Исследование физико-механических свойств нанокристаллических материалов на основе ультрадисперсных алмазов

© В.Т. Сенють, Е.И. Мосунов

Институт механики и надежности машин Национальной академии наук Белоруссии,
220072 Минск, Белоруссия

E-mail: vsenyut@tut.by, nanotech@inmash.bas-net.by

Исследованы физико-химические характеристики поликристаллических образцов на основе ультрадисперсных алмазов (УДА), полученных в условиях высоких статических давлений и в результате вакуумной термообработки. Показано, что свойства поликристаллов зависят от условий и режимов спекания, а также от модифицирования исходных порошков. Модифицирование порошков УДА металлами (Co, Ti) повышает механическую прочность полученных компактов, способствует достижению оптимальных характеристик при более низких температурах термобарической обработки и улучшает структуру образцов. В результате исследований продуктов вакуумной термообработки УДА установлено существенное различие микротвердости компактов и отдельных частиц, образующихся при термообработке.

Работа финансировалась Государственной научно-технической программой „Алмаз“ (задание 2.32).

В настоящее время существуют высокопроизводительные технологии синтеза ультрадисперсного алмаза (УДА), получаемого методом детонации взрывчатых веществ [1]. Поэтому, а также ввиду более высокой дисперсности алмаза детонационного синтеза по сравнению с другими видами порошкового алмаза большой интерес представляет создание поликристаллических материалов на основе такого алмаза [2]. Результаты работ, посвященных этому вопросу, показывают, что при спекании ультрадисперсных алмазных порошков основными механизмами уплотнения являются изменения в укладке частиц по сравнению с крупнокристаллическими порошками и диффузионные процессы. Поэтому необходимо проводить спекание при максимально высоких давлениях и температурах, но и в таких условиях формирование межзеренных границ тормозится поверхностными примесями [3]. Процесс консолидации алмазных наночастиц в условиях высоких температур сопровождается фазовым превращением алмаз–графит. Графитизация происходит в термодинамической области стабильности алмаза, причем начинается при достаточно низкой для спекания алмазных порошков температуре 1000°C [4]. Формирование высокоплотной структуры компакта на основе немодифицированного УДА, по всей видимости, может происходить при существенно более высоких давлениях и температурах, лежащих за пределами технических возможностей аппаратов высокого давления, применяемых обычно в технологиях синтеза и спекания сверхтвердых материалов [1].

На результаты спекания нанопорошков существенное влияние оказывают примеси, которые находятся на поверхности УДА. Изменение фазового и химического состава поверхности УДА, а также степени их очистки от примесей может влиять как на физико-механические свойства получаемых материалов, так и на режимы их спекания. В работах [5,6] показано, что добавка в шихту на основе УДА бора, некоторых стеклообразующих оксидов в количестве 1–3 wt.% приводит к повышению температуры начала графитизации и увеличивает время выдержки УДА при высоких температурах без снижения плотности и твердости компактов. Предполагается, что введение в шихту на основе УДА добавок, активных по отношению к углероду, скажется как на снижении параметров спекания, так и на свойствах синтезируемых материалов.

Целью настоящей работы является исследование влияния режимов термобарического компактирования на свойства немодифицированных и модифицированных металлами (Co, Ti) образцов УДА. Дополнительно изучалась возможность получения нанокристаллических материалов при низких давлениях, в частности в условиях вакуума.

В качестве легирующих элементов выбраны кобальт (вследствие его каталитической активности по отношению к углероду) и титан (поскольку он обладает сродством к углероду и адсорбирует кислород в процессе термообработки). Кроме того, использование модифицированных УДА позволяет добиться равномерного распределения добавок в исходной шихте.

Порошки УДА, модифицированные Co, Ti (до 10 wt.%), а также немодифицированные порошки УДА глубокой степени очистки изготовлены на НП ЗАО „Синта“ (Минск). Исходные образцы диаметром 3–5 mm и высотой 2–4 mm спрессовывались при давлении 0.1–0.3 GPa. Эксперименты проводились в двух режимах: 1) в условиях высокого статического давления 7 Gpa, при этом использовался аппарат высокого давления типа „наковальня с углублением“ при температурах 1000–2300°C; 2) в вакууме ($1.33 \cdot 10^{-1}$ Pa) при температуре 1100°C.

Микротвердость полученных образцов измерялась на приборе ПМТ-3 при нагрузке $2N$, плотность определялась методом гидростатического взвешивания в CCl_4. Исследование микроструктуры проводилось на нетравленых шлифах и сколах образцов на металлографическом микроскопе „Микро-200“ и сканирующем

