

Влияние дегазации на формирование поликристаллов из алмазных нанопорошков детонационного и статического синтеза

© А.А. Бочечка

Институт сверхтвердых материалов Национальной академии наук Украины,
04074 Киев, Украина

E-mail: ism1@kibor.kiev.ua

При начальном давлении 8 GPa и температурах 1200–1600°C исследован процесс спекания алмазных нанопорошков детонационного и статического синтеза, над которыми произведена дегазация путем вакуумной термообработки. Показано, что химическое модифицирование исходного нанопорошка в сочетании с термообработкой в вакууме и герметизацией рабочего объема способствует уменьшению степени графитизации алмаза во время спекания, что приводит в свою очередь к увеличению прочности и твердости полученных поликристаллов.

1. Введение

В порошковой металлургии активацию спекания часто осуществляют за счет уменьшения размера частиц порошка, как правило, путем размола. С уменьшением размера зерен в сформированном поликристалле в соответствии с соотношением Холла–Петча возрастают значения предела упругости, предела текучести, напряжения течения, что вызывает улучшение физико-механических свойств спеченных образцов [1].

Опыт спекания алмазных микропорошков показал, что с уменьшением их зернистости физико-механические свойства спеченных поликристаллов ухудшаются. Наиболее возможной причиной этого является взаимодействие спекаемых алмазных частиц с газами, находящимися в порах и десорбируемыми с поверхности частиц при спекании.

Было показано, что величина противодавления десорбируемого воздуха при температуре спекания 1600°C и внешнем давлении 8 GPa становится существенной (> 0.5 GPa) при спекании алмазного порошка АСМ 10/7, а при спекании порошка с размером частиц меньше $0.9 \mu\text{m}$ противодавление уравнивается с величиной внешнего давления [2]. Поэтому перед спеканием в аппарате высокого давления (АВД) алмазных порошков с размером частиц меньше $5 \mu\text{m}$ необходимо проводить их дегазацию в сочетании с герметизацией рабочего объема. Особое значение дегазация приобретает при спекании порошков, размер частиц которых составляет меньше 100 nm, т. е. нанопорошков.

В настоящей работе представлены результаты спекания алмазных нанопорошков детонационного и статического синтеза, над которыми произведена дегазация.

2. Методика эксперимента

Для проведения экспериментов по спеканию использовались порошки АСМ5 0.1/0 производства Опытного завода ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины и нанопорошки алмаза детонационного синтеза [3] — ультрадисперсные алмазы (УДА).

Проведение десорбции газов, физически адсорбированных поверхностью нанопорошков, осуществлялось путем термообработки сформированных брикетов в вакууме в течение двух часов при температуре 500°C и давлении остаточных газов 10^{-3} Pa [4]. В соответствии с [5] при такой температуре с поверхности нанодисперсных алмазных порошков практически полностью удаляются физически адсорбированные вода и CO_2 . Герметизация рабочего объема осуществлялась способом пайки металлического контейнера в вакууме, а также механически [6].

Для установления природы функциональных групп на поверхности алмаза использовали метод ИК-спектроскопии. Регистрацию спектров поглощения проводили на ИК-спектрометре SPECORD в таблетках с KBr.

Эксперименты при высоком давлении были проведены в аппарате высокого давления типа „тороид“ с диаметром центрального углубления 20 mm. Силу тока нагрева и напряжение, подаваемое на нагреватель, регистрировали самопишущим измерительным прибором [7]. Температура оценивалась по определенному ранее соотношению между потребляемой электрической мощностью и эдс термопары Pt6%Rh–Pt30%Rh без учета влияния давления. Давление было определено при комнатной температуре по известным фазовым превращениям в Вi. В центральную часть ячейки высокого давления помещали сбрикетированный алмазный нанопорошок, подвергнутый вакуумной обработке и герметизации, затем создавали давление 8.0 ± 0.5 GPa, нагревали до необходимой температуры, выдерживали заданное время, охлаждали до комнатной температуры и снимали давление. Температуру выдерживали с точностью $\pm 30^\circ\text{C}$.

После спекания полученные образцы были химически очищены от остатков материала контейнера, методом гидростатического взвешивания в воде определена их плотность [8]. Доверительный интервал определения плотности при надежности 95% составлял 0.01 g/cm^3 .

