of the gradient Mo layers on diamond grits by spark plasma sintering and their effect on Fe-based matrix diamond composites / R. Chang, J. Zang, Y. Wang, Y. Yu, J. Lu, X. Xu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 695. – P. 70–75.
13. Abyzov, A. M. High thermal conductivity composite of diamond particles with tungsten coating in copper matrix for heat sink application / A. M. Abyzov, S. V. Kidalov, F. M. Shakhov // *Applied Thermal Engineering*. – 2012. – Vol. 48. – P. 72–80.
14. Interaction of diamond grains with nanosized alloying agents in metal-matrix composites as studied by Raman spectroscopy / D. A. Sidorenko, A. A. Zaitsev, A. N. Kirichenko, E. A. Levashov, V. V. Kurbatkina, P. A. Loginov, S. I. Rupasov, V. A. Andreev // *Diamond and Related materials*. – 2013. – Vol. 38. – P. 59–62.
15. Weber, L. On the influence of active element content on the thermal conductivity and thermal expansion of Cu-X (X=Cr, B) diamond composites / L. Weber, R. Tavangar // *Scripta Materialia*. – 2007. – Vol. 57, iss. 11. – P. 988–991.
16. On the thermal conductivity of Cu–Zr/diamond composites / K. Chu, C. C. Jia, H. Guo, W. S. Li // *Materials & Design*. – 2013. – Vol. 45. – P. 36–42.
17. High thermal conductivity through interfacial layer optimization in diamond particles dispersed Zr-alloyed Cu matrix composites / J. Li, X. Wang, Y. Qiao, Y. Zhang, Z. He, H. Zhang // *Scripta Materialia*. – 2015. – Vol. 109. – P. 72–75.
18. Weber, L. Diamond-based metal matrix composites for thermal management made by liquid metal infiltration-potential and limits / L. Weber, R. Tavangar // *1 International Conference On New Materials for Extreme Environment*. – 2009. – P. 111–115. – (Advanced Materials Research; vol. 59).
19. Chuprina, V. G. An X-Ray diffraction study of molybdenum coatings formed on diamond in the presence of nickel / V. G. Chuprina, V. V. Shurkhal // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 1988. – Vol. 27, iss. 11. – P. 917–921.
20. Chuprina, V. G. Special features of formation of molybdenum coatings on diamond with the spatial distribution of reagents / V. G. Chuprina, G. P. Volk // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 1988. – Vol. 27, iss. 4. – P. 311–314.
21. Chuprina, V. G. Radiographic study of the formation of molybdenum coatings on diamonds / V. G. Chuprina, G. P. Volk, I. A. Lavrinenko // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 1986. – Vol. 25, iss. 11. – P. 911–914.
22. Thermal conductivity and thermal expansion coefficient of diamond/5 wt% Si–Cu composite by vacuum hot pressing / W. Shen, W. Shao, Q. Wang, M. Ma // *Fusion Engineering and Design*. – 2010. – Vol. 85, iss. 10–12. – P. 2237–2240.

23. Abyzov, A. M. High thermal conductivity composites consisting of diamond filler with tungsten coating and copper (silver) matrix / A. M. Abyzov, S. V. Kidalov, F. M. Shakhov // *Journal of Materials Science*. – 2011. – Vol. 46, iss. 5. – P. 1424–1438.
24. Spark Plasma Sintering of titanium-coated diamond and copper-titanium powder to enhance thermal conductivity of diamond/copper composites / Q. L. Che, J. J. Zhang, X. K. Chen, Y. Q. Ji, Y. W. Li, L. X. Wang, S. Z. Cao, Z. Wang, S. W. Wang, Z. K. Zhang, Y. G. Jiang // *Materials Science in Semiconductor Processing*. – 2015. – Vol. 33. – P. 67–75.
25. Properties and microstructure of Cu/diamond composites prepared by Spark Plasma Sintering method / J.-M. Tao, X.-K. Zhu, W.-W. Tian, P. Yang, H. Yang // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2014. – Vol. 24, iss. 10. – P. 3210–3214.
26. Pat. 5783316A US, Int Cl F28F 7/00, B32B5/16. Composite material having high thermal conductivity and process for fabricating same / N. J. Colella, H. L. Davidson, J. A. Kerns, D. M. Makowiecki. – № 12/861.8610 ; filing 21.10.2009 ; publ. 23.12.2010. – 13 p.
27. Pat. 6031285A US, Int Cl H01L 23/10. Heat sink for semiconductors and manufacturing process thereof / Y. Nishibayashi. – № 09/120.453 ; filing 23.07.1998 ; publ. 29.02.2000. – 21 p.
28. Pat. 6.270.848 US. Heat sink material for use with semiconductor component and method for fabricating the same, and semiconductor package using the same / Y. Nishibayashi
29. Пат. 2270821 C2 Российская Федерация, МПК С 04 В 35/528. Теплопроводящий материал / Т. Экстрем, Ц. Чжен, К. Клоуб, С. К. Гордеев, Л. В. Данчукова ; Скелетон Текнолоджиз АГ (ch). – № 2003118430/03 ; заявл. 2001.09.10 ; опубл. 2006.02.27. – 15 с.
30. Spear, K. E. Diamond-ceramic coating of the future / K. E. Spear // *Journal of American Ceramics Society*. – 1989. – Vol. 72, iss. 2. – P. 171–191.
31. Радужкевич, Л. В. О структуре углерода, образующегося при термическом разложении окиси углерода на железном контакте / Л. В. Радужкевич, В. М. Лукьянович // *Журнал физической химии*. – 1952. – Т. 26, № 1. – С. 88–95.
32. Water-assisted highly efficient synthesis of impurity-free single-walled carbon nanotubes / K. Hata, D. N. Futaba, K. Mizuno, T. Namai, M. Yumura, S. Iijima // *Science*. – 2004. – Vol. 306, iss. 5700. – P. 1362–1364.
