

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

Ерёмин Сергей Александрович

Аддитивное формирование изделий из алмазных порошков методом СВЧ
плазмохимического осаждения из газовой фазы

05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Автореферат диссертации
на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:
кандидат технических наук, доцент
Аникин В.Н.

Москва – 2021

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

На сегодняшний день одним из бурно развивающихся направлений в материаловедении являются аддитивные технологии. Аддитивные технологии позволяют за короткое время создать прототип, тем самым ускоряя процессы внедрения новой продукции в производственные циклы. Спектр материалов, используемых в 3D печати широк, применяют пластмассы, керамику, металлы и их сплавы. Несмотря на широкий спектр используемых материалов и технологий аддитивного формирования, сегодня отсутствует технология аддитивного формирования алмазных изделий. Здесь не применимы традиционные подходы аддитивного формирования, нельзя сплавить алмазный порошок лазерным лучом, ввиду того, что он представляет собой метастабильное состояние и при нагреве перейдет в стабильную фазу графита. Поэтому требуется разработка нового подхода к аддитивному формированию изделий из метастабильных фаз. Одной из таких идей является идея аддитивного формирования, предложенная в патенте аэрокосмической компании Lockheed Martin, суть которой заключается в нагреве лазерным излучением полимерного порошка полигидридокарбина, который при нагреве переходит в алмаз. Сегодня порошок полигидридокарбина получают лишь в небольших количествах, которых недостаточно для работы на 3D принтере, в дополнение, до сих пор не подтверждена работоспособность предлагаемой идеи. Таким образом, на сегодняшний день, отсутствует технология аддитивного формирования алмазных изделий, поэтому разработка данной технологии является актуальным и перспективным направлением.

При нагревании алмазных порошков лазерным лучом вместо процесса сплавления слоёв алмазного порошка идет процесс графитизации, тем самым получить алмазное изделие при таком подходе невозможно. Для получения поликристаллических алмазных пленок используют метод химического осаждения из газовой фазы с активацией газовой фазы СВЧ плазменным разрядом, при этом рост алмазной пленки проводят с использованием затравочных кристаллов (алмазных порошков). На поверхности порошков образуется алмазная пленка, которая скрепляет их в единую конструкцию. Используя установку для осаждения алмаза из газовой фазы и чередуя процессы нанесения слоёв алмазного порошка и осаждения алмаза из газовой фазы, проводили исследования возможности аддитивного формирования алмазных изделий.

Создание изделий сложной формы из алмаза расширяет области применения алмазной продукции. Предлагаемая в работе технология позволит получать изделия, имеющие сложные геометрические параметры и заданные свойства, регулируемые методом химического осаждения из газовой фазы. Например, данная технология позволит получать радиационно-стойкие алмазные корпуса для защиты электронных компонентов, находящихся на космических аппаратах. При масштабировании данной технологии возможным будет создавать сверхпрочные, но гибкие алмазные скафандры для исследований дальнего космоса человеком.

Работа выполнена в рамках следующих грантов:

- грант Фонда содействия инновациям по программе УМНИК «Разработка режима аддитивного формирования изделий из алмазных порошков методом химического осаждения из газовой фазы для горнорудной промышленности и пассивных электронных компонентов» №12697ГУ/2017 от «24» апреля 2018 г;

- грант президента РФ на финансовое обеспечение Научной школы НШ-2513.2020.8 «Горение многокомпонентных энергетических систем природного и техногенного происхождения»;

- грант Российского научного фонда (РНФ) в рамках выполнения обязательств по Проекту № 19-79-30025.

Цель и задачи работы

Целью работы являлось установление возможности аддитивного формирования изделий из алмазных порошков осаждением из газовой фазы, на основе исследования теоретических и практических закономерностей послойного формирования алмазных изделий с использованием газовой фазы.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- анализ литературных источников и актуальности проведения работы. Выбор направления проведения исследований;
- расчет эффективной глубины осаждения алмаза из газовой фазы, при различных температурах, концентрациях метана и для различных фракций алмазного порошка;
- установление количества слоев алмазного порошка, которые можно скрепить между собой, алмазом, осаждаемым из газовой фазы, за один технологический цикл;
- исследование возможных способов интенсификации процесса насыщения слоёв алмазного порошка (исследование влияние газодинамики, теплоотвода);
- исследование химического осаждения алмаза из газовой фазы в присутствии кислорода, от материала поддерживающих конструкций, роль которых выполняют сфероидизированные оксидные порошки;
- оценка распределения концентрации атомарного водорода в СВЧ плазменном разряде, с целью установления условий образования различных модификаций углерода из газовой фазы;
- исследование возможности шлифовки поверхности алмазных заготовок в установке для роста алмаза из газовой фазы;
- аддитивное формирование экспериментальных образцов из алмазных порошков, осаждением алмаза из газовой фазы исследование их свойств и разработка технической документации этого процесса.

Научная новизна

1 Предложен механизм роста аллотропных модификаций углерода из газовой фазы, заключающийся в необходимости непрерывного прямого контакта передаваемой СВЧ энергии веществам, участвующим в реакции образования алмаза. При частичном же экранировании слоем алмазного порошка потока СВЧ энергии, мощность его падает, что и приводит к формированию промежуточных аллотропных модификаций углерода на поверхности и внутри насыпки алмазного порошка (пластинчатый алмаз, гибридная углеродная структура, нанокристаллический графит, алмаз со столбчатой структурой, углеродные нити);

2 Показано существование переходных реакционных зон в плазменном разряде, обусловленных разной концентрацией атомарного водорода и метильных радикалов, образующихся в зависимости от градиента распределяемой СВЧ энергии в плазменном разряде, что и определяет переход от одной аллотропной модификации углерода к другой;

3 Показано, что контакт алмазных порошков с порошками оксида алюминия, оксида кремния, оксида циркония, не препятствует росту алмаза из газовой фазы, что позволит использовать их в качестве материала поддерживающих конструкций при аддитивном формировании изделий из алмазных порошков.

Практическая значимость

1 Разработана техническая документация на созданный технологический процесс аддитивного формирования изделий из алмазных порошков методом химического осаждения из газовой фазы (Технологическая инструкция «На получение аддитивно сформированных алмазных пластин», ТУ26.11.22.190-001-279560342021 «Аддитивно сформированная поликристаллическая алмазная пластина»);

2 Разработана технологическая схема поддержания растущей алмазной конструкции сложной формы с использованием сфероидизированных оксидных порошков, не препятствующих росту алмаза из газовой фазы. Проведены исследования по сфероидизации модельного и оксидных порошков (оксида кремния, оксида алюминия). Здесь же предусмотрена термохимическая шлифовка для придания поверхности алмазного изделия заданной шероховатости;

3 Аддитивным формированием с использованием газовой фазы из композитов алмаз-алмаз изготовлен алмазный варистор. Алмазный варистор прошел испытания в организации ООО «ТВИНН». По результатам исследования вольтамперной характеристики изделие может быть рекомендовано к практическому применению в качестве пассивного электронного компонента.

Основные положения, выносимые на защиту

1 Выявленную роль экранирования СВЧ разряда поверхностным слоем алмазного порошка, вызывающую резкое снижение глубины осаждения алмаза, обусловленное резким падением концентрации атомарного водорода;

2 Установленные закономерности влияния условий химического осаждения алмаза из газовой фазы на аддитивное формирование изделий из алмазных порошков;

3 Выявленную роль расстояния от реакционной поверхности осаждения до центра СВЧ плазменного разряда при его фиксированной мощности на тип образующейся аллотропной модификации углерода при осаждении из газовой фазы;

4 Выявленные особенности создания щелевых зон за счет размера алмазного порошка, в которых идет образование композиций аллотропных модификаций углерода, на примере получения гибридной углеродной структуры голубого цвета являющейся смесью sp^2 (нанокристаллический графит) sp^3 (наноалмаз) sp^2 (транс-полиацетилен)-гибридизаций;

5 Предложенный способ применения сфероидизированных оксидных порошков в качестве поддерживающих конструкций, не препятствующих росту алмаза из газовой фазы;

6 Предложенный способ получения объемного алмазного электронного компонента (варистора), полученного методом послойного формирования с использованием газовой фазы и результаты его испытаний.

Личный вклад автора

В диссертации представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований, выполненных непосредственно автором диссертации на кафедре Функциональных наносистем и высокотемпературных материалов НИТУ МИСиС. Личный вклад автора в представленную работу состоит в формулировании целей и задач исследования; разработке модели, позволяющей установить зависимость расстояния насыпки алмазного порошка от плазменного разряда и типа образующейся аллотропной модификации углерода; подготовке и проведении экспериментов, исследований

структуры и составов образцов и интерпретации полученных результатов; формулировании выводов по работе.

Апробация работы

Основные положения диссертации были представлены и обсуждались в шести научно-практических конференциях в том числе: 1) IV Всероссийский конкурс научных докладов студентов «Функциональные материалы: разработка, исследование, применение» (23 – 24 мая 2017, ТПУ, г.Томск-Тамбов); 2) Четвёртый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (27 – 30 ноября 2018, Президиум РАН, г. Москва); 3) Пятый междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» (30 октября – 1 ноября 2019, Президиум РАН, г. Москва); 4) Всероссийская школа-конференция с международным участием «Аддитивные технологии в цифровом производстве. Металлы, сплавы, композиты» (2 – 4 октября 2019, НИТУ МИСиС г.Москва); 5) XXV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (9 – 13 апреля 2018, МГУ им.Ломоносова, г.Москва); 6) XXVI Международная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (8 – 12 апреля 2019, МГУ им.Ломоносова, г.Москва).