Для изучения структуры были использованы методы просвечивающей электронной микроскопии и дифракции рентгеновских лучей.

Твердость и трещиностойкость определялась методом индентирования.

Характеристики элементов структуры и фазового состава алмазных нанопорошков и спеченных из них поликристаллов по данным дифракции рентгеновских лучей

Образец	Размер блоков когерентного рассеяния, Å	Микронапряжения, GPa	Уширение пика [111], grad	I_{003}/I_{111}
Исходный порошок статического синтеза АСМ5 0.1/0	206	0.82	0.612	—
Исходный порошок детонационного синтеза УДА	48	—	1.773	—
Поликристалл, спеченный из АСМ5 0.1/0 ($p = 8$ GPa, $T = 1600^\circ\text{C}$, м.г.)	42	4.56	4.918	0.185
Поликристалл, спеченный из АСМ 0.1/0 ($p = 8$ GPa, $T = 1400^\circ\text{C}$, в.п.)	145	2.74	0.746	—
Поликристалл, спеченный из УДА ($p = 8$ GPa, $T = 1600^\circ\text{C}$, м.г.)	39	3.77	2.023	0.304

Примечание. I_{003}/I_{111} — отношение интенсивности линии 003 ромбоэдрического графита к интенсивности линии 111 алмаза; м.г. — механическая герметизация, в.п. — вакуумная пайка.

3. Результаты и обсуждение

Изучение влияния разных способов дегазации на спекание алмазного нанопорошка детонационного синтеза проведено в следующей последовательности. Сначала порошок был скомпактирован. Далее проведены вакуумный отжиг компактов, который привел к десорбции газов из поверхности частиц нанопорошка. Герметизации рабочего объема не проводилось. С течением времени происходил обратный процесс — сорбция воздуха. После этого осуществлено спекание в АД.

Установлено, что при увеличении количества газов, десорбируемых из поверхности частиц алмазного нанопорошка в процессе спекания, уменьшается плотность и ухудшаются физико-механические свойства образованного поликристалла в первую очередь за счет графитизации алмазных наночастиц [4].

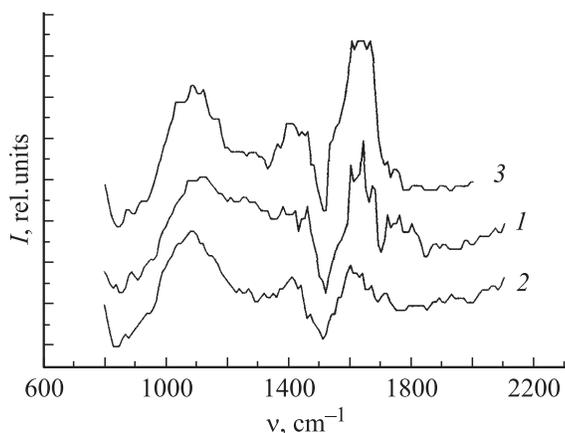


Рис. 1. ИК-спектры поглощения нанодисперсных алмазных порошков: 1 — исходный порошок УДА, 2 — после модифицирования поверхности и термообработки в вакууме, 3 — находящийся на воздухе на течение 12 h после модифицирования поверхности и термообработки в вакууме.

Проведение физической десорбции газов с поверхности алмазных наночастиц при подготовке порошка к спеканию путем термообработки и пайки в вакууме уменьшает степень графитизации, но не исключает ее полностью. С увеличением температуры спекания графитизация возрастает за счет химического взаимодействия хемосорбированных на поверхности алмазных наночастиц карбонильных и гидроксильных групп с углеродом алмазного ядра наночастицы.

Химическое модифицирование поверхности частиц нанопорошка, которое состояло в отжиге порошка в среде инертного газа, в сочетании с термообработкой в вакууме ведет в соответствии с данными ИК-спектроскопии к удалению карбонильных групп и существенному уменьшению количества гидроксильных групп на поверхности наночастиц (рис. 1). Это уменьшает степень графитизации порошка при спекании, поэтому с ростом температуры увеличивается плотность спеченных поликристаллов, что приводит к увеличению их прочности и твердости. Твердость образцов находится в прямо пропорциональной зависимости от их плотности. Максимальное значение твердости полученных образцов составляет 28 GPa [4].