33. Сорокина, Т. П. Нанотрубки – элементы технологии будущего / Т. П. Сорокина, О. П. Квашнина // *Вестник Красноярского государственного аграрного университета*. – 2009. – № 9. – С. 141–148.
34. Osawa, E. Superaromaticity / E. Osawa // *Kagaku*. – 1970. – Vol. 25. – P. 854–863.
35. Бочвар, Д. А. О гипотетических системах: карбододекаэдре, s-икосаэдрани и карбо-s-икосаэдре / Д. А. Бочвар, Е. Г. Гальперн // *Доклады Академии наук СССР*. – 1973. – Т. 209, № 3. – С. 610.

36. Физические свойства алмаза. Справочник / под ред. акад. АН УССР Н. В. Новикова. – Киев : Наук. думка, 1987. – 191 с.
37. Guy, A. G. Elements of physical metallurgy / A. G. Guy. – 2nd ed. – Cambridge : Addison-Wesley Press Inc., 1959. – 528 p.
38. Cullity, B. D. Elements of X-Ray diffraction / B. D. Cullity ; ed. M. Cohen. – Reading : Addison-Wesley Press Inc., 1956. – 531 p.
39. Kaiser, W. Nitrogen, a major impurity in common type I diamond / W. Kaiser, W. L. Bond // Physical Review. – 1959. – Vol. 115, iss. 4. – P. 857–863.
40. Gracio, J. J. Diamond growth by chemical vapour deposition / J. J. Gracio, Q. H. Fan, J. C. Madaleno // Journal of Physics D: Applied Physics. – 2010. – Vol. 43, № 37. – Art. 374017 (22 p.).
41. Gruen, D. M Diamond films: recent developments / D. M. Gruen, I. Buckley-Golder // MRS Bulletin. – 1998. – Vol. 23, iss. 9. – P. 16-21.
42. Menon, M. Curvature dependence of the metal catalyst atom interaction with carbon nanotubes walls / M. Menon, A. N. Andriotis, G. E. Froudakis // Chemical Physics Letters. – 2000. – Vol. 320, iss. 5–6. – P. 425–434.
43. Sung, C.-M. Reactivities of transition metals with carbon: Implications to the mechanism of diamond synthesis under high pressure / C.-M. Sung, M.-F. Tai // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 1997. – Vol. 15, iss. 4. – P. 237–256.
44. Диаграммы состояния двойных и многокомпонентных систем на основе железа Справочник / под ред.: О. А. Банных, М. Е. Дрица. – Москва : Металлургия, 1986. – 440 с.
45. Blomberg, M. R. A. Theoretical study of the binding of ethylene to second-row transition metal atoms / M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, M. Svensson // The Journal of Physical Chemistry. – 1992. – Vol. 96, iss. 24. – P. 9794–9800.
46. Bent, B. E. Mimicking aspects of heterogeneous catalysis: generating, isolating and reacting proposed surface intermediates on single crystals in vacuum / B. E. Bent // Chemical Reviews. – 1996. – Vol. 96, iss. 4. – P. 1361–1390.
47. Zaera, F. An organometallic guide to the chemistry of hydrocarbon moieties on transition metal surfaces / F. Zaera // Chemical Reviews. – 1995. – Vol. 95, iss. 8. – P. 2651–2693.
48. Sheppard, N. Vibrational spectroscopic studies of the structure of species derived from the chemisorption of hydrocarbons on metal single-crystal surfaces / N. Sheppard // Annual Review of Physical Chemistry. – 1988. – Vol. 39. – P. 589–644.
49. Meschel, S. V. Standard enthalpies of formation of some 3d transition metal carbides by high temperature reaction calorimetry / S. V. Meschel, O. J. Kleppa // Journal of Alloys and Compounds. – 1997. – Vol. 257, iss. 1–2. – P. 227–233.

50. Посон, П. Химия металлоорганических соединений / П. Посон ; пер. с англ. – Москва : Мир, 1970. – 239 с.
51. Drowart, J. Mass spectrometric studies of the vaporization of refractory compounds / Drowart, J., Pattoret, A. & Smoes // *Proceedings of the British Ceramic Society*. – 1967. – Vol. 8. – P. 67-89.
52. Sinclair, R. In situ TEM studies of metal–carbon reactions / R. Sinclair, T. Itoh, R. Chin // *Microscopy and Microanalysis*. – 2002. – Vol. 8, iss. 4. – P. 288–304.
53. Buffat, P. Size effect on the melting temperature of gold particles / Ph. Buffat, J-P. Borel // *Physical Review. A*. – 1976. – Vol. 13, iss. 6. – P. 2287–2298.
54. Moisala, A. The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes – a review / A. Moisala, A. G Nasibulin, E. I Kauppinen // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2003. – Vol. 15, № 42. – Art. S3011 (25 p.).
55. Wirth, C. T. State of the catalyst during carbon nanotube growth / C. T. Wirth, S. Hofmann, J. Robertson // *Diamond and Related Materials*. – 2009. – Vol. 18, iss. 5–8. – P. 940–945.
56. Mechanism of gold–catalyzed carbon material growth / D. Takagi, Y. Kobayashi, H. Hibino, S. Suzuki, Y. Homma // *Nano Letters*. – 2008. – Vol. 8, iss. 3. – P. 832–835.
57. The role of carbon species in heterogeneous catalytic processes: an in situ soft x-ray photoelectron spectroscopy study / E. M. Vass, M. Hävecker, S. Zafeirotas, D. Teschner, A. Knop-Gericke, R. Schlögl // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2008. – Vol. 20, № 18. – Art. 184016.
58. Migration of the subsurface C impurity in Pd (111) / L. Gracia, M. Calatayud, J. Andrés, C. Minot and M. Salmeron // *Physical Review. B*. – 2005. – Vol. 71, iss. 3. – Art. 033407 (4 p.).
