

Компактирование наноалмазов детонационного синтеза и свойства композиционных и поликристаллических материалов на их основе

© П.А. Витязь, В.Т. Сенють*

Национальная академия наук Белоруссии,
Минск, Белоруссия
E-mail: vitiaz@presidium.bas-net.by

* Институт механики и надежности машин Национальной академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия
E-mail: vsenyut.@tut.by

С использованием нанодисперсных алмазных порошков связываются перспективы реализации высокого уровня физико-механических и эксплуатационных параметров, характерных для нанокристаллического состояния. Однако традиционные методы компактирования ультрадисперсных алмазов (УДА) не всегда позволяют добиться положительного результата и получить материал с необходимыми свойствами.

Преодолеть трудности, связанные с ультрадисперсным состоянием исходного порошка, предлагается с помощью модифицирования, которое заключается в изменении химического и фазового состава поверхности УДА. Анализируется возможность использования УДА в качестве катализатора, способствующего протеканию химических и фазовых превращений в ряде веществ в условиях высоких давлений. Спекание УДА в области метастабильности алмаза позволяет синтезировать пористые поликристаллические агрегаты, обладающие высокой удельной поверхностью, и прозрачные частицы с высокой твердостью.

Работа финансировалась Государственной научно-технической программой „Алмазы“ (задания 1.04, 2.32, 3.23).

В настоящее время одним из перспективных направлений в области алмазного материаловедения является синтез композитов и поликристаллов на основе ультрадисперсных алмазов (УДА). Это вызвано следующими обстоятельствами.

1) Разработаны высокопроизводительные технологии получения и очистки детонационного алмаза [1].

2) Структурные и фазовые превращения в ультрадисперсных средах осуществляются при более низких параметрах обработки, чем в случае используемых „маскированных“ порошков.

3) Применение нанодисперсных порошков связывается с надеждами на реализацию высокого уровня физико-механических параметров, а следовательно, и эксплуатационных характеристик в нанокристаллическом состоянии [2].

4) Расширяются области использования таких материалов за счет высокой дисперсности исходного сырья.

Однако применение традиционных методов прессования и спекания УДА при получении наноструктурных материалов оказывается не всегда приемлемым. В качестве основных причин невысоких физико-механических параметров компактов на основе УДА можно назвать следующие: высокая дисперсность УДА, их поликристаллическая структура, большая удельная поверхность, высокое содержание примесей, плохая прессуемость и высокая пористость образцов, склонность порошка к графитизации при невысоких температурах спекания [3]. Улучшения прессуемости и повышения плотности исходной прессовки можно достичь при использовании модифицированных УДА либо при формировании исходных заготовок методом центрифугирования порошка в различных средах [4].

В ряде работ показано, что обратный переход алмаз-графит наблюдается при спекании УДА в области термодинамической стабильности алмаза. Интенсивность графитизации может быть существенно снижена, если в шихту вводить B_2O_3 , SiO_2 или В, что способствует образованию стекол с кислородсодержащими соединениями, находящимися на поверхности УДА.

Формируемая стеклофаза активизирует процесс спекания, снижает пористость и повышает механическую прочность компактов по сравнению с образцами, спекаемыми без добавок.

Исследования спекаемости УДА с медью, алюминием, фенолформальдегидной смолой проводились в условиях высоких давлений и умеренных температур [5]. Полученные в результате спекания с различными связками образцы использовались при полировке оптического стекла (К-8), предварительно обработанного алмазной пастой фракции 3/2. В результате применения разработанного инструмента в течение 5–10 min достигнут уровень шероховатости поверхности детали R_z 5–6 nm [6].

Улучшению физико-механических свойств компактов способствует модифицирование поверхности УДА-порошка, в результате чего изменяется химический состав поверхности УДА. Такие вещества, как CH_4 , C_2H_5OH , H_2 , интенсифицируют процесс спекания в условиях высоких давлений и температур, при этом микротвердость образцов существенно увеличивается [7]. Механическая прочность образцов определяется остаточной пористостью и видом распределения характеристик напряженно-деформированного состояния синтезированного спека, зависящего от геометрических параметров исходного образца и конфигурации ячейки высокого давления.