Публикации по теме диссертации

По материалам диссертации имеются 14 публикаций, в том числе 6 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК и индексируемых в Scopus, 6 тезисов докладов в сборниках трудов конференций, 2 патента.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов диссертационной работы основана на использовании современного прецизионного оборудования, аттестованных методиках исследования, взаимодополняющих методов анализа и статистической обработки результатов исследований.

Структура и объем диссертации

Диссертация содержит введение, 7 глав, выводы, список публикаций по теме диссертации, список использованных источников и приложения. Работа изложена на 176 страницах машинописного текста, содержит 16 таблиц, 189 рисунков, 21 формул. Список использованных источников включает 93 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** приведена общая характеристика работы, дано обоснование актуальности выбранной темы, диссертации, сформулированы цель и задачи исследований, изложены основные положения, выносимые на защиту.

В **первой главе** представлен обзор основных методов получения синтетических алмазов. Показаны основные типы конструкций установок, применяемых для газофазного синтеза, обоснован выбор конструкции ASTeX. Кратко приводятся основные методы 3D-печати известные на сегодняшний день.

На сегодняшний день существуют отдельные подходы, позволяющие формировать объёмные алмазные изделия, хоть и ограниченных форм. Например, для получения кантеливеров, применяемых в атомно-силовой микроскопии и имеющих форму пирамиды, используют метод реплик. В заранее подготовленном углублении в кремнии (форма пирамида) проводят процесс осаждения алмаза из газовой фазы, после чего растворяют кремний и остается алмазный образец, имеющий форму пирамиды. Главными недостатками этого подхода является сложность процесса подготовки кремниевой реплики, а также невозможность получения изделий сложной формы. Более близким решением на пути создания технологии аддитивного формирования алмазных изделий, является идея, предложенная аэрокосмической компанией Lockheed Martin, заключающаяся в нагреве порошка полигидридокарбина, который переходит в алмаз, о чем было в описании актуальности работы. На сегодняшний день отсутствует технология, которая бы позволяла получать алмазные изделия с различной сложности формы и размеров. Также, в целом, нет подхода к аддитивному формированию, где была бы использована газовая фаза для скрепления порошков между собой. На основании аналитического обзора поставлена задача создания технологии аддитивного формирования изделий из порошков с использованием газовой фазы, в частности, формирование сложных изделий из алмазных порошков, насыщенных алмазом из газовой фазы.

Во **второй главе** приведены описания методик, материалов и оборудования, используемых в работе.

Для проведения экспериментов по осаждению алмаза из газовой фазы использовали СВЧ-плазмохимическую установку ASTeX 6550. В работе использовали алмазные синтетические порошки (марки АСМ) размером от 1-400 мкм. В качестве плазмообразующего газа использовали смесь метана (концентрация 5 об. %) и водорода, чистота водорода 99,9999 %, чистота метана 99,995 %.

Проводили модернизацию установки для подачи плазмообразующего газа сверху на подложку, а также для прокачки газа через алмазный порошок.

Определение глубины проникновения роста алмаза из газовой фазы в насыпку алмазного порошка определяли с использованием СЭМ (ZEISS EVO MA 10) и Рамановского микроскопа (Raman Microscope DXR). Исследование фазового состава и характеристик структуры покрытий проводили на установке Дифрей 401 на Cr-K α излучении.

Для измерения температуропроводности и теплопроводности образцов, проводили лазерную резку с использованием лазера на парах меди (ЛПМ-Каравелла-1) и волоконного лазера (SharpMark Fiber Pro). Измерение температуропроводности проводили методом лазерной вспышки (NETZSCH LFA 457 MicroFlash), а теплопроводность измеряли контактным методом (Теплофон КИТ-02Ц), основанном на преобразовании уравнения Фурье.

Определение плотности экспериментальных образцов проводили методом гидростатического взвешивания, пористость образцов определяли по перечным срезам методом секущих.

Измерение вольтамперной характеристики экспериментального алмазного образца проводили с использованием стенда для измерения вольтамперной характеристики.

В **третьей главе** представлена идея аддитивного формирования с использованием газовой фазы. Идея аддитивного формирования алмазных изделий из порошков, заключается в нанесении слоев алмазного порошка и процессах роста алмаза из газовой фазы на их поверхности.

В результате химического осаждения из газовой фазы, алмазные порошки насыщаются алмазом, осаждаемым из газовой фазы, и представляют собой единую поликристаллическую структуру.

На рисунке 1 представлена схема структуры готового изделия, полученного методом аддитивного формирования с использованием химического осаждения алмаза из газовой фазы.

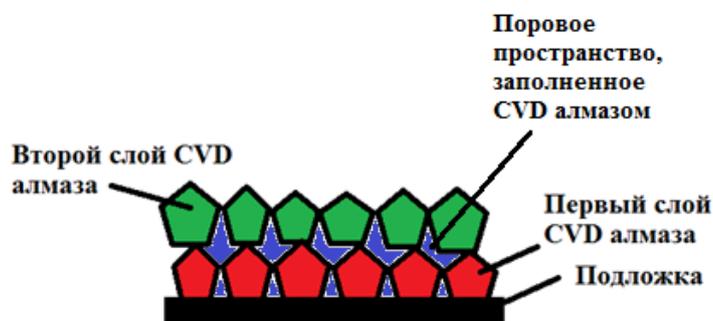
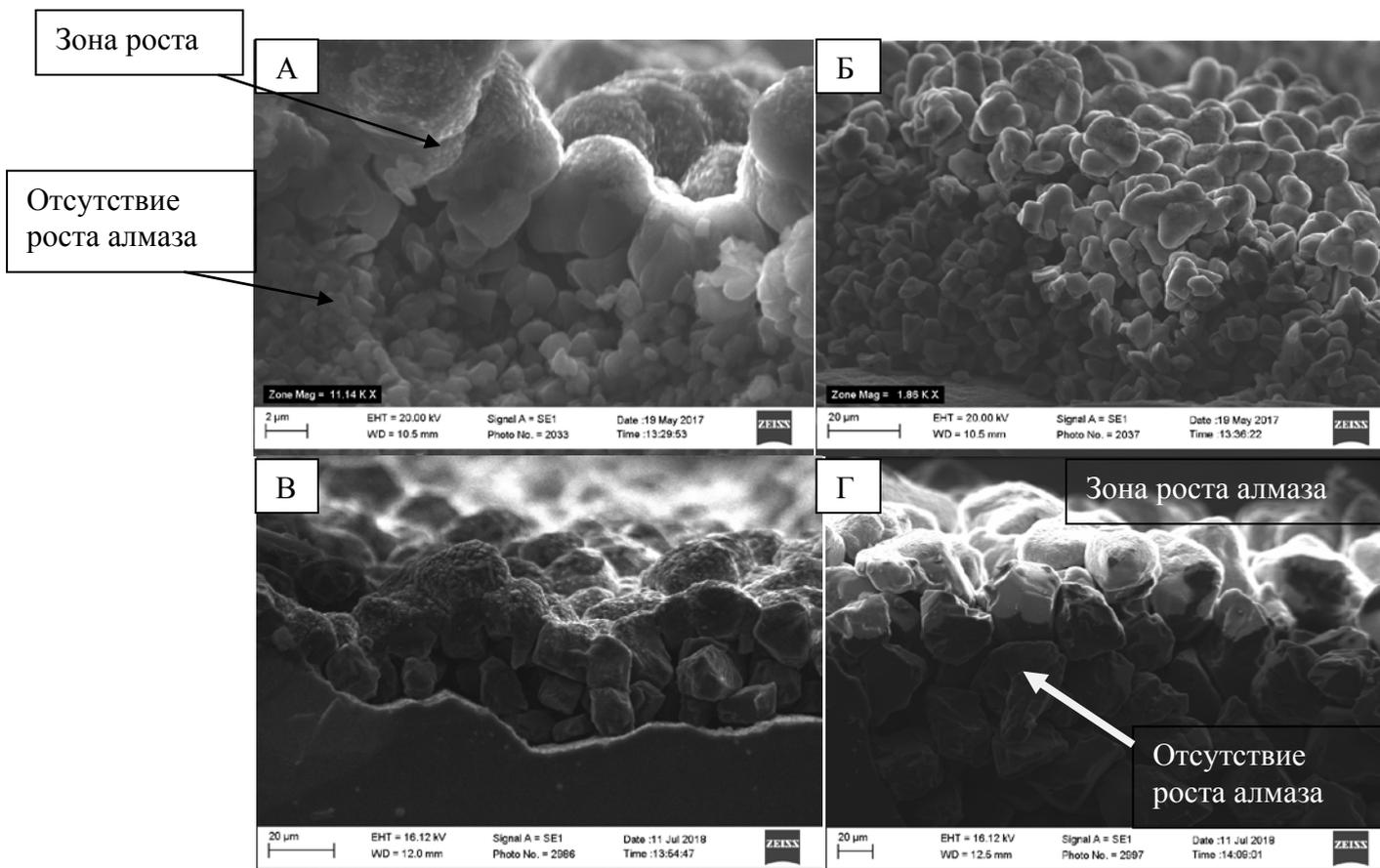


Рисунок 1 – Схема структуры аддитивно сформированного алмазного изделия

Технологически важной величиной при аддитивном формировании из алмазных порошков с использованием газовой фазы является количество слоёв, участвующих в процессе насыщения алмазом из газовой фазы. Согласно теории Зельдовича Я.Б. о реакции на пористом или порошкообразном материале проводили расчет эффективной глубины проникновения роста алмаза из газовой фазы для разных фракций алмазного порошка. По результатам расчетов, эффективная глубина проникновения реакции составляет в среднем сантиметр, что подтверждает практическую возможность аддитивного формирования сложных алмазных изделий с использованием газовой фазы.