59. Tomita, A. Optical microscopic study on the catalytic hydrogenation of graphite / A. Tomita, Y. Tamai // *Journal of Physical Chemistry*. – 1974. – Vol. 78, iss. 22. – P. 2254–2258.
60. Tomita, A. Hydrogenation of carbons catalyzed by transition metals / A. Tomita, Y. Tamai // *Journal of Catalysis*. – 1972. – Vol. 27, iss. 2. – P. 293–300.
61. McKee, D. W. Effect of metallic impurities on the gasification of graphite in water vapor and hydrogen / D. W. McKee // *Carbon*. – 1974. – Vol. 12, iss. 4. – P. 453–464.
62. Rewick, R. J. Carbon gasification in the presence of metal catalysts / R. T. Rewick, P. R. Wentreck, H. Wise // *Fuel*. – 1974. – Vol. 53, iss. 4. – P. 274–279.
63. Baker, R. T. K. Catalytic gasification of graphite by bimetallic particles / R. T. K. Baker, R. D. Sherwood, J. A. Dumesic // *Journal of Catalysis*. – 1980. – Vol. 62, iss. 2. – P. 221–230.
64. Catalytic subsurface etching of nanoscale channels in graphite / M. Lukas, V. Meded, A. Vijayaraghavan, L. Song, P. M. Ajayan, K. Fink, W. Wenzel, R. Krupke // *Nature Communications*. – 2013. – Vol. 4. – Art. 1379 (8 p.).

65. Anisotropic etching and nanoribbon formation in single-layer graphene / L. C. Campos, V. R. Manfrinato, J. D. Sanchez-Yamagishi, J. Kong, P. Jarillo-Herrero // *Nano Letters*. – 2009. – Vol. 9, iss. 7. – P. 2600–2604.
66. Mechanism of transition-metal nanoparticle catalytic graphene cutting / L. Ma, J. Wang, J. Yip, F. Ding // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. – 2014. – Vol. 5, iss. 7. – P. 1192–1197.
67. Surface patterning of synthetic diamond crystallites using nickel powder / J. Wang, L. Wan, J. Chen, J. Yan // *Diamond and Related Materials*. – 2016. – Vol. 66. – P. 206–212.
68. Ножкина, А. В. Поверхностная энергия алмаза и графита / А. В. Ножкина, В. И. Костиков // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения*. – 2017. – вып. 20. – С. 161–167.
69. Chemical aspects of tool wear in single point diamond turning / E. Paul, C. J. Evans, A. Mangamelli, M. McGlaulin, R. S. Polvani // *Precision Engineering*. – 1996. – Vol. 18, iss. 1. – P. 4–19.
70. Anisotropy in diamond etching with molten cerium / S. Jin, W. Zhu, T. Siegrist, T. H. Tiefel, G. W. Kammlott, J. E. Graebner, M. McCormack // *Applied Physics Letters*. – 1994. – Vol. 65, iss. 21. – Art. 2675 (3 p.).
71. Sonin, V. M. The action of iron particles at catalyzed hydrogenation of {100} and {110} faces of synthetic diamond / V. M. Sonin, A. I. Chepurov, I. I. Fedorov // *Diamond and Related Materials*. – 2003. – Vol. 12, iss. 9. – P. 1559–1562.
72. Anisotropy of synthetic diamond in catalytic etching using iron powder / J. Wang, L. Wan, J. Chen, J. Yan // *Applied Surface Science*. – 2015. – Vol. 346. – P. 388–393.
73. Chepurov, A. I. The channeling action of iron particles in the catalyzed hydrogenation of synthetic diamond / A. I. Chepurov, V. M. Sonin, J. M. Dereppe // *Diamond and Related Materials*. – 2000. – Vol. 9, iss. 8. – P. 1435–1438.
74. Sonin, V. M. Interaction of fine Fe particles with structural defects on {111} faces of synthetic diamond crystals in a hydrogen atmosphere / V. M. Sonin // *Inorganic Materials*. – 2004. – Vol. 40, iss. 1. – P. 20–22.
75. Effect of crystal plane on the catalytic etching behaviour of diamond crystallites by cobalt nanoparticles / S. Konishi, T. Ohashi, W. Sugimoto, Y. Takasu // *Chemistry Letters*. – 2006. – Vol. 35, iss. 11. – P. 1216–1217.
76. Bokhonov, B. B. Selective growth of silver particles on the facets of synthetic diamond / B. B. Bokhonov, H. Kato // *CrystEngComm*. – 2016. – Vol. 18, iss. 39. – P. 7430–7434.
77. Ohashi, T. Catalytic etching of {100}-oriented diamond coating with Fe, Co, Ni, and Pt nanoparticles under hydrogen / T. Ohashi, W. Sugimoto, Y. Takasu // *Diamond & Related Materials*. – 2011. – Vol. 20, iss. 8. – P. 1165–1170.

78. Formation of oriented nanostructures in diamond using metallic nanoparticles / H.-A. Mehedi, C. Hebert, S. Ruffinatto, D. Eon, F. Omnes, E. Gheeraert // *Nanotechnology*. – 2012. – Vol. 23, № 45. – Art. 455302 (7p.).
79. Binary Alloy Phase diagrams—second / eds.: T. B. Massalski, H. Okamoto, P. R. Subramanian, L. Kacprzak : in 3 vols. – 2nd ed. – Ohio : ASM Intern., 1990. – Vol. 1. – 835 p.
80. Okamoto, H. The Au-C (Gold-Carbon) system / H. Okamoto, T. B. Massalski // *Journal of Phase Equilibria*. – 1984. – Vol. 5, iss. 4. – P. 378–379.
81. Etching mechanism of diamond by Ni nanoparticles for fabrication of nanopores / H.-al Mehedi, J.-C. Arnault, D. Eon, C. Hebert, D. Carole, F. Omnes, E. Gheeraert // *Carbon*. – 2013. – Vol 59. – P. 448–456.
