

3. Jones, M. Experimental study of combustion characteristics of nanoscale metal and metal oxide additives in biofuel (ethanol) / M. Jones, C.H. Li, A. Afjeh, G.P. Peterson // *Nanoscale Research Letters*. – 2001. - Vol. 6. - № 246.

4. Functionalized graphene sheet colloids for enhanced fuel/propellant combustion / J.L. Sabourin, D.M. Dabbs, R.A. Yetter et al. // *ACS Nano*. – 2009. - Vol. 3. - № 12. - P. 3945–3954.

5. Krestinin, A.V. Formation of soot particles as a process involving chemical condensation of polyynes/ A.V. Krestinin // *Chemical Physics Reports*. - 1998. - Vol. 17. - № 8. - P. 1441-1461.

6. Образование наноуглеродных пленочных материалов в газоразрядной плазме / А.А.Золотухин, А.Н. Образцов, А.П. Волков, А.О. Устинов // *ЖЭТФ*. - 2003. - Т. 124. - № 6. - С. 1291-1297.

7. Лещевич, В.В. Импульсные установки для исследования процессов воспламенения и горения при повышенных давлениях / В.В. Лещевич, О.Г. Пенязьков // в кн. «Перспективные технологии», под ред. В.В. Клубовича. – Витебск: Изд-во УО «ВГТУ», 2011. - С. 482-501.

## ТЕРМОДИНАМИКА ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРНЫХ АЛМАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Витязь П.А.<sup>1</sup>, Хейфец М.Л.<sup>1</sup>, Сеньют В.Т.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Президиум НАН Беларуси, г. Минск, Беларусь, E-mail: vitiaz@presidium.bas-net.by

<sup>2</sup>ОИМ НАН Беларуси, Минск, Беларусь E-mail: vsenyut@tut.by

Граница области стабильности алмаза и графита впервые с достаточной точностью определена в работе [1] и затем уточнялась [2, 3] неоднократно в ряде других исследований. Однако в случае кристаллов графита и алмаза малых размеров, для которых вклад поверхностной энергии в термодинамический потенциал значителен, условия фазового равновесия графит–алмаз существенно отличаются от предсказанных общепринятой фазовой диаграммой состояния углерода. Есть предположения, подтвержденные расчетами [4], согласно которым при малых размерах наночастиц именно алмаз, а не графит является термодинамически стабильной формой углерода.

Граница области стабильности алмаза в этом случае должна описываться некоторой поверхностью в пространстве давления, температуры и размеров ( $r$ ,  $e$ ) кристаллитов [5]. Примером может служить поверхность фазового равновесия графит – алмаз, построенная с учетом экспериментальных данных в интервале температур  $T = 0-3000$  К для кристаллитов алмаза с “эксцентриситетом”  $e = 2,5$  (рис. 1).

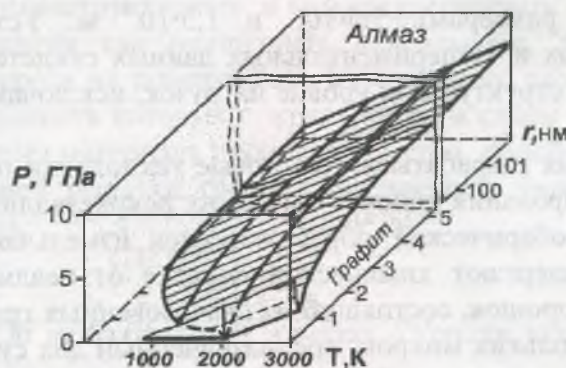


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма состояния графит–алмаз, учитывающая размер частиц [5].

“Эксцентриситет” кристаллитов

$$e = H/2r = n d/2r,$$

где  $H$  - высота алмазного цилиндра,  $d$  - расстояние между плоскостями типа (001),  $n$  - количество плоскостей типа (001), из которых состоит алмазный цилиндр.

Поскольку разность объемных химических потенциалов алмаза и графита  $\Delta\mu_0$  можно с достаточной точностью представить как линейную функцию температуры, а ее изменение с давлением  $P$  будет определяться практически только членом  $P\Delta V$ , то

$$\Delta\mu_0 = \alpha + \beta T - P\Delta V,$$

где  $\Delta V$  - разность атомных объемов графита и алмаза,  $\alpha$  и  $\beta$  - const. Если поверхностная энергия (для частиц с  $r \geq 100$  нм) мала, то диаграмма равновесия графит-алмаз не отличается от известной и в пространстве  $P, T, r$  ей соответствует плоскость

$$\alpha + \beta T - P\Delta V = 0.$$

Однако при уменьшении размеров кристаллитов ( $r \leq 10$  нм) поверхность фазового равновесия заметно отклоняется от плоскости в сторону малых давлений, а при  $r \cong 1$  нм алмаз стабилен и при отсутствии внешнего давления до  $T \leq 2\ 000$  К. При этом область размеров, в которой реально можно ожидать появления кристаллитов со структурой алмаза при  $P = 0$ , составляет  $r \cong 0,3-1,5$  нм.