Для формирования наноструктуры в алмажном поликристалле наряду с использованием исходных нанопорошков детонационного синтеза предложен другой подход [9]. Он связан с использованием мелкозернистых порошков алмаза статического синтеза, частицы которых являются сильно деформированными, и с перестройкой зеренной структуры, которая не была нанодисперсной, в условиях интенсивной пластической деформации под действием значительных напряжений сдвига, которые возникают в рабочем объеме АД в условиях негидростатичности. При этом количество „поверхностных“ примесей и структурных несовершенств в исходных порошках значительно ниже в сравнении с порошками детонационного синтеза.

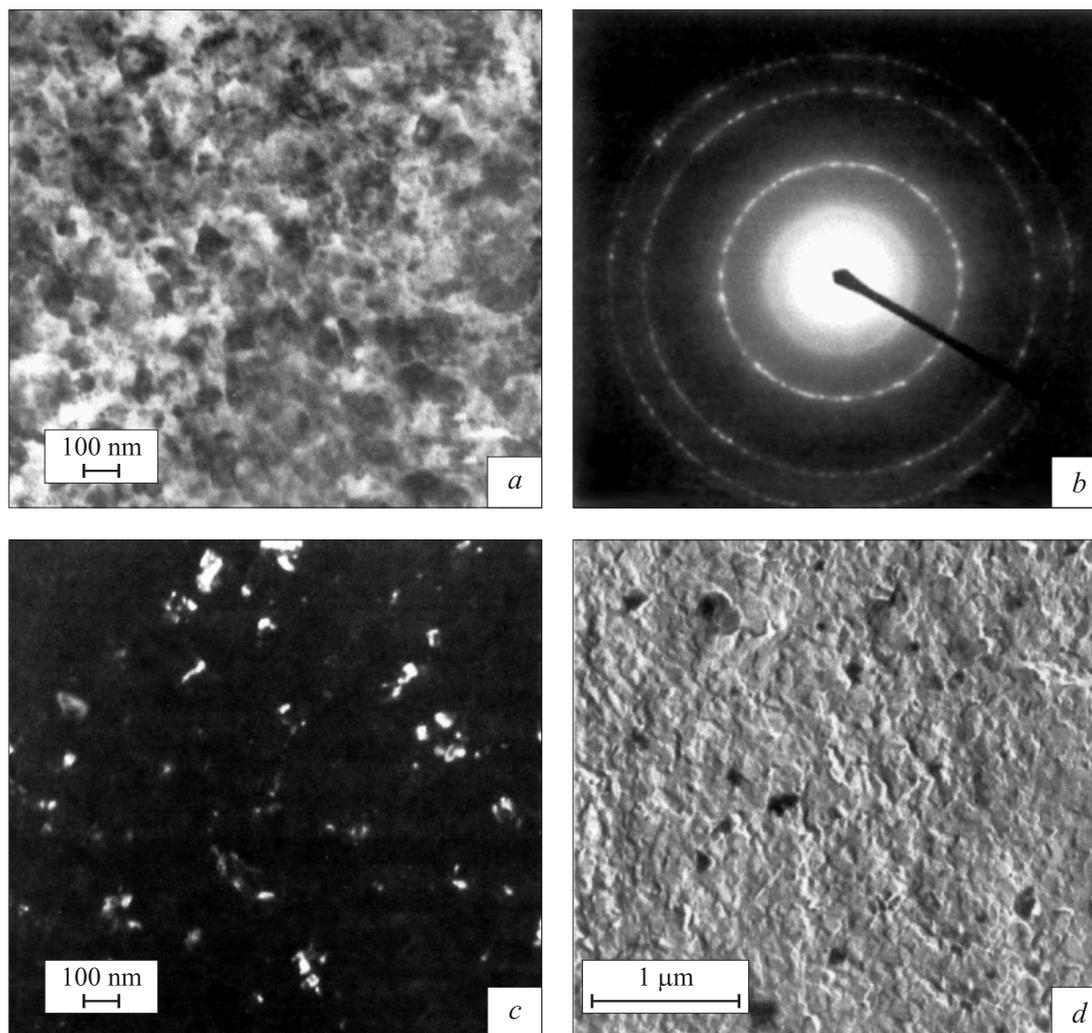


Рис. 2. Структура поликристалла, спеченного из алмазного нанопорошка статического синтеза АСМ5 0.1/0: *a* — изображение на просвет, *b* — микродифрактограмма этого участка, *c* — изображение в темном поле, *d* — микрофрактограмма.

