

УДК 621.762:621.921

П.А. Витязь, акад., д.т.н., проф.**В.Т. Сенюць, к.т.н.***Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси***М.Л. Хейфец, д.т.н., проф.***ГНПО «Центр» НАН Беларуси, Минск***А.Г. Колмаков, д.т.н.***Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН*

СПЕКАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ АЛМАЗОВ И ПЛОТНЫХ ФАЗ BN

Рассмотрены особенности получения в условиях высоких давлений и температур наноструктурных сверхтвердых материалов на основе наноалмазов, кубического и вюрцитного нитрида бора. Модифицирование высокодисперсных порошков наноалмазов и плотных фаз BN позволяет снизить пористость спеченных на их основе нанокомпозитов, стабилизировать их фазовый состав.

Ключевые слова: нанокомпозиты, наноалмазы, наноструктура, фазовый состав, сверхтвердые материалы.

Введение. Современные тенденции развития техники требуют разработки и применения новых материалов с повышенными прочностными и эксплуатационными характеристиками [1]. Традиционные методы улучшения их физико-механических свойств в значительной мере достигли своего предела. Один из новых методов повышения прочностных и эксплуатационных характеристик функциональных и инструментальных сверхтвердых композиционных материалов состоит в целенаправленном формировании их структуры, например, путем введения в матрицу наноразмерных модифицирующих добавок [2]. Другой метод заключается в термобарической обработке наноалмазов, а также наноструктурных порошков плотных форм нитрида бора – кубической (КНБ) и вюрцитной (ВНБ) модификаций BN в условиях высоких давлений и температур. В этом случае из-за затруднений при прессовании и опасности собирательной рекристаллизации высокодисперсных порошков алмаза и BN, обусловленных спецификой их поверхности и структуры, необходим поиск новых технологических решений, которые позволили бы повысить качество получаемых материалов.

Изложение основного материала. В работе исследовали структурные особенности сверхтвердых нанокомпозитов, полученных

в условиях высоких давлений и температур с использованием ультрадисперсных и наноструктурных порошков алмаза и плотных форм ВН. Для синтеза сверхтвердых нанокompозитов использовали следующие методы:

– спекание сверхтвердых композитов на основе ультрадисперсных порошков ВНБ и КНБ в условиях высоких давлений и температур;

– получение алмазных сверхтвердых нанокompозитов путем спекания модифицированных наноалмазов в условиях высоких давлений и температур.

Исходные материалы и методика эксперимента. Для получения поликристаллических сверхтвердых материалов (ПСТМ) на основе ВН применяли ультрадисперсные порошки КНБ каталитического синтеза с размерами частиц 0,3–0,5 мкм, а также порошок вюрцитного нитрида бора (ВНБ) взрывного синтеза производства Запорожского абразивного комбината. Алмазные нанокompозиты получали из порошков детонационных наноалмазов промышленной и глубокой очистки с размерами частиц 4–10 нм, а также из алмазосодержащей шихты детонационного синтеза производства НП ЗАО «Синта» (г. Минск).

Спекание порошков с целью получения сверхтвердых нанокompозитов проводили в аппарате высокого давления (АВД) «наковальня с лункой». Для оценки давления в камере синтеза использовали метод калибровки при комнатной температуре, основанный на сопоставлении усилия прессы и давления полиморфного превращения в реперном веществе, в качестве которых применяли Bi и PbSe . Контроль температуры осуществляли с помощью хромель-алюмелевой и платина-платинородиевой термопар. Для управления заданными параметрами спекания (длительность и мощность нагрева, а также усилие нагружения) использовался контроллер, разработанный на базе РС-совместимой промышленной рабочей станции.

Структурные исследования исходных порошков и продуктов спекания осуществляли на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) высокого разрешения «Miga» фирмы «Tescan» (Чехия), а также на атомно-силовом микроскопе NT-206 (ОДО «МикроТестМашины», Беларусь) в контактном режиме. Рентгеновские исследования порошков выполнены на дифрактометре фирмы «Bruker» D8 ADVANCE в Cu-K_α излучении в автоматическом режиме съемки. Фазовый и полуколичественный анализ дифрактограмм выполнен в программном обеспечении «EVA» в

объеме картотеки PDF-2 (Powder Diffraction File) International Centre for Diffraction Data. Определение периода кристаллической решетки, размеров кристаллитов, каждой структурной составляющей порошков выполнено в программном обеспечении Diffpac «TOPAS».

Спекание ПСТМ из ультрадисперсных порошков КНБ в условиях высоких давлений и температур. На первом этапе исследований в качестве исходного материала использовали субмикropорошки кубического нитрида бора (КНБ) каталитического синтеза с размерами 0,3–0,5 мкм производства ОИМ НАН Беларуси.

В результате структурных исследований было установлено, что формирование поликристаллов с наиболее низкой пористостью происходит при давлении спекания 7 ГПа в температурном диапазоне 1800–1900 °С. При более высоких температурах спекания происходит обратный фазовый переход КНБ в гексагональную модификацию BN, а при низких температурах спекания материал характеризуется высокой пористостью. Размер частиц КНБ в полученном в оптимальных условиях материале, по сравнению с исходными частицами, увеличился до 0,8–1,0 мкм. На основе образовавшихся частиц формируются обособленные агрегаты размером 2–4 мкм (рис. 1). Рекристаллизация частиц КНБ подтверждается и данными рентгеноструктурного анализа.

Из анализа АСМ-изображений можно заключить, что связь между отдельными частицами КНБ непрочная, между ними отсутствуют протяженные границы, отмечается достаточно высокое количество микро- и нанопор. Механические свойства полученных образцов также оказались не высокими: образцы материала характеризуются повышенной хрупкостью, их микротвердость составляет 10–12 ГПа.