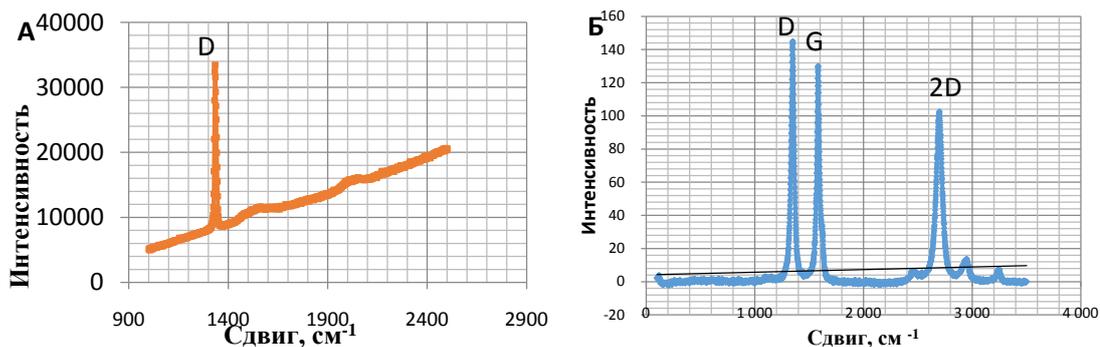
В **четвертой** главе приведены результаты экспериментов по определению глубины проникновения алмаза из газовой фазы при разных концентрациях метана. На рисунке 2 представлены поперечные изломы экспериментальных образцов, полученных при концентрации метана 5 об.% и 7 об.%, мощности СВЧ генератора 5 кВт и времени эксперимента 2 часа.



А – Размер порошка 0/1 мкм; Б – Размер порошка 5/7 мкм;
 В – Размер порошка 7/10 мкм; Г – Размер порошка 40/28 мкм;
 Рисунок 2 – Поперечные изломы экспериментальных образцов осаждение проводили при разных концентрах метана 5 об.% и 7 об.%

После процесса роста алмаза из газовой фазы первый слой алмазного порошка укрупнился и имеет сферичную форму (рисунок 2А), что свидетельствует о активном процессе роста в первом слое алмазного порошка. Внутри алмазный порошок практически сохранил размеры близкие к исходным. Для случаев на рисунке 2 Б,В,Г ситуация аналогичная, что указывает на то, что изменение концентрации метана как и размера алмазного порошка не влияет на глубину проникновения роста алмаза из газовой фазы. Дополнительным свидетельством активного роста в первом слое алмазного порошка является контраст, вызванный различной степенью зарядки поверхности, диэлектрическая поверхность видится как более светлая.

На рисунке 3 представлены результаты спектроскопии комбинационного рассеяния первого слоя и третьего слоя. Спектр, полученный с первого слоя алмазного порошка, полностью соответствует алмазу, на нижележащих слоях идет образование смеси открытых и закрытых углеродных нанотрубок.

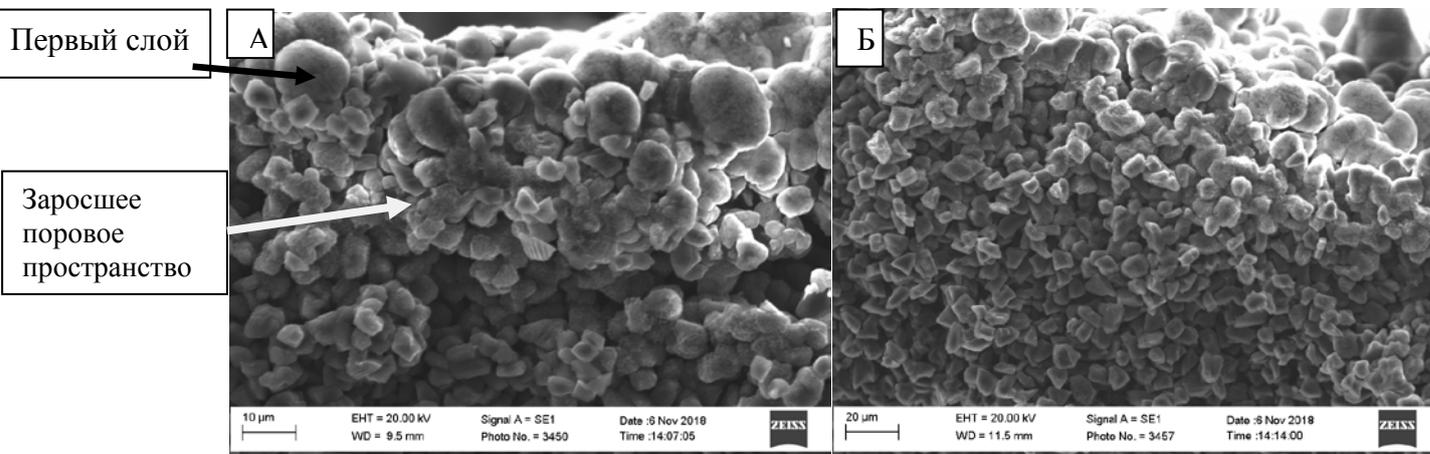


А – Спектр, снятый с первого слоя алмазного порошка; Б – Спектр, снятый с нижележащего слоя алмазного порошка

Рисунок 3 – Спектры комбинационного рассеяния

Согласно спектрам комбинационного рассеяния на поверхности первого слоя идет рост алмаза, о чем свидетельствует наличие единственного пика D (1332 см^{-1}), на поверхности третьего слоя алмазного порошка идет рост смеси открытых и закрытых углеродных нанотрубок, о чем говорит наличие пиков D (1332 см^{-1}), G (1580 см^{-1}), 2D (2690 см^{-1}) и их соотношение.

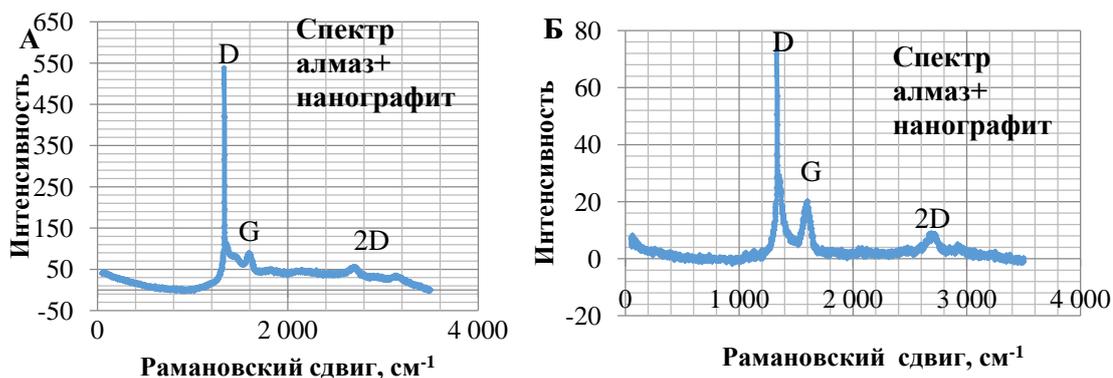
Для увеличения количества реагирующих слоев проводили эксперимент с прокачкой смеси газов через слои алмазного порошка, для этого был изготовлен специальный держатель, который позволяет осуществлять прокачку плазмообразующего газа через насыпки алмазных порошков. На рисунке 4 представлены поперечные изломы образцов полученных при прокачке плазмообразующего газа через насыпки алмазных порошков.



А – Размер порошка 5/7 мкм; Б – Размер порошка 7/10 мкм;

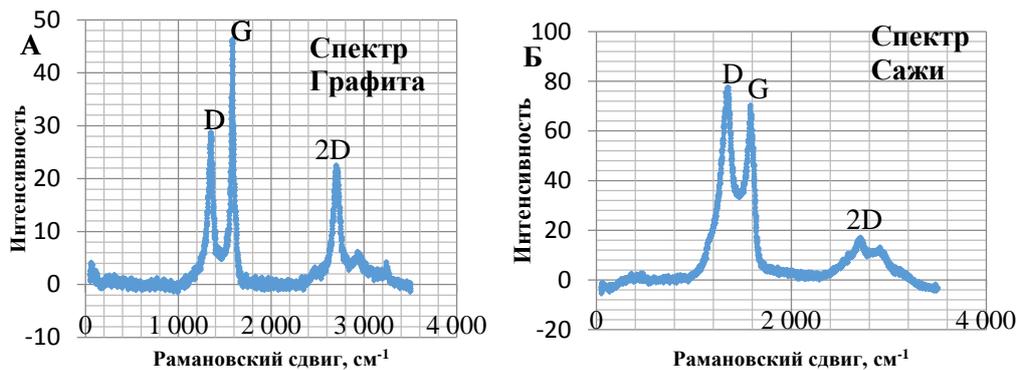
Рисунок 4 – Внешний вид поперечных изломов экспериментальных образцов

В первом слое алмазного порошка идет активный рост, частицы на рисунке 5А увеличились примерно вдвое по сравнению с первоначальным размером, при этом в глубинных слоях так же наблюдается рост, видно, что внутренние слои практически заросли и отсутствуют поры. Были получены спектры комбинационного рассеяния с поперечных изломов экспериментальных образцов, результаты представлены на рисунке 5.