82. Anisotropic etching of diamond by molten Ni particles / W. Smirnov, J. J. Hees, D. Brink, W. Müller-Sebert, A. Kriele, O. A. Williams, C. E. Nebel // *Applied Physics Letters*. – 2010. – Vol. 97, iss. 7. – Art. 073117 (9 p.).
83. Schouten, F. C. Interaction of methane with Ni(111) and Ni(100); diffusion of carbon into nickel through the (100) surface; An aes-leed study / F. C. Schouten, O. L. J. Gijzeman, G. A. Bootsma // *Surface Science*. – 1979. – Vol. 87, iss. 1. – P. 1–12.
84. Nagakura, S. Study of metallic carbides by electron diffraction. Pt. 1. Formation and decomposition of nickel carbide / S. Nagakura // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1957. – Vol. 12, № 5. – P. 482–494.
85. Catalytic formation of nanochannels in the surface layers of diamonds by metal nanoparticles / Y. Takasu, S. Konishi, W. Sugimoto, Y. Murakami // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2006. – Vol. 9, iss. 7. – P. C114–C117.
86. Григорьев, А. П. Механизм гидрирования углерода в присутствии никеля, железа и платины / А. П. Григорьев, С. Х. Лифшиц, П. П. Шамаев // *Кинетика и катализ*. – 1977. – Т. 18, вып. 4. – С. 948–952.
87. Metallographic etching of polycrystalline diamond films by reaction with metal / W.-S. Lee, Y.-J. Baik, K. Y. Eun, D.-Y. Yoon // *Diamond and Related Materials*. – 1995. – Vol. 4, iss. 7. – P. 989–995.
88. Catalytic creation of channels in the surface layers of highly oriented pyrolytic graphite by cobalt nanoparticles / S. Konishi, W. Sugimoto, Y. Murakami, Y. Takasu // *Carbon*. – 2006. – Vol. 44, iss. 11. – P. 2338–2340.
89. Catalytic formation of nanochannels in the surface layers of diamonds by metal nanoparticles / Y. Takasu, S. Konishi, W. Sugimoto, Y. Murakami // *Electrochemical and Solid-State Letters*. – 2006. – Vol. 9, iss. 7. – P. C114–C117.

90. Ohashi, T. Catalytic etching of {100}-oriented diamond coating with Fe, Co, Ni, and Pt nanoparticles under hydrogen / T. Ohashi, W. Sugimoto, Y. Takasu // *Diamond and Related Materials*. – 2011. – Vol. 20, iss. 8. – P. 1165–1170.
91. Catalytic interaction of Fe, Ni and Pt with diamond films: patterning applications / V. G. Ralchenko, T. V. Kononenko, S. M. Pimenov, N. V. Chernenko [et al.] // *Diamond and Related Materials*. – 1993. – Vol. 2, iss. 5–7. – P. 904–909.
92. Anisotropic etching of diamond by molten Ni particles / W. Smirnov, J. J. Hees, D. Brink, W. Müller-Sebert, A. Kriele, O. A. Williams, C. E. Nebel // *Applied Physics Letters*. – 2010. – Vol. 97, iss. 7. – Art. 073117 (3 p.).
93. Wojtczak, L. The melting point of thin films / L. Wojtczak // *Physica Status Solidi*. – 1967. – Vol. 23, iss. 2. – P. K163–K166.
94. Gladkich, N. T. Nachweis großer Schmelzpunktserniedrigungen bei dünnen Metallschichten / N. T. Gladkich, R. Niedermayer, K. Spiegel // *Physica Status Solidi*. – 1966. – Vol. 15, iss. 1. – P. 181–192.
95. Buffat, Ph. Size effect on the melting temperature of gold particles / Ph. Buffat, J.-P. Borel // *Physical review A*. – 1976. – Vol. 13, № 6. – P. 2287–2298.
96. Surface melting in the heteroepitaxial nucleation of diamond on Ni / P. C. Yang, W. Liu, R. Schlessner, C. A. Wolden, R. F. Davis, J. T. Prater, Z. Sitar // *Journal of Crystal Growth*. – 1998. – Vol. 187, iss. 1. – P. 81–88.
97. Carbon nanotubes introduced into the abdominal cavity of mice show asbestos-like pathogenicity in a pilot study / C. A. Poland, R. Duffin, I. Kinloch [et al.] // *Nature Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 3, iss. 7. – P. 423–428.
98. Nagai, H. Biopersistent fiber-induced inflammation and carcinogenesis: Lessons learned from asbestos toward safety of fibrous nanomaterials / H. Nagai, S. Toyokuni // *Archives of Biochemistry and Biophysics*. – 2010. – Vol. 502, iss. 1. – P. 1–7.
99. Growth of vertically aligned multiwall carbon nanotubes Columns / M. I. Shahzad, M. Giorcelli, D. Perrone, A. Virga, N. Shahzad, P. Jagdale, M. Cocuzza, A. Tagliaferro // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2013. – Vol. 439. – Art. 012008 (8 p.).
100. Burgt, Y. van de Kinetics of laser-assisted carbon nanotube growth / Y. van de Burgt, Y. Bellouard, R. Mandamparambil // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2014. – Vol. 16, iss. 11. – P. 5162–5173.
101. Aligned Growth of Single-Walled and Double-Walled Carbon Nanotube Films by Control of Catalyst Preparation / M. Hiramatsu, T. Deguchi, H. Nagao, M. Hori // *Japanese Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 46, iss. 2. – P. 12–16.

102. Graphene as an atomically thin interface for growth of vertically aligned carbon nanotubes / R. Rao, G. Chen, L. M. Arava, K. Kalaga, M. Ishigami, T. F. Heinz, P. M. Ajayan, A. R. Harutyunyan // *Scientific Reports*. – 2013. – Vol. 3. – Art. 1891.