Один из путей, обеспечивающих условия превращения графита в алмаз,- локальный нагрев кристаллитов, сформировавшихся на поверхности образца. Этот прогрев может осуществляться при осаждении ускоренных ионов углерода (метод ионно-лучевого осаждения), либо при бомбардировке поверхности растущей углеродной пленки ионами инертных газов [5].

У наноалмазов детонационного синтеза толщина слоя аморфного углерода, окружающего наноалмаз, составляет величину порядка межатомного расстояния [3]. В случае ударно-индуцированной коалесценции детонационных наноалмазов при слабом динамическом нагружении с амплитудой 10 ГПа происходит взаимодействие алмазных нанокластеров, обладающих возбужденными кристаллическими решетками. В результате могут образовываться ковалентные связи между внешними атомами кристаллических зерен соприкасающихся частиц. В силу малой длительности импульса давления, составляющей  $10^{-5}$  с, можно полагать, что рост частиц происходит в основном в метастабильных условиях для алмаза на фазовой диаграмме углерода (при «нулевом» давлении и при повышенных остаточных температурах). Выполненные оценки показывают, что за время остывания образца 100 с в системе образуются две подсистемы частиц со средними размерами  $1,5 \cdot 10^{-5}$  и  $1,5 \cdot 10^{-4}$  м. Установленное соответствие совокупности расчетных и экспериментальных данных свидетельствует в пользу модели роста алмазоподобных структур при уровне нагрузок, исключающих образование жидкой фазы.

В настоящее время разрабатываются новые технологии получения микропорошков алмаза путем компактирования наночастиц без их рекристаллизации в условиях высоких давлений. После термобарической обработки спек измельчают механически, а затем продукты размола подвергают химической очистке от неалмазных форм углерода. В результате получают порошок, состоящий из овализованных гранул с размером частиц от долей микрона до нескольких микрон, предназначенный для суперфинишной абразивной обработки различных материалов [3]. Особенность таких порошков - малая глубина нарушенного приповерхностного слоя обрабатываемых материалов.

По первому варианту, в условиях высоких давлений и температур спекают

наноалмазы, поверхность которых покрыта тонким слоем неалмазного углерода толщиной порядка 1 нм. Порошок алмаза и графит (неалмазный углерод), находящиеся в нанодисперсном состоянии, представляют собой метастабильную систему, характеризующуюся избыточной поверхностной энергией. Синтез алмазного наноструктурного материала в таком случае происходит путем, подобным каталитическому, с использованием сочетания механизмов роста кристаллов и поликристаллов за счет диффузии атомов углерода и диффузии микрогруппировок графита.

По второму варианту, после химической очистки, также спекают очищенные порошки наноалмазов в условиях высоких давлений и температур, но как в области стабильности алмаза, так и в области его метастабильности. Создание материала в этом случае идет путем более близким к прямому, сочетая трансформацию графитовой решетки в алмазную и диффузию микрогруппировок графита при синтезе поликристаллических алмазов.

В результате термобарической обработки шихты, в первом случае, в тонких поверхностных слоях на основе неалмазных форм углерода происходит их превращение в алмаз (алмазоподобный углерод), при этом исходные агрегаты из наноалмазов объединяются в более крупные частицы с сохранением структуры первичных частиц. В этом случае возможно образование алмазных частиц субмикронного и микронного диапазона [3]. Из анализа данных рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии установлено, что частицы обладают субструктурой, характерной для исходных алмазных нанопорошков (рис. 2).

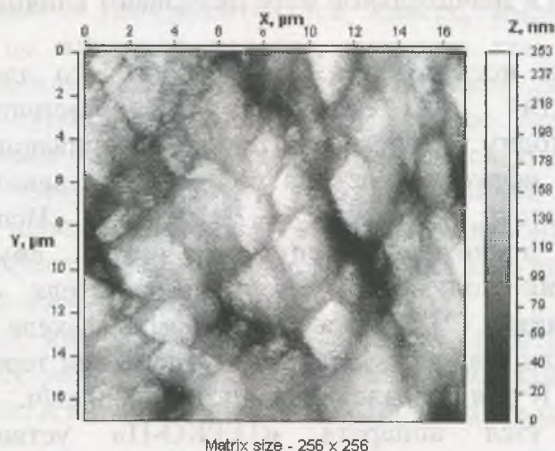


Рисунок 2 – Изображение микрочастиц, полученных спеканием наноалмазов.