А – Размер порошка 5/7 мкм; Б – Размер порошка 7/10 мкм;
Рисунки 5 – Спектры комбинационного рассеяния первого слоя алмазного порошка

Согласно спектрам комбинационного рассеяния, наличие интенсивной линии D указывает на то, что из газовой фазы на поверхности первого слоя идет рост алмаза. Но наличие пиков G (1570 см^{-1}) и 2D (2630 см^{-1}) указывает на наличие нанокристаллического графита, который растет параллельно с алмазом из газовой фазы. На рисунке б показаны спектры второго слоя алмазного порошка.



А – Размер порошка 5/7 мкм; Б – Размер порошка 7/10 мкм
Рисунки 6 – Спектры комбинационного рассеяния второго слоя алмазного порошка

Со второго слоя алмазного порошка для всех фракций наблюдается смещение реакции алмазообразования в сторону роста графита (рисунок 6А) и сажи (рисунок 6Б).

Принудительная прокачка газа через слои алмазного порошка не позволила увеличить число слоев алмазного порошка, участвующих в процессе осаждения алмаза из газовой фазы. Концентрация метана, а также наличие принудительной прокачки газа, как и температура не влияет на глубину насыщения алмазом из газовой фазы. Независимо от размера порошка насыщение алмаза из газовой фазы происходит не более одного, в лучшем случае, двух слоёв. Отсутствие роста алмаза из газовой фазы в насыпке алмазного порошка вызвано отсутствием активации газовой фазы, СВЧ энергией в поровом пространстве.

Еще одним фактором, влияющим на процесс осаждения алмаза в насыпку порошка, является ее теплопроводность. Если рассматривать насыпку алмазного порошка, то ее теплопроводность значительно ниже теплопроводности растущей поликристаллической алмазной пленки, так как отсутствует плотный контакт между частицами, а площадь контакта определяется удельной поверхностью порошка. На рисунке 7 представлена схема, демонстрирующая участие образцов в синтезе алмаза из газовой фазы.

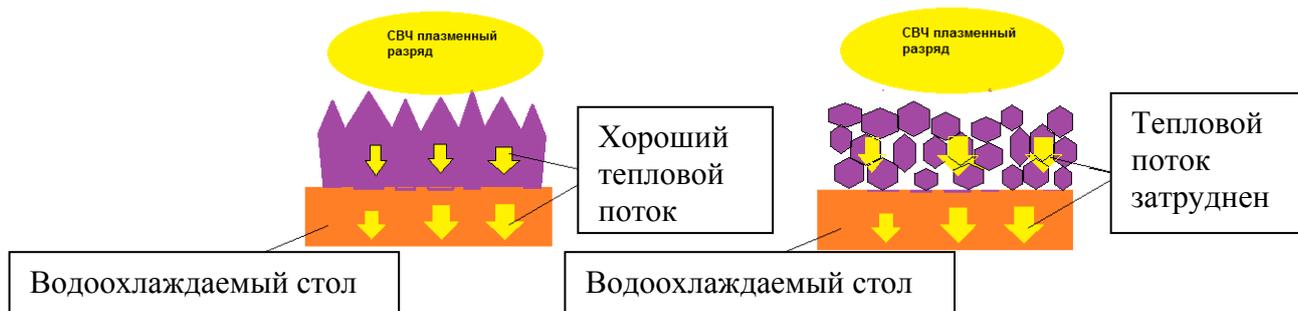


Рисунок 7 – Теплопроводность во время осаждения алмаз из газовой фазы

При насыщении алмазом из газовой фазы насыпки алмазного порошка в конечном продукте может идти образование графита. Как видно из схемы на рисунке 7, это может быть вызвано низкой теплопроводностью насыпки алмазного порошка, теплообмен с водоохлаждаемым столом затруднен, что ведет к перегреву алмазного порошка и началу процесса графитизации. Отсутствие активации газовой фазы СВЧ энергией в поровом пространстве приводит к росту различных графитоподобных аллотропных модификаций углерода в насыпке алмазного порошка. Граничные процессы взаимодействия газовой фазы алмазным порошком представлены на рисунке 8.

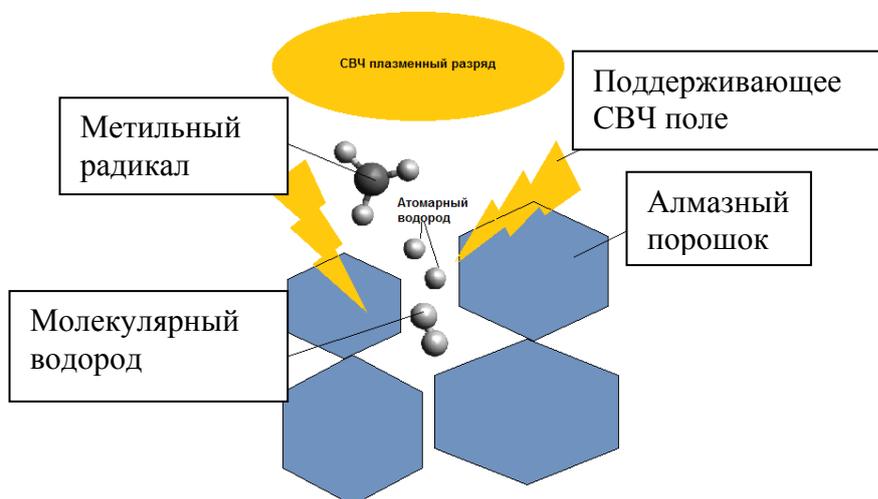


Рисунок 8 – Схема осаждения алмаза из газовой фазы на алмазном порошке

На границе плазменного разряда и алмазного порошка есть диффузионный слой, через который идет диффузия активных продуктов реакции к поверхности алмазного порошка. Атомарный водород активно разрывает двойную связь, в результате чего постоянно поддерживается рост алмаза из газовой фазы. Прямой контакт поверхности роста с СВЧ разрядом поддерживает рост алмаза из газовой фазы. СВЧ энергия экранируется слоем алмазного порошка и ослабевает, в этой связи внутри порошка нет энергии для поддержания водорода в атомарном состоянии. Скорость прокачки газа через порошок не позволяет донести атомарный водород до глубинных слоёв, так как он рекомбинирует практически мгновенно, как только ослабевает воздействие СВЧ поля. Наличие прокачки газа через порошок позволяет доставить компоненты реакции внутрь насыпки порошка в большем количестве, чем диффузионно, что позволяет создавать алмаз-углеродные композиционные материалы (алмаз-графит, алмаз-сажа).

Количество слоёв алмазного порошка, которое можно насыщать алмазом из газовой фазы нельзя увеличить, изменяя размер алмазного порошка или газодинамику, для этого необходимо активировать газовую фазу в поровом пространстве алмазного порошка, что нельзя технически реализовать. Таким образом, для аддитивного

формирования изделий из алмазных порошков следует наносить монослои алмазного порошка и насыщать их из газовой фазы.

В **пятой** главе проведен модельный эксперимент, в котором вносили вольфрамовую нить в СВЧ плазменный разряд с целью установления зоны роста алмаза из газовой фазы.

Вольфрамовая проволока диаметром 15 мкм была засеяна наноалмазным порошком и размещена в высокоэнергетической зоне в плазменном разряде согласно схеме, показанной на рисунке 9.