103. A composite material made of carbon nanotubes partially embedded in a nanocrystalline diamond film / C. Hebert, S. Ruffinatto, D. Eon, M. Mermoux, E. Gheeraert, F. Omnes, P. Mailley // *Carbon*. – 2013. – Vol. 52. – P. 408–417.
104. A Comparative Study of Three Different Chemical Vapor Deposition Techniques of Carbon Nanotube Growth on Diamond Films / B. T. Quinton, P. N. Barnes, C. V. Varanasi, J. Burke, B.-H. Tsao, K. J. Yost, S. M. Mukhopadhyay // *Journal of Nanomaterials*. – 2013. – Vol. 2013. – Art. 356259.
105. Kumar, M. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production / M. Kumar, Y. Ando // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2010. – Vol. 10. – P. 3739–3758.
106. Carbon nanotube growth mechanism switches from tip- to base-growth with decreasing catalyst particle size / A. Gohiera, C. P. Ewels, T. M. Minea, M. A. Djouadi // *Carbon*. – 2008. – Vol. 46, iss. 10. – P. 1331–1338.
107. Flexible supercapacitor electrodes with vertically aligned carbon nanotubes grown on aluminum foils / B. Dogru, M. B. Durukan, O. Turel, H. E. Unalan / *Progress in Natural Science: Materials International*. – 2016. – Vol. 26, iss. 3. – P. 232–236.
108. Synthesis of carbon nanotubes on single crystal diamond / N. Tumilty, L. Kasharina, T. Prokhoda, B. Sinelnikov, R. Jackman // *Carbon*. – 2010. – Vol. 48. – P. 3027–3032.
109. Synthesis of multi-walled and single-walled nanotubes, aligned-nanotube bundles and nanorods by employing organometallic precursors / C. N. R. Rao, A. Govindaraj, R. Sen, B. C. Satishkumar // *Materials Research Innovations*. – 1998. – Vol. 2, iss. 3. – P. 128–141.
110. Dai, H. Carbon nanotubes: opportunities and challenges / H. Dai // *Surface Science*. – 2002. – Vol. 500, iss. 1–3. – P. 218–241.
111. Boosting the electrochemical properties of diamond electrodes using carbon nanotube scaffolds / C. Hebert, J.-P. Mazellier, E. Scorsone, M. Mermoux, P. Bergonzo // *Carbon*. – 2014. – Vol. 71. – P. 27–33.
112. Zhang, J. Preparation of carbon nanotube by rotary CVD on Ni nano-particle precipitated cBN using nickelocene as a precursor / J. Zhang, R. Tu, T. Goto // *Materials Letters*. – 2011. – Vol. 65, iss. 2. – P. 367–370.
113. Effect of hydrogen on catalyst nanoparticles in carbon nanotube growth / M. J. Behr, E. A. Gaulding, K. A. Mkhoyan, E. S. Aydil // *Journal of Applied Physics*. – 2010. – Vol. 108, iss. 5. – Art. 053303.

114. Catalytic gasification of carbon with steam, carbon dioxide and hydrogen / Y. Tamai, H. Watanabe, A. Tomita // *Carbon*. – 1977. – Vol. 15, iss. 2. – P. 103–106.
115. Synthesis of carbon nanotubes on single crystal diamond / N. Tumilty, L. Kasharina, T. Prokhoda, B. Sinelnikov, R. B. Jackman // *Carbon*. – 2010. – Vol. 48, iss. 11. – P. 3027–3032.
116. Preparation of C/C-Cu composite with Mo₂C coatings as a modification interlayer / W. Zhou, M. Yi, K. Peng, L. Ran, Y. Ge // *Materials Letters*. – 2015. – Vol. 145. – P. 264–268.
117. Mo₂C coatings on diamond: Different effects on thermal conductivity of diamond/Al and diamond/Cu composites / S. Ma, N. Zhao, C. Shi, E. Liu, C. He, F. He, L. Ma // *Applied Surface Science*. – 2017. – Vol. 402. – P. 372–383.
118. Effect of molybdenum carbide intermediate layers on thermal properties of copper–diamond composites / Q. Kang, X. He, S. Ren, L. Zhang, M. Wu, C. Guo, Q. Liu, T. Liu, X. Qu // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2013. – Vol. 576. – P. 380–385.
119. Effect of molybdenum as interfacial element on the thermal conductivity of diamond/Cu composites / X.-Yu Shen, X.-B. He, S.-B. Ren, H.-M. Zhang, X.-H. Qu // *Journal of Alloys and compounds*. – 2012. – Vol. 529. – P. 134–139.
120. Preparation and thermo-physical parameters of diamond/W,Cu heat-conducting composite substrates / E. N. Galashov, A. A. Yusuf, E. M. Mandrik, V. V. Atuchin // *International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. – 2016. – Vol. 86, iss. 1–4. – P. 475–478.
121. Galashov, E. N. Cu/synthetic and impact-diamond composite heat-conducting substrates / E. N. Galashov, A. A. Yusuf, E. M. Mandrik // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2016. – Vol. 690, № 1. – Art. 012043.
122. Структура пленок, полученных на поверхности алмаза, при разложении паров металлоорганики в тлеющем разряде / Б. А. Вишняков, П. П. Отопков, З. П. Вишнякова, В. М. Зубков // *Алмазы*. – 1970. – Вып. 1. – С. 5–8.
123. О механизме самопроизвольного плакирования алмаза карбидом вольфрама в процессе спекания инструмента с наномодифицированной металлической связкой Cu–Fe–Co–Ni / Д. А. Сидоренко, Е. А. Левашов, П. А. Логинов, Н. В. Швындина, Е. А. Скрылева, И. Е. Ускова // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. – 2015. – № 5. – С. 53–63.