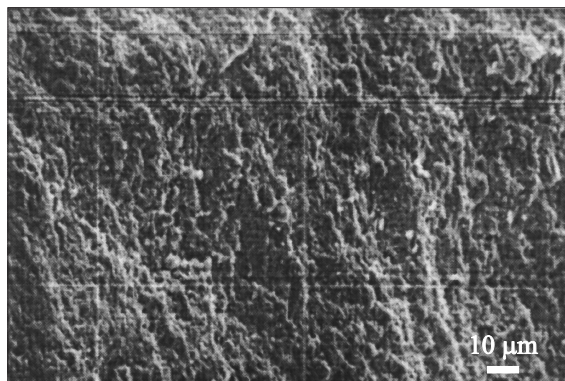


Рис. 1. Микроструктура поликристалла, полученного в условиях статического сжатия. Давление 7 ГПа, температура 2300°С, время выдержки 15 с.

Изучалась компактируемость УДА, модифицированного В, Ti и Si. С одной стороны, указанные добавки связывают кислород, стимулирующий графитизацию алмаза, с другой — способствуют образованию карбидов в процессе термообработки. Твердость таких образцов составляет 25–30 ГПа, при этом давление и температура спекания понижаются по сравнению с аналогичными параметрами для немодифицированного порошка [7].

При компактировании в условиях высоких статических давлений УДА, модифицированного неалмазным углеродом, обнаружено, что структура и свойства компактов зависят от структуры и дисперсности неалмазного углерода. Так, при спекании УДА, модифицированного графитом, полученным в результате поверхностной графитизации УДА и связанным с поверхностью наноалмазов, наблюдается образование алмазных частиц микронных размеров, располагающихся преимущественно в порах компакта. При термобарической обработке в таких же условиях порошков с неупорядоченным неалмазным углеродом на поверхности УДА-шихты формируется компактный материал с микротвердостью на уровне 55–65 ГПа, его плотность составляет 2.5–2.7 г/см³. На рис. 1 показана структура полученного материала. Исследования совместного спекания в условиях высоких статических давлений УДА с различными марками графита, используемыми при синтезе алмазных порошков, показали, что в данном случае УДА может выступать в качестве катализатора, способствующего фазовому превращению графит–алмаз. Этому переходу предшествует процесс аморфизации графита с последующим образованием промежуточных политипов с алмазной структурой и кубического алмаза. При термобарической обработке УДА и порошка гексагонального нитрида бора *h*-BN наблюдаются схожие процессы [8,9]. На начальной стадии превращения происходит аморфизация исходного *h*-BN, с увеличением температуры обработки отмечается появление вюрцитной модификации нитрида бора *W*-BN и затем кубического нитрида бора *c*-BN. Переход графитоподобного нитрида бора в кубическую

модификацию отмечается в широком интервале температур (600–1600°С) при давлении 7 ГПа. Отличительной особенностью полиморфного превращения графит–алмаз и *h*-BN–*c*-BN с УДА являются более низкие температуры образования плотных (алмазоподобных) фаз, а также отсутствие необходимости использования стандартных катализаторов.

Изучалось влияние наноалмазов на протекание физико-химических превращений при спекании керамики. Так, в результате исследований по спеканию УДА и AlN в условиях высоких статических давлений было обнаружено [8], что в данной системе происходит ряд структурных и фазовых превращений, зависящих от температуры спекания шихты. С помощью рентгеноструктурного анализа установлено, что при относительно невысокой температуре обработки (1000–1400°С) наряду с исходными порошками в спекаемом материале образуется корунд Al₂O₃. При этом фиксируется незначительная графитизация, а также сужение линии алмаза (111) и увеличение ее интенсивности. Плотность образцов в этом случае составляет 3.0–3.1 г/см³. С повышением температуры обработки до 1450–1500°С происходит интенсивное взаимодействие УДА, AlN и кислорода, что приводит к увеличению содержания корунда в образце. Начиная с температуры 1800°С, кроме исходных компонентов (УДА, AlN, Al₂O₃) в образцах формируется новая фаза — оксинитрид алюминия Al–O–N, причем содержание корунда в этом случае, с ростом температуры резко снижается, вплоть до его полного исчезновения. Максимальная плотность образцов достигает 3.1–3.25 г/см³, твердость составляет 13–20 ГПа при нагрузке на индентор 200 г.