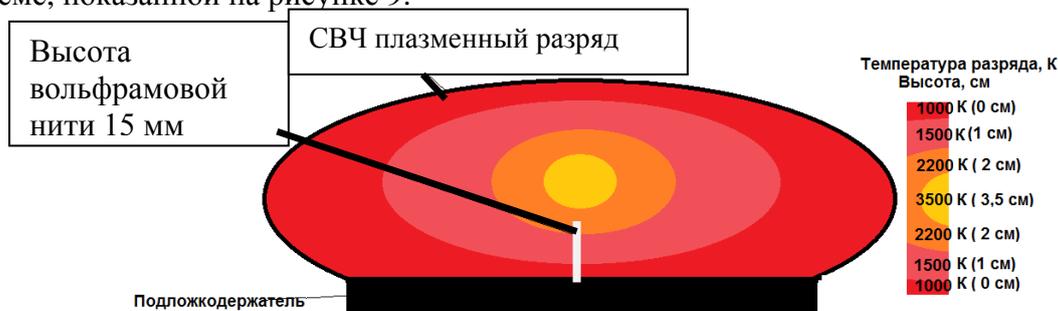
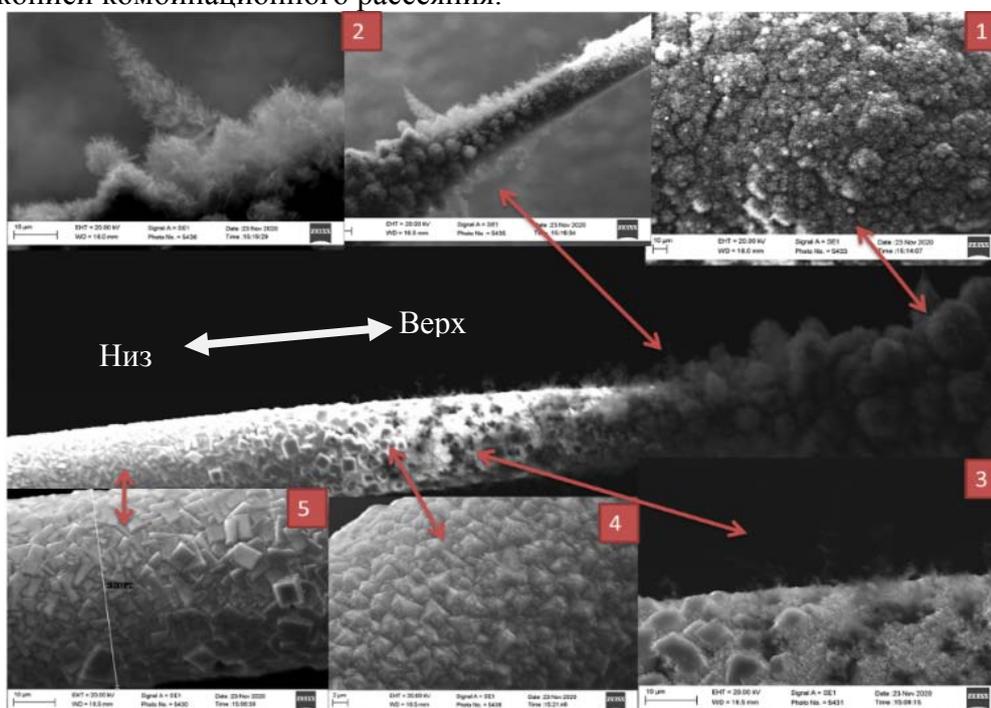


Рисунок 9 – Схема проведения эксперимента в высокоэнергетической зоне

Вольфрамовая проволока толщиной 15 мкм была выбрана ввиду высокой температуры плавления, а её малая толщина не вызывает искажений в СВЧ поле. Эксперимент проводили при мощности СВЧ генератора 5 кВт, при концентрации метана 5 об.% в течение 3-х часов. На рисунке 10 представлена вольфрамовая нить после эксперимента, типы образовавшихся аллотропных модификаций определяли спектроскопией комбинационного рассеяния.



1 – Нанокристаллический графит, 2 – Мультиграфен, 3 – Графен и пластинчатый алмаз, 4 – Пластинчатый поликристаллический алмаз, 5 – Поликристаллический алмаз

Рисунок 10 – Внешний вид переходной зоны, полученной в газовой фазе

При переходе от центра плазменного разряда к периферии из-за градиента температуры изменяется концентрация атомарного водорода и концентрации метильных

радикалов. При этом в углеводородных радикалах с общей формулой C_mH_n в зависимости от расстояния от центра плазменного разряда меняется соотношение C/H. Таким образом, вдоль вольфрамовой нити идут последовательные процессы взаимодействия между атомарным водородом и различными углеводородными радикалами. Согласно рисунку 11 на вольфрамовой нити наблюдали переход от роста нанокристаллического графита (sp^2 -гибридизация) к поликристаллическому алмазу (sp^3 -гибридизация). Переход происходит постепенно, через образование мультиграфена к гибридной структуре, состоящей из пластинчатого алмаза и графена (смесь sp^2 и sp^3 -гибридизаций). Образование гибридных углеродных структур указывает на существование переходных реакционных зон. Переходные реакционные зоны проявляются по высоте плазменного разряда.

Другой возможностью создания этих переходных зон является использование крупных алмазных порошков. За счет крупности алмазных порошков, возможно, менять соотношение теневых и полутеневых зон, где контакт с подводимой СВЧ энергией не полный, в результате чего появляются различные концентрации атомарного водорода и метильных радикалов.

Например, в процессе осаждения алмаза из газовой фазы, в условиях прокатки газовой смеси через алмазный порошок размером 315-400 мкм, была обнаружена структура диаметром 18-32 мкм, внешний вид которой представлен на рисунке 11.

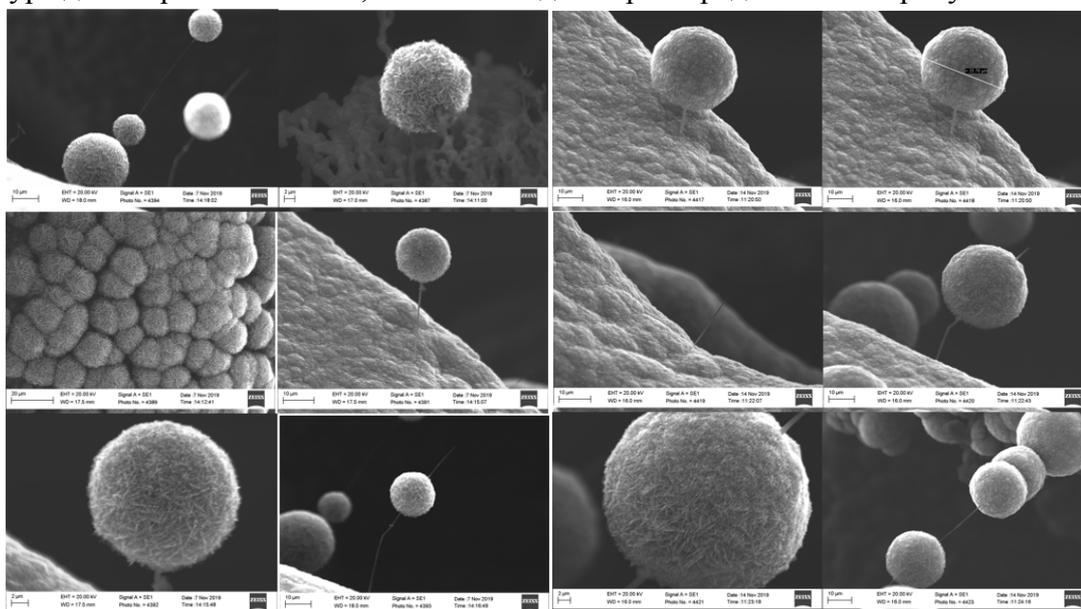


Рисунок 11 – Внешний вид переходной углеродной структуры

Для установления природы шарика, а также нити была проведена спектроскопия комбинационного рассеяния, результат представлен на рисунке 12.

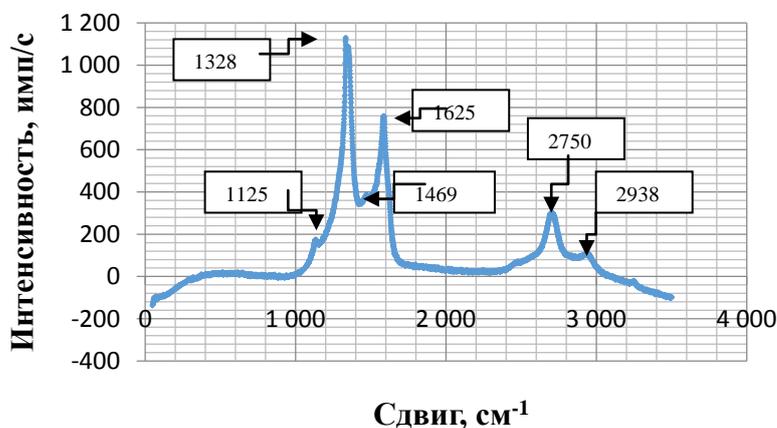


Рисунок 12 – Спектр комбинационного рассеяния шарика

Анализ спектра позволил установить, что пики на величине сдвига 1328 см^{-1} , 1625 см^{-1} , 2750 см^{-1} , 2938 см^{-1} соответствуют нанокристаллическому графиту. Линии 1125 см^{-1} и 1469 см^{-1} соответствуют наличию транс-полиацетиленовых цепочек, которые являются индикатором наличия алмазных наночастиц, эти цепочки расположены по границам зерен нанокристаллических частиц, при этом размер наночастиц алмаза менее 2 нм. Таким образом, шарик представляет собой гибридную углеродную структуру, состоящую из нанокристаллического графита и нанокристаллического алмаза, связанного транс-полиацетиленовыми цепочками. Транс-полиацетиленовые цепочки располагаются по границам нанокристаллических зерен. Нанокристаллическим графитом стоит считать графит, толщина которого более 50 графеновых слоев. В этой связи при моделировании гибридной углеродной структуры, решетка нанокристаллического графита будет рассматриваться как решетка графита. На основании данных построена пространственная атомная модель гибридной углеродной структуры, представленная на рисунке 13.