124. Self-assembling WC interfacial layer on diamond grains via gas-phase transport mechanism during sintering of metal matrix composite / D. Sidorenko, E. Levashov, P. Loginov, N. Shvyndina, E. Skryleva, A. Yerokhin // *Materials and Design*. – 2016. – Vol. 106. – P. 6–13.
125. Conditions for the in-situ formation of carbide coatings on diamond grains during their sintering with Cu-WC binders / D. A. Sidorenko, E. A. Levashov, K. A. Kuptsov, P. A. Loginov, N. V.

- Shvyndina, E. A. Skryleva // *International Journal of Refractory Metals & Hard Materials*. – 2017. – Vol. 69. – P. 273–282.
126. Abyzov, A. M. Filler-Matrix Thermal Boundary Resistance of Diamond-Copper Composite with High Thermal Conductivity / A. M. Abyzov, S. V. Kidalov, F. M. Shakhov // *Physics of the Solid State*. – 2012. – Vol. 54, iss. 1. – P. 210–215.
127. Chuprina, V. G. Physicochemical interaction and structure development during the formation of metal gas-transfer coatings on diamond (review). I. Kinetics / V. G. Chuprina // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*. – 1992. – Vol. 31, iss. 7. – P. 578–583.
128. Инструмент из металлизированных сверхтвердых материалов / [Е. М. Чистяков, А. А. Шепелев, Т. М. Дуда, В. П. Черных]. – Киев : Наук. думка, 1982. – 202 с.
129. Найдич, Ю. В. Прочность алмазо-металлического контакта и пайка алмазов / Ю. В. Найдич, В. П. Уманский, И. А. Лавриненко. – Киев : Наук. думка, 1988. – 135 с.
130. Effect of controlled interfacial reaction on the microstructure and properties of the SiC-Al composites prepared by pressureless unfiltration / S. B. Ren, X. B. Xe, X. H. Qu, Y. Li // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2008. – Vol. 455, iss. 1–2. – P. 424–431.
131. Identification and characterization of diffusion barriers for Cu/SiC systems / G. Sundberg, P. Paul, C. Sung, T. Vasilos // *Journal of Materials Science*. – 2005. – Vol. 40, iss. 13. – P. 3383–3393.
132. Interface structure in carbon and graphite fiber reinforced 2014 aluminum alloy processed with active fiber cooling / H. G. Seong, H. F. Lopez, D. P. Robertson, P. K. Rohatgi // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – Vol. 487, iss. 1–2. – P. 201–209.
133. Improved hollow cathode magnetron deposition for producing high thermal conductivity graphite-copper composites / C. H. Stoessel, J. C. Withers, C. Pan, D. Wallace, R. O. Loutfy // *Surface and Coatings Technology*. – 1995. – Vol. 76–77, № 2. – P. 640–644.
134. Thermal properties of diamond/Ag composites fabricated by eletroless silver plating / M.-T. Lee, M.-H. Fu, J.-L. Wu, C.-Y. Chung, S.-J. Lin // *Diamond & Related Materials*. – 2011. – Vol. 20, iss. 2. – P. 130–133.
135. Rapid discharge sintering of nickel-diamond metal matrix composites / B. Twomey, A. Breen, G. Byrne, A. Hynes, D. P. Dowling // *Journal of Materials Processing Technology*. – 2011. – Vol. 211, iss. 7. – P. 1210–1216.
136. Improving the adhesion of electroless-nickel coating layer on diamond powder / J. G. Ahn, D. J. Kim, J. R. Lee, H. S. Chung, C. O. Kim, H. T. Hai // *Surface & Coatings Technology*. – 2006. – Vol. 201, iss. 6. – P. 3793–3796.
137. Effect of particle size on the microstructure and thermal conductivity of Al/diamond composites prepared by spark plasma sintering / K. Chu, C. Jia, X. Liang, H. Chen, W. Gao // *Rare Metals*. – 2009. – Vol. 28, iss. 6. – P. 646–650.

138. Kidalov, S. V. Thermal conductivity of nanocomposites based on diamonds and nanodiamonds / S. V. Kidalov, F. M. Shakhov, A. Ya. Vul' // *Diamond & Related Materials*. – 2007. – Vol. 16, iss. 12. – P. 2063–2066.
139. Design of interfacial Cr_3C_2 carbide layer via optimization of sintering parameters used to fabricate copper/diamond composites for thermal management applications / Ł. Ciupiński, M. J. Kruszewski, J. Grzonka, M. Chmielewski, R. Zieliński, D. Moszczyńska, A. Michalski // *Materials and Design*. – 2017. – Vol. 120. – P. 170–185.
140. A study on graphitization of diamond in copper-diamond composites materials / W. Z. Shao, V. V. Ivanov, L. Zhen [et al.] // *Materials Letters*. – 2004. – Vol. 58, iss. 1–2. – P. 146–149.
141. Иоффе, М. М. К вопросу о взаимодействии алмаза с некоторыми металлами / М. М. Иоффе, М. А. Маурах, А. В. Ножкина // *Внедрение алмазов в промышленность : [материалы конф. 25–27 мая 1966 г.]*. – Москва, 1967. – С. 55–63.
142. Сидоренко, Д. А. Усовершенствование технологии получения алмазных отрезных сегментных кругов и сверл путем наномодифицирования связок на основе меди и железа : дис. канд. техн. наук : 05.16.06 / Д. А. Сидоренко ; науч. рук. Е. А. Левашов ; [Место защиты: Моск. ин-т стали и сплавов]. – Москва, 2012. – 156 с.
143. Interfacial design of Cu-based composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications / Th. Schubert, B. Trindade, T. Weißgärber, B. Kieback // *Materials Science and Engineering: A*. – 2008. – Vol. 475, iss. 1–2. – P. 39–44.
144. Fabrication of diamond/aluminum composites by vacuum Hot Pressing: Process optimization and thermal properties / Z. Tan, Z. Li, G. Fan, X. Kai, G. Ji, L. Zhang, D. Zhang // *Composites. Pt. B: Engineering*. – 2013. – Vol. 47. – P. 173–180.