Химическое модифицирование поверхности частиц нанопорошка в сочетании с термообработкой в вакууме при подготовке к спеканию исключает графитизацию порошка при спекании (при герметизации рабочего объема путем вакуумной пайки) или значительно уменьшает (при механической герметизации) ее степень (см. таблицу).

Применение для спекания алмазных нанопорошков статического синтеза с размером исходных частиц около 100 нм техники высоких давлений в сочетании с вакуумной очисткой и дегазацией реализует в поликристалле, по данным электронной микроскопии, формирование наноструктурных элементов размером 10–50 нм (рис. 2). Это вызвано пластической фрагментацией при спекании исходных сильно деформированных зерен.

С данными о пластической фрагментации алмазных наночастиц статического синтеза коррелируют полученные методами рентгеноструктурного анализа сведения о размерах блоков когерентного рассеяния (БКР): с

ростом температуры спекания происходит значительное уменьшение размера БКР (при 1600°C в 5.3 раза в сравнении с исходным порошком, см. таблицу).

Исследованные алмазные нанопорошки статического синтеза были использованы для изготовления режущих пластин, испытания которых показали, что наиболее перспективной областью их применения является микроточение. При точении алюминиевого диска шероховатость обработанной поверхности R_a составляла 0.012 μm [9].

4. Заключение

1) Химическое модифицирование исходного нанопорошка детонационного синтеза с размером частиц около 3–5 нм, которое в сочетании с термообработкой в вакууме и герметизацией рабочего объема ведет к удалению карбонильных групп и существенному уменьшению

количества гидроксильных групп на поверхности наночастиц, содействует уменьшению графитизации алмаза во время спекания, что приводит в свою очередь к увеличению прочности и твердости полученных поликристаллов.

2) Установлено, что спекание при высоком давлении алмазных нанопорошков статического синтеза (с размером исходных сильно деформированных частиц около 100 nm) при использовании предварительной вакуумной очистки, дегазации и герметизации рабочего объема позволяет получать поликристаллы с размером зерен 10–50 nm.

3) Создан алмазный поликристаллический материал на основе алмазного нанопорошка статического синтеза АСМ50.1/0. Из материала изготовлены режущие пластины, испытание которых показали, что наиболее перспективной областью их применения является микроточение.

Список литературы

- [1] В.И. Трефилов, Ю.В. Мильман, С.А. Фирстов. Физические основы прочности тугоплавких металлов. Наук. думка, Киев (1975). 315 с.
- [2] А.А. Бочечка. Сверхтвердые материалы 4, 10 (1998).
- [3] К.В. Волков, В.В. Даниленко, В.И. Елин. Физика горения и взрыва 3, 123 (1990).
- [4] А.А. Шульженко, А.А. Бочечка, Л.А. Романко, А.М. Куцай, В.Г. Гаргин. Сверхтвердые материалы 6, 50 (2000).
- [5] А.В. Ножкина, Н.А. Колчманов, А.А. Карданов, П.Я. Детков. Сверхтвердые материалы 1, 78 (2000).
- [6] А.А. Бочечка. Сверхтвердые материалы 6, 37 (2002).
- [7] А.А. Шульженко, В.Г. Гаргин, В.А. Шишкин, А.А. Бочечка. Поликристаллические материалы на основе алмаза. Наук. думка, Киев (1989). 192 с.
- [8] С.С. Кивилис. Плотномеры. Энергия, М. (1980). 280 с.
- [9] А.А. Шульженко, А.А. Бочечка, Г.С. Олейник, В.Г. Гаргин, Л.А. Романко, Н.Н. Белявина, С.Н. Дуб, В.В. Рогов. Сверхтвердые материалы 5, 29 (2001).