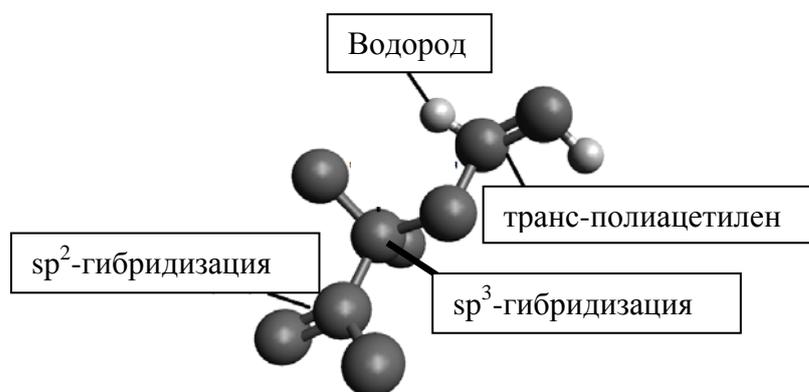


Рисунок 13 – Элементы, составляющие гибридную углеродную структуру

Из схемы видно, что гибридная углеродная структура представляет собой чередование sp^2 - sp^3 - sp^2 -гибридизаций (нанокристаллический графит – нанокристаллический алмаз – транс-полиацетилен). Известно, что транс-полиацетиленовые цепочки соединяют границы зерен нанокристаллического алмаза, ввиду чего внешний вид гибридной структуры преобразуется согласно рисунку 14.



Рисунок 14 – Соединение комплексов sp^2 - sp^3 с транс-полиацетиленовыми цепочками

Возможно, правильнее называть данную структуру углерод-углеводородной, так как транс-полиацетиленовые цепочки состоят из углерода и водорода. Транс-полиацетиленовые цепочки объединяют комплекс, состоящий из sp^2 - sp^3 - sp^2 -гибридизаций, в комплекс из чередований sp^2 - sp^3 - sp^2 - sp^3 - sp^2 (нанокристаллический графит – нанокристаллический алмаз – транс-полиацетилен – нанокристаллический алмаз – нанокристаллический графит).

Авторами R.B. Heimann, S.E. Evsyukov, Y. Koga дана классификация гибридных углеродных структур, представленная в виде диаграммы на рисунке 15.

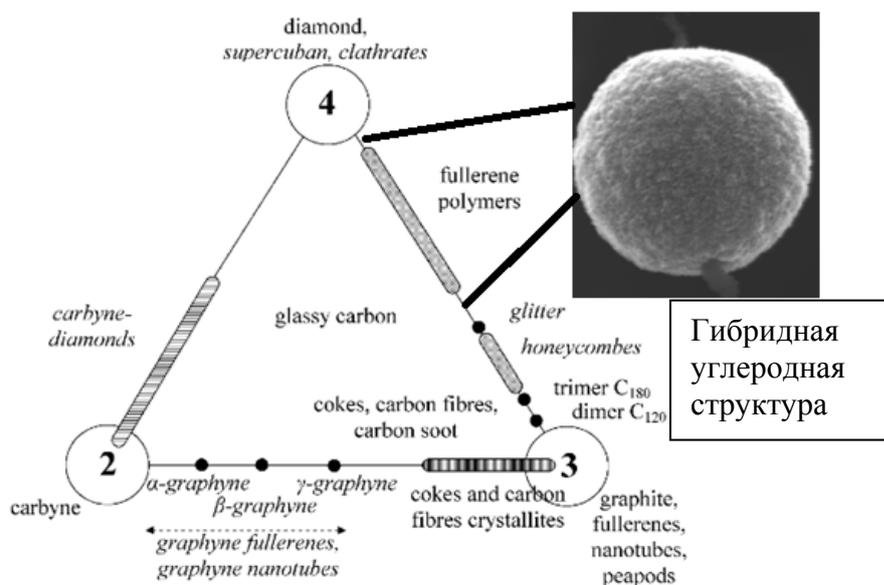


Рисунок 15 – Положение полученной гибридной структуры на схеме гибридных структур

Гибридная углеродная структура, полученная в работе, может располагаться в двух местах на схеме гибридных углеродных структур и занимать пустые не занятые места на этой диаграмме, что коррелируется с работами авторов и подтверждает новизну полученной структуры. Полученная в работе гибридная структура может быть расположена на грани 4,3 между полимерами и сотовыми углеродными структурами, либо между полимерами и алмазом. Количество sp^2 -гибридизаций превышает количество sp^3 , в этой связи положение гибридной структуры смещается ближе к грани 3. Так как полученная гибридная структура не имеет сотового строения, то она должна располагаться между полимерами и блестящими гибридными композициями. С другой стороны, в своем составе гибридная углеродная структура имеет алмаз, что смещает её ближе к вершине 4 и располагается она между полимерами и алмазом.

Суммируя все экспериментальные результаты можно выстроить зависимость между концентрацией атомарного водорода в плазменном разряде и типом растущей аллотропной модификации углерода. В особенности показательным является эксперимент по получению гибридной структуры, который показал, что рост гибридной структуры происходит на определенной высоте, то есть в определенных энергетических зонах плазменного разряда.

На основе проведенных опытов показано качественное влияние расстояния от поверхности до центра плазменного разряда и типом образующейся аллотропной модификации углерода, что представлено на рисунке 16. С изменением расстояния меняется концентрация атомарного водорода и метильных радикалов из-за различных энергетических условий.

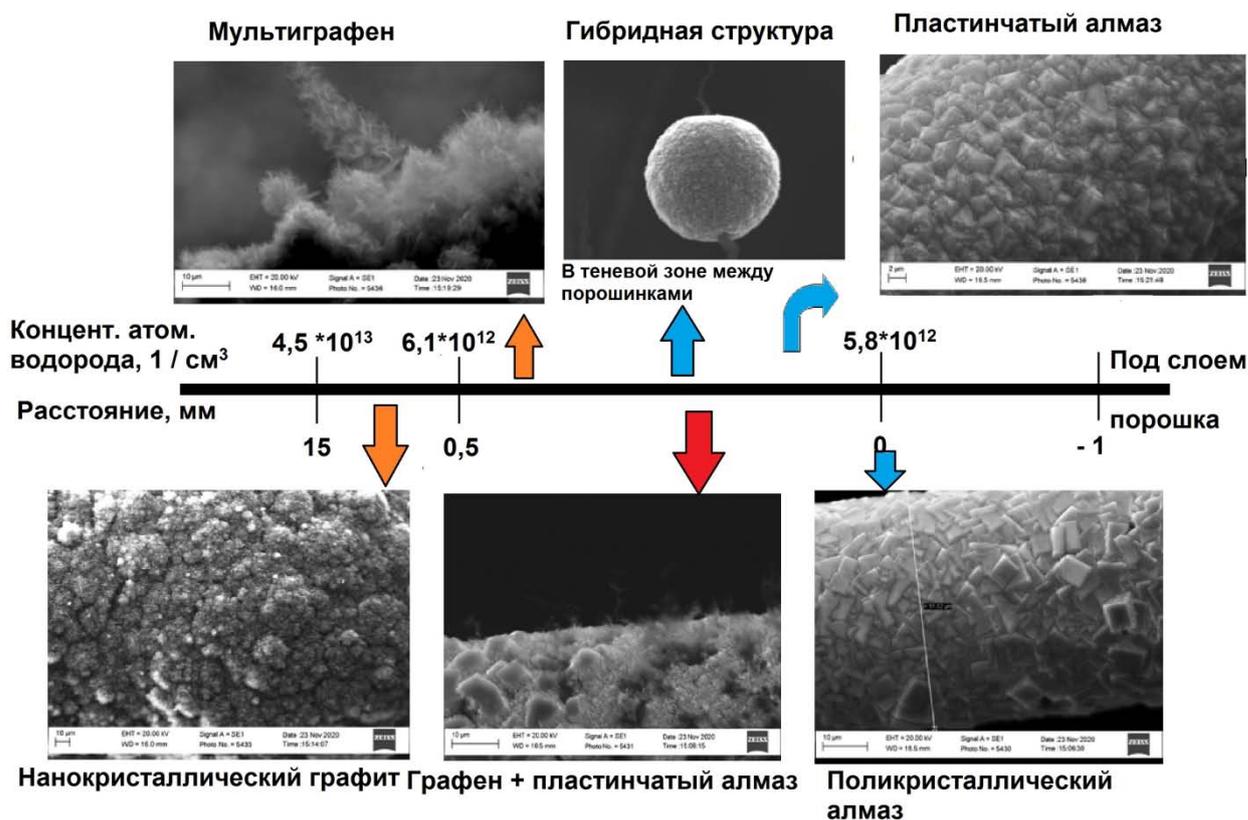


Рисунок 16 – Рост аллотропных модификаций в зависимости от положения в энергетической зоне, для концентрации метана – 5 об. %

С уменьшением расстояния идет снижение концентрации атомарного водорода и метильных радикалов. При этом скорость разложения метана падает значительно быстрее, чем скорость разложения водорода на атомарный водород, что ведет к замещению реакции образования графита на реакцию образования алмаза, согласно спектрам комбинационного рассеяния. В дополнение есть переходная энергетическая зона, управляя которой можно создавать новые углеродные композиции, с новыми свойствами.

В **шестой** главе был разработан способ формирования поддерживающих конструкций и обработки готовых алмазных изделий, полученных аддитивным формированием при осаждении из газовой фазы.