145. Tailoring interfacial bonding states of highly thermal performance diamond/Al composites: Spark plasma sintering vs. vacuum hot pressing / Z. Tan, G. Ji, A. Addad, Z. Li, J.-F. Silvain, D. Zhang // *Composites. Pt. A: Applied Science and Manufacturing*. – 2016. – Vol. 91, № 1. – P. 9–19.
146. Pat. 1896854 US, Int Cl B22F3/14. Apparatus for making hard metal compositions / G. F. Taylor. – № US54915031A ; filing 07.07.1931 ; 02.07.1933. – 6 p.
147. Raychenko, A. I. Theoretical analysis of the elementary act of electric discharge sintering / A. I. Raychenko, G. L. Burenkov, V. I. Leshchinskiy // *Physics of Sintering*. – 1973. – Vol. 5, № 2/2. – P. 215–225.
148. Microwave sintering behavior of FeCuCo based metallic powder for diamond alloy tool bit / L. Wang, S. Guo, L. Yang, T. Hu, J. Peng, M. Hou, C. Jiang, J. Gao // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2017. – Vol. 727. – P. 94–99.

149. Interfacial characterization of Cu/diamond composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications / T. Schubert, Ł. Ciupiński, W. Zieliński, A. Michalski, T. Weißgärber, B. Kieback // *Scripta Materialia*. – 2008. – Vol. 58, iss. 4. – P. 263–266.
150. Synthesis and characterization of the diamond/copper composites produced by the pulse plasma sintering (PPS) method / M. Rosinski, L. Ciupinski, J. Grzonka, A. Michalski, K. J. Kurzydowski // *Diamond & Related Materials*. – 2012. – Vol. 27–28. – P. 29–35.
151. Modelling of the temperature distribution during field assisted sintering / K. Vanmeensel, A. Laptev, J. Hennicke, J. Vleugels, O. Van der Biest // *Acta Materialia*. – 2005. – Vol. 53, iss. 16. – P. 4379–4388.
152. Song, S.-X. Heating mechanism of spark plasma sintering / S.-X. Song, Z. Wang, G.-P. Shi // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39, iss. 2. – P. 1393–1396.
153. Райченко, А. И. Основы процесса спекания порошков пропусканием электрического тока / А. И. Райченко. – Москва : Металлургия, 1987. – 128 с.
154. Diouf, S. A fractographic and microstructural analysis of the neck regions of coarse copper particles consolidated by spark plasma sintering / S. Diouf, A. Fedrizzi, A. Molinari // *Materials Letters*. – 2013. – Vol. 111. – P. 17–19.
155. Song, X. Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering / X. Song, X. Liu, J. Zhang // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2006. – Vol. 89, iss. 2. – P. 494–500.
156. Tokita, M. Trends in advanced SPS spark plasma sintering systems and technology / M. Tokita // *Journal of the Society of Powder Technology, Japan*. – 1993. – Vol. 30, iss. 11. – P. 790–804.
157. The absence of plasma in «spark plasma sintering» / D. M. Hulbert, A. Anders, D. V. Dudina, J. Andersson, D. Jiang, C. Unuvar, U. Anselmi-Tamburini, E. J. Lavernia, A. K. Mukherjee // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 104, iss. 3. – Art. 033305.
158. Oxide reduction effects in SPS processing of Cu atomized powder containing oxide inclusions / R. Collet, S. le Gallet, F. Bernard, F. Charlot, S. Lay, J. M. Chaix, // *Materials Chemistry and Physics*. – 2016. – Vol. 173. – P. 498–507.
159. Carbon uptake during Spark Plasma Sintering: investigation through the analysis of the carbide «footprint» in a Ni–W alloy / B. B. Bokhonov, A. V. Ukhina, D. V. Dudina, A. G. Anisimov, V. I. Mali, I. S. Batraev // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5, iss. 98. – P. 80228–80237.
160. Reactivity of materials towards carbon of graphite foil during Spark Plasma Sintering: A case study using Ni–W powders / D. V. Dudina, A. G. Anisimov, V. I. Mali, M. A. Esikov, I. S. Batraev, B. B. Bokhonov, A. V. Ukhina, O. O. Kuznechik, L. P. Pilinevich // *Materials Letters*. – 2016. – Vol. 168. – P. 62–67.

161. Болдин, М. С. Электроимпульсное плазменное спекание керамики на основе Al_2O_3 [Электронный ресурс] : электрон. метод. пособие / М. С. Болдин ; Нижегородский гос. ун-т им. Н. И. Лобачевского. – Нижний Новгород, 2011. – 47 с. – Режим доступа: <http://www.unn.ru/pages/e-library/methodmaterial/files/134.pdf>.
162. Dudina, D. V. Elimination of oxide films during Spark Plasma Sintering of metallic powders: A case study using partially oxidized nickel / D. V. Dudina, B. B. Bokhonov // *Advanced Powder Technology*. – 2017. – Vol. 28, iss. 2. – P. 641–647.
163. The influence of the formation of Fe_3C on graphitization in a carbon-rich iron-amorphous carbon mixture processed by Spark Plasma Sintering and annealing / D. V. Dudina, A. V. Ukhina, B. B. Bokhonov, M. A. Korchagin, N. V. Bulina, H. Kato // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43, iss. 15. – P. 11902–11906.
164. Consolidation of Cu-nDiamond Nanocomposites: Hot Extrusion vs Spark Plasma Sintering / D. Nunes, V. Livramento, J. B. Correia, K. Hanada, P. A. Carvalho, R. Mateus, N. Shohoji, H. Fernandes, C. Silva, E. Alves, E. Osawa // *Materials Science Forum*. – 2010. – Vol. 636-637. – P. 682–687.