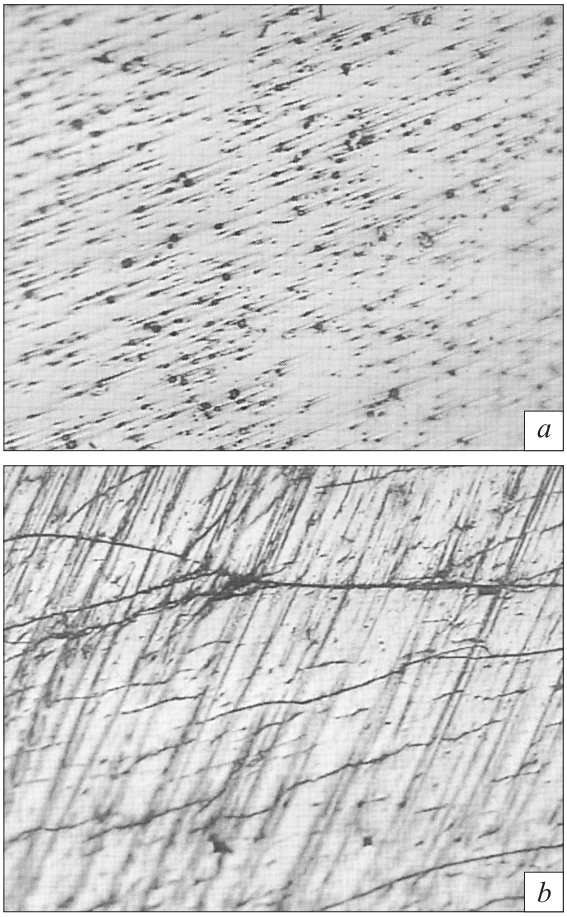

Рис. 1. Микроструктура образца на основе УДА, модифицированного кобальтом. Давление спекания 7 GPa, выдержка 15 s (×200). T, °C: a — 1300, b — 2300.

микроскопе-анализаторе „CamScan“, рентгеноструктурные исследования осуществлялись на дифрактометре ДРОН-3.

На первом этапе работы изучалась компактируемость немодифицированных порошков УДА глубокой степени очистки в условиях высоких давлений. В результате исследований было установлено, что при температуре спекания 1300°C микротвердость образца составляет 20 GPa при плотности 2.73 g/cm^3. Максимальаня микротвердость 30–35 GPa при плотности 2.85–2.90 g/cm^3 достигается при температурах спекания 1600–1800°C, при этом микроструктура образца содержит микропоры размером 2–5 μm в количестве до 5% от площади шлифа и поры 1–18 μm в количестве до 15%. Термобарическая обработка при температуре выше 1800°C активизирует процесс графитизации, который понижает плотность и микротвердость образцов.

На втором этапе работы изучалась спекаемость УДА, модифицированных Co и Ti. Для образцов, модифицированных Co, при повышении температуры спекания до 1300°C наблюдается рост плотности и микротвердости спеков. В частности, при давлении 7 GPa и температуре 1300°C в микроструктуре образца обнаружены точечные поры 2.5–5 μm в количестве до 30%, максимальная микротвердость установлена на уровне 25–31 GPa при плотности 2.83 g/cm^3 (рис. 1, a). Рентгеноструктурные исследования выявили в образце незначительное количество графита. При дальнейшем повышении температуры спекания плотность и микротвердость понижаются. Например, образец, полученный при давлении 7 Gpa и температуре 2300°C (рис. 1, b), имеет в микроструктуре разветвленную сеть микротрещин; точечные микропоры отсутствуют. Микротвердость составляет 14–16 GPa, плотность 2.7 g/cm^3. Рентгеноструктурный анализ показал наличие графита в образце.

В образцах на основе УДА, модифицированного Ti, при повышении температуры спекания до 1300°C также происходит рост плотности и микротвердости. В микроструктуре образца, обработанного при давлении GPa и температуре 1300°C, присутствуют точечные микропоры 1–2 μm в количестве до 10% (рис. 2, a). Максимальная микротвердость образца составляет 28–31 GPa при плотности 2.74 g/cm^3. Данные рентгеноструктурного анализа указывают на более высокую интенсивность

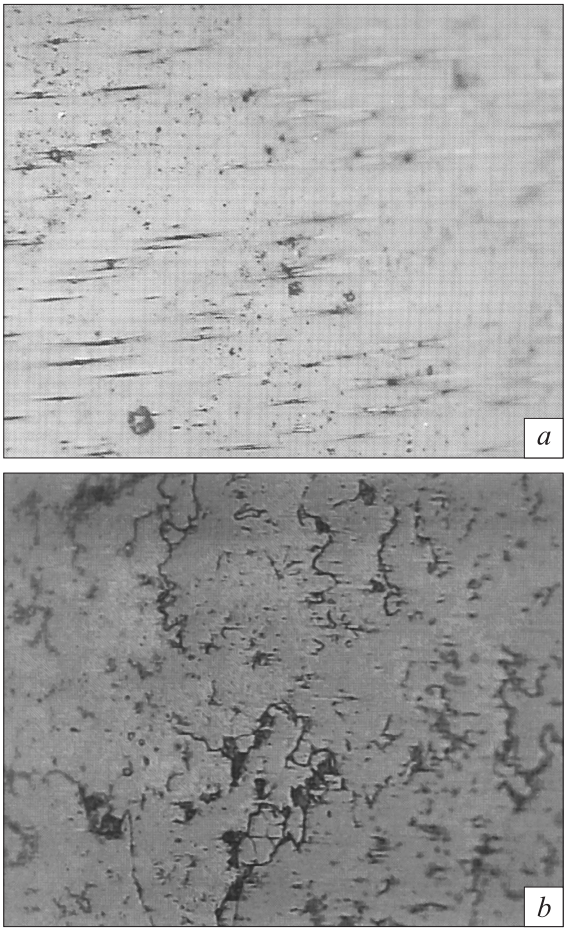

Рис. 2. Микроструктура образца на основе УДА, модифицированного титаном. Давление спекания 7 GPa, выдержка 15 s (×200). T, °C: a — 1300, b — 2300.