В качестве материала поддерживающих конструкций предложено использовать оксидные порошки. Рост алмаза на оксидных порошках идет в несколько этапов, каждый из которых требует времени. Во-первых, идет процесс восстановления в среде водорода оксидного порошка, затем поверхность насыщается углеродом и только после этого начинается процесс образования алмазных зародышей. Таким образом, на оксидном порошке не формируется плотное алмазное покрытие и поддерживающую конструкцию можно удалить либо механически, либо обработав образец кислотой. Также оксидные порошки поглощают СВЧ, а не отражают его, таким образом, снижается риск возникновения разряда в волноводе, или внезапного зажигания разряда под порошком, что приведет к его мгновенному расплавлению.

На рисунке 17 представлена схема использования оксидных порошков в качестве материала поддерживающих конструкций.

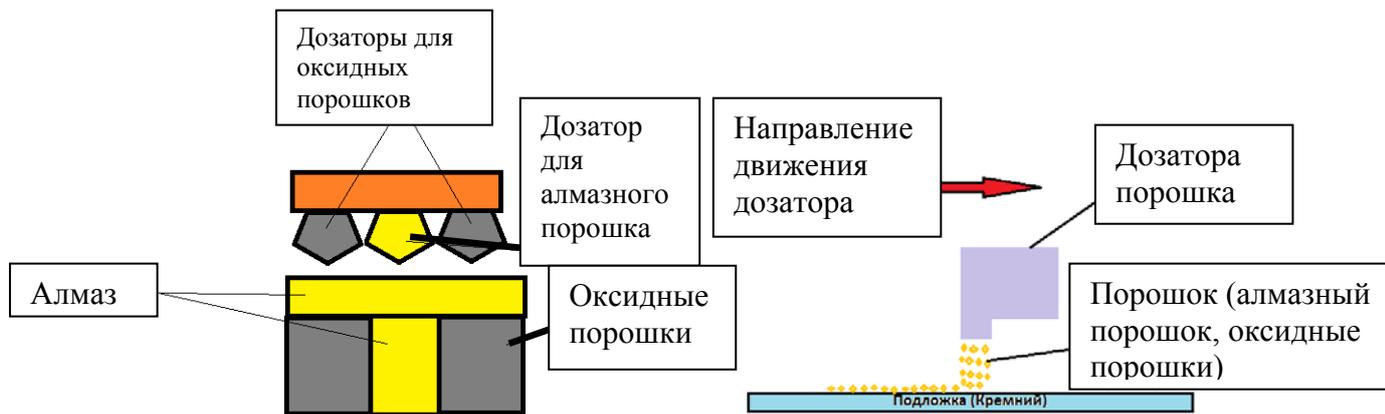


Рисунок 17 – Схема применения поддерживающих конструкций

Сферическая форма порошка позволяет легко отделять его после процесса аддитивного формирования. На рисунке 18 представлен внешний вид сфероидизированного порошка после процесса осаждения алмаза из газовой фазы.

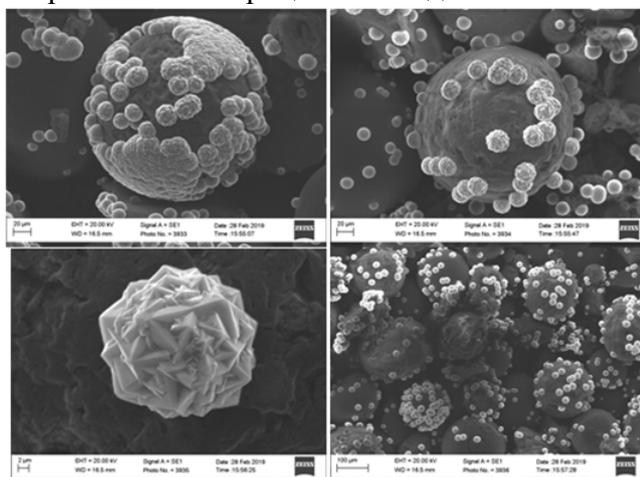


Рисунок 18 – Сферические частицы оксида кремния после химического осаждения из газовой фазы

На поверхности сфероидизированных частиц образуются отдельные алмазные кристаллы. Не образуется плотного алмазного покрытия на поверхности оксидного порошка, что позволяет легко удалять материал поддерживающих конструкций. Оксидные порошки (оксид алюминия, оксид циркония, оксид кремния) не препятствуют росту алмаза из газовой фазы.

После придания формы изделие имеет большую шероховатость, поэтому требуется обработка его поверхности. В работе предложен метод термохимической шлифовки, основанный на каталитической графитизации алмаза и его последующем растворении в железе. Для этих целей использовали установку для осаждения алмаза из газовой фазы, однако, при проведении процесса отключали подачу метана и процесс термохимической шлифовки осуществляли в среде водорода, который выполнял роль плазмообразующего газа. В результате экспериментов установлено, что, используя установку для роста алмаза из газовой фазы, можно проводить процессы термохимической шлифовки алмаза, при этом алмаз не теряет своего качества. На рисунке 19 представлен график скорости термохимической шлифовки от температуры.

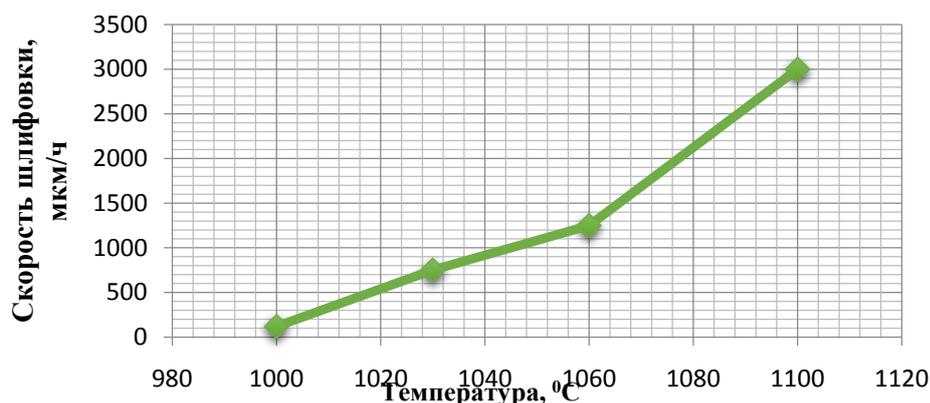


Рисунок 19 – График зависимости скорости термохимической шлифовки алмаза от температуры

В результате установлено, что скорость термохимической шлифовки изменяется в широком диапазоне от 100 мкм/ч до 3 мм/ч. Шероховатость поверхности после термохимической шлифовки составляет в среднем 0,5 мкм.

В **седьмой** главе представлены этапы аддитивного формирования алмазных изделий из разных фракций алмазных порошков. Алмазный порошок наносили разработанным дозатором шнекового типа. Дозатор крепили на 3D принтер и, задавая количество шагов на двигателе, регулировали скорость подачи порошка. Методом послойного формирования были получены композитные экспериментальные образцы (рисунок 20) квадратной и круглой формы для удобства изучения на СЭМ, теплопроводности, температуропроводности, плотности. Размеры алмазных порошков, из которых изготовлены образца 5/3 – 28/40 мкм.

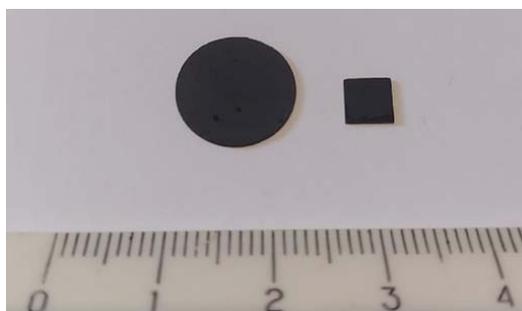
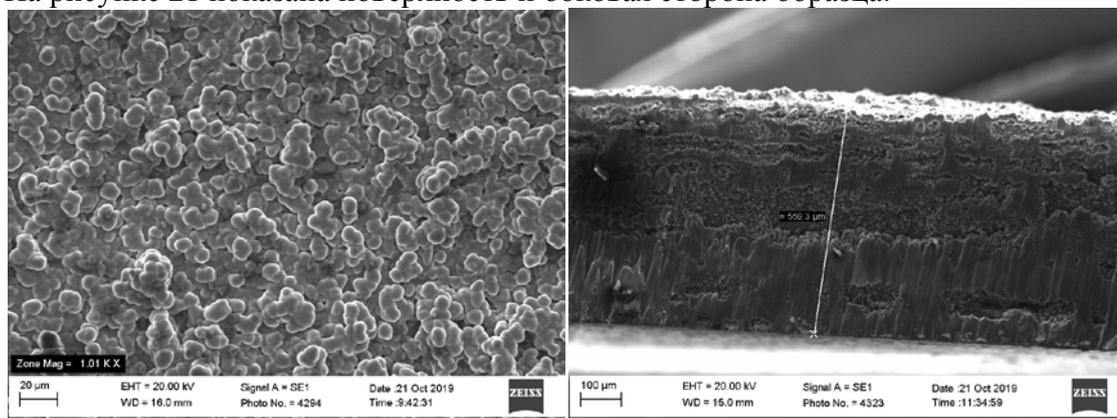


Рисунок 20 – Внешний вид алмазных образцов

На рисунке 21 показана поверхность и боковая сторона образца.