165. Thermal Properties of Diamond-Particle-Dispersed Cu-Matrix Composites Fabricated by Spark Plasma Sintering (SPS) / K. Mizuuchi, Y. Agari, S. Yamada, Kanryu Inoue, M. Tanaka, M. Sugioka, T. Takeuchi, J.-I. Tani, M. Kawahara, J.-H. Lee, Y. Makino // *Materials Science Forum*. – 2010. – Vol. 638–642. – P. 2115–2120.
166. Alloy development for highly conductive thermal management materials using copper-diamond composites fabricated by field assisted sintering technology / A. Rape, X. Liu, A. Kulkarni, J. Singh // *Journal of Materials Science*. – 2013. – Vol. 48, iss. 3. – P. 1262–1267.
167. Effect of coating on the microstructure and thermal conductivities of diamond–Cu composites prepared by powder metallurgy / S. Ren, X. Shen, C. Guo, N. Liu, J. Zang, X. He, X. Qu // *Composites Science and Technology*. – 2011. – Vol. 71, iss. 13. – P. 1550–1555.
168. 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.
169. 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.
170. Multiwalled carbon nanotube forests grown on the surface of synthetic diamond crystals / B. B. Bokhonov, A. V. Ukhina, D. V. Dudina, H. Katsui, T. Goto, H. Kato // *Ceramics International*. – 2017. – Vol. 43, iss. 13. – P. 10606–10609.

171. 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. Сковородин, Б. Б. Бохонов // Неорганические материалы. – 2018. – Т. 54, № 5. – С. 446–453.
172. Pat. 4062660A US, Int Cl C04B41/88. Method of producing nickel coated diamond particles / M. G. Nicholas, P. M. Scott, B. I. Dewar. – № US05/685751 ; filing 16.04.1973 ; publ. 13.12.1977. – 3 p.
173. Surface melting in the heteroepitaxial nucleation of diamond on Ni / P. C. Yang, W. Liu, R. Schlessner, C. A. Wolden, R. F. Davis, J. T. Prater, Z. Sitar // Journal of Crystal Growth. – 1998. – Vol. 187, iss. 1. – P. 81–88.
174. Yang, P. C. Nucleation of oriented diamond films on nickel substrates / P. C. Yang, W. Zhu, J. T. Glass // Journal of Materials Research. – 1993. – Vol. 8, iss. 8. – P. 1773–1776.
175. Heteroepitaxy of nickel and copper on diamond / S. A. Evlashin, V. P. Martovitskii, R. A. Khmel'nitskii, A. S. Stepanov, N. V. Suetin, P. V. Pashchenko // Technical Physics Letters. – 2012. – Vol. 38, iss. 5. – P. 418–420.
176. Криворучко, О. П. Образование необычных жидкоподобных частиц Fe-C и динамика их поведения на поверхности аморфного углерода при 920–1170 К / О. П. Криворучко, В. И. Зайковский, К. И. Замираев // Доклады Академии наук. – 1993. – Т. 329, № 6. – С. 744–748.
177. Krivoruchko, O. P. A new phenomenon involving the formation of liquid mobile metal-carbon particles in the low-temperature catalytic graphitisation of amorphous carbon by metallic Fe, Co and Ni / O. P. Krivoruchko, V. I. Zaikovskii // Mendeleev Communications. – 1998. – Vol. 8, iss. 3. – P. 97–99.
178. Городецкий, А. Е. Кристаллизация аморфного углерода движущимися частицами никеля / А. Е. Городецкий, Э. И. Евко, А. П. Захаров // Физика твердого тела. – 1976. – Т. 18, № 5. – С. 619–621.
179. Bokhonov, B. The formation of graphite encapsulated metal nanoparticles during mechanical activation and annealing of soot with iron and nickel / B. Bokhonov, M. Korchagin // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – Vol. 333, iss. 1–2. – P. 308–320.
180. Nanostructured diamond decorated with pt particles: preparation and electrochemistry / I. Shpilevaya, W. Smirnov, S. Hirs, N. Yang, C. E. Nebel, J. S. Foord // RSC Advances. – 2014. – Vol. 4, iss. 2. – P. 531–537.
181. Artini, C. Diamond-metal interfaces in cutting tools: a review / C. Artini, M. L. Muolo, A. Passerone // Journal of Materials Science. – 2012. – Vol. 47, iss. 7. – P. 3252–3264.

182. Raman scattering in fullerenes and related carbon-based materials / M. S. Dresselhaus, M. A. Pimenta, P. C. Eklund, G. Dresselhaus // *Raman Scattering in Materials Science*. – P. 314–364. – (Springer Series in Materials Science ; vol. 42).
183. Pharmaceutical characterization of solid and dispersed carbon nanotubes as nanoexcipients / M. V. Ivanova, C. Lamprecht, M. J. Loureiro, J. T. Huzil, M. Foldvari // *International Journal of Nanomedicine*. – 2012. – Vol. 7. – P. 403–415.
184. Чесноков, В. В. Образование углеродных нанонитей при каталитическом разложении углеводородов на металлах подгруппы железа и их сплавов / В. В. Чесноков, Р. А. Буянов // *Успехи химии*. – 2000. – Т. 69, № 7. – С. 675–692.
185. Surface modification of synthetic diamond with tungsten / Arina Ukhina, Alexey Yusuf, Dina Dudina, Evgeniy Galashov and Boris Bokhonov // *IFOST Proseedings 2016 11th International Forum on Strategic Technology*, June 1-3, 2016, Novosibirsk, Russia, Article number 7884199, P. 95-98.
186. 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.
187. 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.
188. Onion-like carbon from ultra-disperse diamond / V. L. Kuznetsov, A. L. Chuvilin, Y. V. Butenko, I. Yu. Mal'kov, V. M. Titov // *Chemical Physics Letters*. – 1994. – Vol. 222, iss. 4. – P. 343–348.