Другая возможность использования УДА — изготовление на их основе наноструктурных поликристаллических порошков. При этом может использоваться как очищенный, так и модифицированный неалмазным углеродом порошок УДА, который затем спекается в аппарате высокого давления. В зависимости от предварительной обработки спекание УДА-порошка может проводиться в области стабильности алмаза или графита. Далее образец диспергируется, проводится химическая очистка продуктов диспергирования. В результате удается получить отдельные гранулы с размерами от долей микрона до десятков микрон с более низкой по сравнению с исходным УДА удельной поверхностью формируемых частиц [10].

Термообработка УДА при пониженных давлениях ($p \sim 1.33 \cdot 10^{-1}$ Па) в диапазоне температур 100–1200°С позволяет получать частицы различной формы с размерами от 100 до 750 μm, прозрачные для видимого света (рис. 2). В этом случае обработку шихты следует проводить в условиях, исключающих рекристаллизацию графита, которая также может иметь место при высоких температурах спекания и низких давлениях. Рентгеноструктурный анализ частиц, полученных при невысоких температурах спекания, обнаружил рефлексы, соответствующие графитоподобным фазам; рост



Рис. 2. Крупная частица на основе УДА на поверхности компакта после спекания в вакууме.

температуры спекания шихты приводит к отжигу метастабильных структур. Фазовый состав продуктов вакуумной обработки УДА зависит от ряда факторов: от вида исходной шихты, ее предварительной обработки, а также от режимов последующей термообработки. Наиболее крупные частицы обладают огранкой и по внешнему виду не отличаются от алмазных кристаллов статического синтеза. Значения микротвердости в основном изменяются в диапазоне от 10 до 40–50 GPa; максимальные значения, составляющие 100 GPa, были получены при индентировании наиболее крупной (диаметр большей диагонали 750 μm, меньшей 300 μm) и совершенной частицы [10].

Таким образом, в результате проведенных исследований обнаружен ряд новых эффектов, присущих ультрадисперсному состоянию вещества. Так, термобарическая обработка УДА, порошков графита и нитрида бора может приводить к формированию соответственно алмаза и кубического нитрида бора в области каталитического синтеза сверхтвердых материалов. Спекание в аналогичных условиях модифицированных различным образом УДА ведет к образованию компактных материалов, обладающих сравнительно высокой микротвердостью с сохранением нанодисперсной структуры. Спекание в условиях низких давлений позволяет получать композиты для окончательной обработки различных материалов, а также компакты, диспергирование и последующая химическая очистка которых позволяют выделить достаточно прочные пористые поликристаллические частицы с нанодисперсной структурой. Обработка шихты на основе УДА в области стабильности графита приводит к образованию волокон и прозрачных частиц с размерами до нескольких сотен микрон, причем микротвердость таких частиц может достигать значения, характерного для монокристаллов алмаза. Использование наноалмазов позволяет расширить номенклатуру алмазных и алмазосодержащих композитов, повысить эффективность существующих технологий синтеза сверхтвердых материалов.

Список литературы

- [1] В.В. Даниленко, И.А. Петруша, Г.С. Олейник, Н.В. Даниленко. Сверхтвердые материалы 4, 53 (1998).
- [2] Р.А. Андриевский. Порошковая металлургия (Минск) 22, 119 (1999).
- [3] В.В. Даниленко. Синтез и спекание алмазов взрывом. Энергоатомиздат, М. (2003). 272 с.
- [4] В.Т. Сеньют, О.А. Прохоров. Тез. докл. конф. „Материалы и технологии“. Гомель (2000). С. 73.
- [5] V.B. Shipilo, I.M. Starchenko, E.V. Zvonarev, V.T. Senyut. Diamond based composites and related materials. Kluwer Academic Publ., Dordrecht (1997). P. 349.
- [6] Г.Р. Городкин, Л.К. Глеб, И.М. Старченко, В.Т. Сеньют. Тез. докл. конф. „Новые материалы и технологии“. Минск (1998). С. 109.
- [7] P.A. Vityaz, V.T. Senyut, S.V. Gladkikh. Proc. Int. Conf. „Hard Materials and Diamond Tooling“. Lausanne (2002). P. 177.
- [8] Е.В. Звонарев, В.Т. Сеньют, И.М. Старченко, В.М. Финская. Сверхтвердые материалы 4, 41 (1998).
- [9] I.M. Starchenko, A.M. Tolkachev. Proc. Int. Conf. „Materials and Coatings for Extreme Performances“. Katsiveli-town, Crimea (2002). P. 236.
- [10] В.Т. Сеньют. Сверхтвердые материалы 6, 68 (2002).