А – Внешний вид поверхности образца; Б – Боковая поверхность образца

Рисунок 21 – Внешний вид экспериментального образца

Были проведены исследования фазового состава, плотности и теплопроводности образцов, данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты измерений образца

Размер фракций алмазных порошков, мкм	Плотность, г/см ³	Пористость, %		Теплопроводность, Вт/м·К	Фазовый состав	
		Пористость боковой поверхности, %	Пористость лицевой стороны, %		Алмаз, об.%	Графит, об.%
5/3	1,73±10	2,7±0,5	28,8±1,1	70,7±10,6	96±2	2±0,1

Композитные образцы преимущественно состоят из алмаза с небольшой долей графита. Низкая теплопроводность обусловлена пористостью образцов, наличием прерывистых прослоек алмазного порошка, которые не насыщены алмазом из газовой фазы.

Был изготовлен опытный образец объемного алмазного электронного компонента, представленный на рисунке 22.

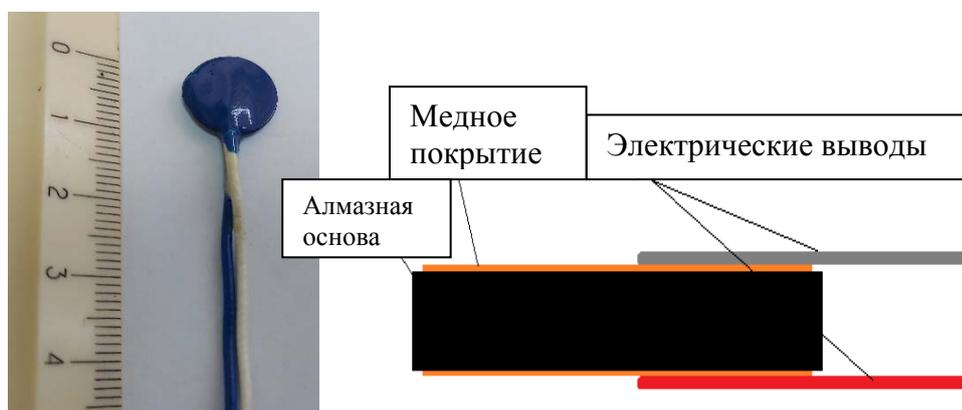


Рисунок 22 – Внешний вид алмазного варистора и его строение

Заготовка была покрыта медью толщиной 50 мкм методом магнетронного напыления. К медному покрытию были припаяны контакты для измерения вольтамперной характеристики варистора (ВАХ). Варистор покрыт эпоксидной смолой, для защиты от пробоев по воздуху. Измерение ВАХ проводили по ГОСТ 24461-80(СТ СЭВ 1656-79) Результат измерения ВАХ представлен на рисунке 23.

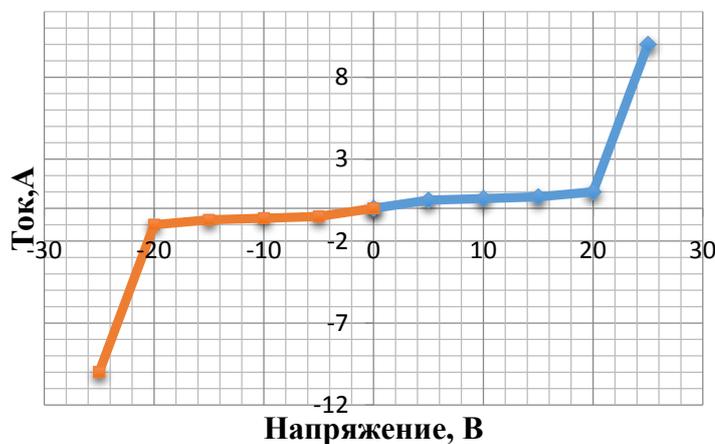


Рисунок 23 – ВАХ алмазного варистора

Образец имеет нелинейную симметричную ВАХ, такую же, как у варистора, изготовленного на основе оксида цинка. Напряжение включения варистора составляет 20 В. После 20 В сопротивление резко падает и ток начинает течь через варистор.

Варисторный эффект в объемном алмазном электронном компоненте проявляется ввиду особенностей структуры. Данная структура представляет собой зерна и межзеренную границу с различными уровнями проводимости. Варисторный эффект в данном случае может быть объяснен с точки зрения различной проводимости выросшей прослойки из газовой фазы, состоящей из алмаза и гибридной углеродной структуры.

У алмазного варистора, в отличие от варисторов на основе керамики, есть преимущество в том, что его КТР стабилен в широком температурном интервале, алмаз обладает высокой теплопроводностью и высоким напряжением пробоя. В этой связи разработанная технология аддитивного формирования изделий из алмазных порошков открывает новую возможность для исследований и созданий объемных электронных компонентов.

ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1 Установлено, что монослои алмазного порошка можно скреплять между собой за счет осаждения из газовой фазы, на основе этого разработан технологический процесс и создана техническая документация (Технологическая инструкция «На получение аддитивно сформированных алмазных пластин», ТУ26.11.22.190-001-279560342021 «Аддитивно сформированная поликристаллическая алмазная пластина»);

2 Установлено, что алмазный порошок экранирует СВЧ разряд, что ведет к рекомбинации атомарного водорода, и приводит к прекращению роста алмаза из газовой фазы в глубине насыпки алмазного порошка.

3 Получена гибридная углеродная структура, состоящая из транс-полиацетилена, наноалмаза и нанокристаллического графита, являющаяся чередованием (нанокристаллический графит – наноалмаз – транс-полиацетилен) sp^2 - sp^3 - sp^2 -гибридизаций;

4 Показано существование переходных реакционных зон в плазменном разряде, обусловленных разной концентрацией атомарного водорода и метильных радикалов, образующихся в зависимости от градиента распределяемой СВЧ энергии в плазменном разряде, что и определяет переход от одной аллотропной модификации углерода к другой;

5 Для поддерживающих конструкций при аддитивном формировании алмазных изделий определено применение сфероидизированных оксидных порошков на основе оксида алюминия, оксида кремния и оксида циркония;

6 Изготовлен и опробован алмазный варистор, который имеет нелинейную симметричную вольтамперную характеристику и может быть использован как пассивный электронный компонент.

СПИСОК НАУЧНЫХ ПУБЛИКАЦИИ, В КОТОРЫХ ИЗЛОЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. **S.A. Eremin**, V.N. Anikin, D.Y. Sinitsyn, I.A. Leontiev, O.Yu. Kudryashov, V.V. Khovaylo, B.V. Spitsyn Binding of diamond powder layers by CVD diamond // Manufacturing Letters, 26 (2020) 25–28. (Scopus)
2. **С.А. Ерёмин**, В.Н. Аникин и др. Рост аллотропных модификаций углерода на тонкой вольфрамовой нити из газовой фазы с использованием СВЧ плазмы // Физика и химия обработки материалов, 3 (2019) 13–17. (ВАК)
3. **С.А. Ерёмин**, И.А. Леонтьев, Ю.М. Яшнов В.Н. Аникин Структурообразование в алмазном порошке при химической инфильтрации из газовой фазы // Новые огнеупоры, 10 (2019) 61–68. (ВАК)
4. **С.А. Ерёмин**, В.Н. Аникин, Д.В. Кузнецов, И.А. Леонтьев, Ю.Д. Степанов, В.З. Дубинин, А.М. Колесникова, Ю.М. Яшнов Исследование процесса сфероидизации порошка оксида алюминия на СВЧ плазмотроне // Перспективные материалы, 8 (2019) 78–83. (ВАК)
5. **С.А. Ерёмин**, В.Н. Аникин, Д.В. Кузнецов, И.А. Леонтьев, Ю.Д. Степанов, В.З. Дубинин, А.М. Колесникова, Ю.М. Яшнов Сфероидизация железного порошка в СВЧ-и гибридном плазмотронах // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия, 3 (2019) 4–12. (ВАК)
6. **S.A. Eremin**, A.M. Kolesnikova, I.A. Leontiev, V.N. Anikin, O.Yu. Kudryashov, Y.M. Yashnov and M.V. Zhdanova Thermochemical grinding of diamond films in installation for chemical vapor deposition of diamond from the gas phase // NMPT-5: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, Vol. 848, 2020, p.1–10. (Scopus)
7. Способ получения объёмных алмазных структур: пат. 2698885 Рос. Федерация: С23С 16/276(2019.05); С23С 16/455(2019.05); С23С 16/513(2019.05); С01В 32/26(2019.05); С30В 29/04(2019.05); Н01L 23/373(2019.05); С01Р 2002/82(2019.05) А61В 18/00 / **Ерёмин С.А.**, Леонтьев И.А., Яшнов Ю.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «ТВИНН» – № 2018144284; заявл. 14.12.18; опубл. 30.08.19, Бюл. № 25. – 8 с. (ВАК)
8. Способ аддитивного формирования поликристаллических алмазных изделий: пат. 2707609 Рос. Федерация: С04В 35/528(2019.08); С04В 35/62839(2019.08); С04В 35/62873(2019.08); С04В 2235/427(2019.08); С04В 2235/5436(2019.08); В33У 10/00(2019.08); В33У 80/00(2019.08); В24Д3/16(2019.08) / Аникин В.Н., **Ерёмин С.А.**, Леонтьев И.А., Кудряшов О.Ю., Яшнов Ю., Сеницын Д.Ю., Колесникова А.М.; заявитель и патентообладатель Общество с ограниченной ответственностью «ТВИНН» – № 2018121321; заявл. 08.06.18; опубл. 28.11.19, Бюл. № 34. – 5 с. (ВАК)