Анализ диаграммы состояния графит-алмаз, учитывающий размер частиц, и путей получения ультрадисперсного алмаза при низких давлениях, изучение режимов синтеза алмазных материалов из наноструктурных и ультрадисперсных порошков позволили выявить особенности спекания как очищенных наноалмазов, так и наноалмазов с неалмазными формами углерода на поверхности. Установлено, что при спекании частиц нанопорошка алмаза, поверхность которых покрыта тонким слоем неалмазного углерода (толщиной около 1 нм), синтез материала происходит путем, подобным каталитическому, а не прямой трансформацией решетки графита в алмазную, характерной для прямых превращений графит – алмаз.

#### Список литературы

1. Лейпунский О.И. Об искусственных алмазах //Успехи химии. – 1939. - вып.8.– С.1519-1534.
2. Технологии конструкционных наноструктурных материалов и покрытий / П.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко, М.Л. Хейфец, С.А. Чижик, К.А. Солнцев, А.Г. Колмаков,

М.И. Алымов, С.М. Баринов / Под общ. ред. П.А. Витязя и К.А. Солнцева.– Минск: Белорусская наука, 2011. – 283 с.

3. Витязь П.А., Грицук В.Д., Сеньют В.Т. Синтез и применение сверхтвердых материалов. – Минск.: Белорусская наука, 2005. – 359 с.

4. Gamarnik M.Y. Energetical preference of diamond nanoparticles// Phys. Rev. B.- 1996. – V.54, № 3. – P. 2150-2156.

5. Чайковский Э.Ф., Розенберг Г.Х. Фазовая диаграмма углерода и возможность получения алмаза при низких давлениях // ДАН СССР. -1984. - т. 279, № 6. – С.1372-1375.

## МОДЕРНИЗАЦИЯ ТЕРМОРАСПЫЛИТЕЛЯ ДЛЯ ГАЗОПЛАМЕННОГО НАНЕСЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ

Белоцерковский М.А., Дюжев А.А.

*ГНУ «Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси», г. Минск,  
mbelotser@gmail.com*

Эффективность процесса нанесения полимерных покрытий газопламенными аппаратами зависит от ряда факторов, в том числе, от состава исходной горючей смеси, условий ее сжигания, теплофизических свойств напыляемого материала. Состав и условия сжигания горючей смеси определяют плотность теплового потока, воздействующего на распыляемые частицы, и в значительной мере оказывают влияние на свойства получаемых покрытий.

Ранее проведенные исследования [1] показали, что для эффективного процесса формирования покрытий из полимеров с различными теплофизическими характеристиками необходим термораспылитель, обеспечивающий управление процессом теплообмена в системе «факел – частица полимера» плавной и точной регулировкой плотности теплового потока в пределах  $(1-3) \cdot 10^6$  Вт/м<sup>2</sup>. Используя газодинамический эффект эжекции при прохождении спутного потока внутри кольцевого факела, разработана конструкция полимерного термораспылителя «ТЕРКО-П», отвечающая поставленным требованиям [2]. Изменение формы факела и его теплофизических характеристики позволило наносить покрытия порошками термопластов с температурой плавления от 360 до 650 К при производительности до 3,0 кг/ч.

Распылительный узел аппарата «ТЕРКО-П» устанавливался на корпусе термораспылителя УПТР-1-90, предназначенного для нанесения покрытий из металлических порошков [3]. Корпус термораспылителя был снабжен каналами для подвода горючего газа, кислорода и воздуха, курковым механизмом подачи порошка из бункера-питателя, встроенным в рукоятку механизмом перекрытия рабочих газов. Сложность конструкции термораспылителя обусловлена, прежде всего, возможностью его многоцелевого использования, обеспечиваемой наличием кислородных каналов. Вес термораспылителя без порошка составил около 1,6 кг.

Опыт изготовления и эксплуатации установки «ТЕРКО-П» выявил ряд существенных недостатков, для устранения которых требовалось принципиально изменить конструкцию корпуса. Прежде всего, необходимо было отказаться от многоцелевого характера использования аппарата, а разработать термораспылитель только для газопламенного напыления полимерных порошков. Это позволяет исключить необходимость выполнения кислородных каналов, поскольку для напыления полимеров используется пропан и воздух. Кроме того, необходимо было упростить механизм перекрытия подачи порошка и предусмотреть возможность использования стационарного порошкового питателя.