рефлекса (002) графита, чем в случае образца на основе УДА, модифицированного Co, полученного в аналогичных условиях, а также на наличие карбида титана в образце.

При исследовании с помощью сканирующего микроскопа на поверхности скола образца обнаружены тонкие пленки длиной $10-30\,\mu$m, покрывающие этот скол. По данным микроанализа содержание титана в пленке максимально (3.5 wt.%), далее на границе пленка–матрица содержание титана снижается до 2 wt.% и снова увеличивается до 2.5–3.0 wt.% при удалении от границы пленки в глубь матрицы. В микроструктуре образца, обработанного при давлении 7 GPa и температуре 2300°C, присутствуют микропоры от $1-2\,\mu$m и поры $10-25\,\mu$m (до 20%), а также микротрещины (рис. 2, *b*). Микротвердость образца составляет 26–29 GPa, В целом, образцы на основе УДА, модифицированного Ti, обладают более высокой хрупкостью, о чем свидетельствуют сколы и микротрещины по периметру отпечатка индентора при измерении микротвердости. В то же время в образцах на основе УДА, модифицированного Co, сколов и трещин при измерении микротвердости не наблюдалось.

Таким образом, было установлено, что образцы, полученные на основе модифицированных порошков УДА, имеют повышенные значения микротвердости и плотности при температуре спекания 1300°C по сравнению с немодифицированным порошком УДА. С повышением температуры спекания указанные выше параметры образцов уменьшаются.

На третьем этапе работы исследовались свойства продуктов вакуумного спекания УДА. Спекание в вакууме проводилось на образцах из немодифицированного металлами порошка УДА глубокой степени очистки. Полученные образцы имеют микротвердость 0.8–1.0 GPa, плотность $1.1-1.2\,\mathrm{g/cm^3}$ и содержат графит. В некоторых образцах обнаружены прозрачные частицы, волокна и чешуйки размером $100-750\,\mu$m с микротвердостью на уровне 10–50 GPa. Микротвердость частицы с размерами $700-750\,\mu$m и характерным алмазным габитусом оценена на уровне 100 GPa. Рентгеноструктурный анализ присутствия графита в этих частицах не обнаружил.

Таким образом, в настоящей работе установлено, что предварительное модифицирование УДА Co и Ti влияет на микроструктуру и свойства получаемых поликристаллов. Одна и та же добавка (Co) может как способствовать графитизации УДА (при высоких температурах спекания), так и не оказывать на нее заметного влияния (при достаточно низких температурах термообработки). Добавка Ti стимулирует образование графита при низкой температуре, однако при более высокой температуре твердость практически не изменяется, что может быть связано с образованием карбида титана. Режимы термобарической обработки, при которых достигаются оптимальные свойства образцов, также зависят от вида модифицирующей добавки. При спекании модифицированных Co и Ti порошков УДА при температуре 1300°C плотность образцов повышается от 2.73 до $2.83\,\mathrm{g/cm^3}$, а микротвердость — от 20 до 31 GPa (по сравнению с аналогичными характеристиками образцов на основе немодифицированного УДА). Термобарическое спекания при температурах выше 1800°C приводит вследствие графитизации к снижению плотности и микротвердости компактов для всех видов используемых в работе порошков.

При спекании образцов из немодифицированного УДА в вакууме достигается микротвердость образцов на уровне 1.0 GPa при плотности $1.1-1.2\,\mathrm{g/cm^3}$. В продуктах спекания обнаружены частицы, образовавшиеся в результате агрегирования УДА. Микротвердость этих частиц находится в пределах 10–100 GPa, что на 1–2 порядка выше, чем для матрицы на основе неагрегированного УДА.

Список литературы

[1] В.Ю. Долматов. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства применение. СПбГПУ, СПб (2003). 344 с.

[2] В.В. Даниленко, И.А. Петруша, Г.С. Олейник, Н.В. Даниленко. Сверхтвердые материалы *4*, 53 (1998).

[3] В.Ф. Бритун, А.В. Курдюмов. Сверхтвердые материалы **4**, 36 (1998).

[4] А.А. Шульженко, А.А. Бочечка, Л.А. Романко, А.М. Куцай, В.Г. Гаргин. Сверхтвердые материалы **6**, 50 (2000).

[5] Е.В. Звонарев, В.Т. Сенють, В.Б. Шипило, И.М. Старченко. Тез. докл. конф. „Новые материалы и технологии“. Минск (1996). С. 25.

[6] В.Б. Шипило, И.М. Старченко, Е.В. Звонарев, В.Т. Сенють. Материалы, технологии, инструменты (Минск) **2**, *4*, 61 (1997).