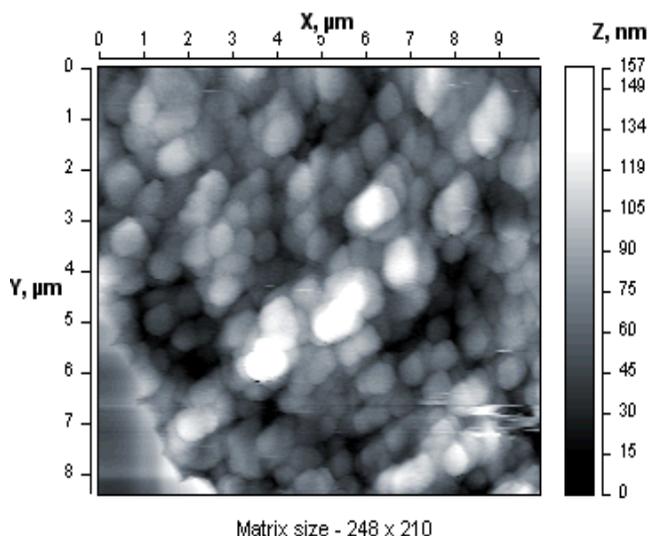
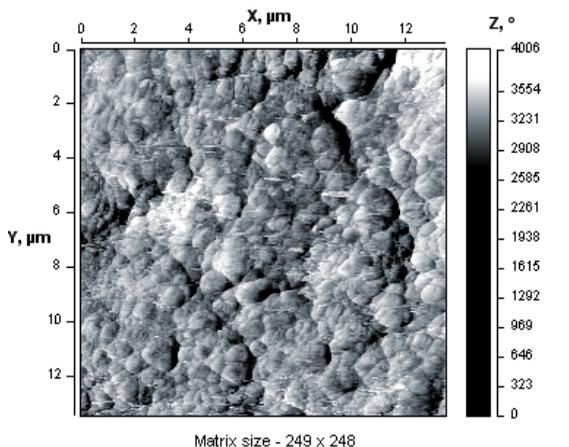


Рис. 1. Структура материала на основе ультрадисперсного порошка кубического BN

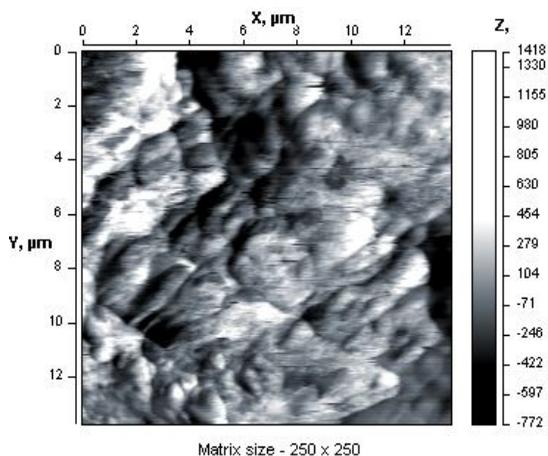
Спекание ПСТМ на основе модифицированных ультрадисперсных порошков КНБ в условиях высоких давлений и температур. На втором этапе изучали спекаемость модифицированных субмикropорошков КНБ. Перед спеканием порошки подвергались высокотемпературному отжигу при 900–950 °С в парах галогенов тугоплавких металлов (W, Ti), а также алюминия (Al) с целью формирования диффузионного покрытия зерен порошков КНБ [3].

Анализ структуры полученных поликристаллов показал, что материал в основном состоит из зерен размерами 0,5–0,8 мкм, обладающих субструктурой. При этом крупных зерен КНБ более 1 мкм в образцах отмечено не было, что свидетельствует о заторможенности процессов собирательной рекристаллизации. В ходе рентгеновских исследований не было отмечено образования гексагонального нитрида бора. Данные образцы обладают более высокой механической прочностью по сравнению с поликристаллами из порошков КНБ без покрытия. Микротвердость материала в зависимости от температуры спекания составила 20–25 ГПа. На рисунке 2 представлены изображения структуры излома

полікристаллов, отриманих з ультрадисперсних порошків КНБ, модифіцированих титаном і вольфрамом.



а)



б)

Рис. 2. АСМ-зображення мікроструктури спеченого ПСТМ, отриманого з ультрадисперсних порошків КНБ, модифіцированих титаном (а) і вольфрамом (б)

Виконаний рентгеноструктурний аналіз спечених ПСТМ показав присутність боридів і нітридів титану і вольфраму TiB_2 , TiN , WN , B_2W_5 для ПСТМ, отриманих з субмікропорошків КНБ- Ti і КНБ- W відповідно.

Порошок вюрцитного BN перед спеканием модифицировали алюминием. Алюминий в процессе высокотемпературного отжига частично переходит в наноструктурные бориды и нитриды алюминия, а также оксид алюминия переменного состава, что дополнительно способствует дисперсному упрочнению и измельчению структуры синтезируемых поликристаллов. Кроме того, в процессе отжига в защитной (восстановительной) атмосфере осуществляется активация порошка вюрцитного BN и происходит рафинирование поверхности его частиц. На основе рентгеноструктурных исследований установлено, что после спекания ВНБ частично сохраняется, а частично переходит в КНБ с сохранением высокой дисперсности структуры материала.

Структура излома материала, полученного на основе вюрцитного BN после модифицирования алюминием и спеченного при давлении 5,5 ГПа, показана на рисунке 3.

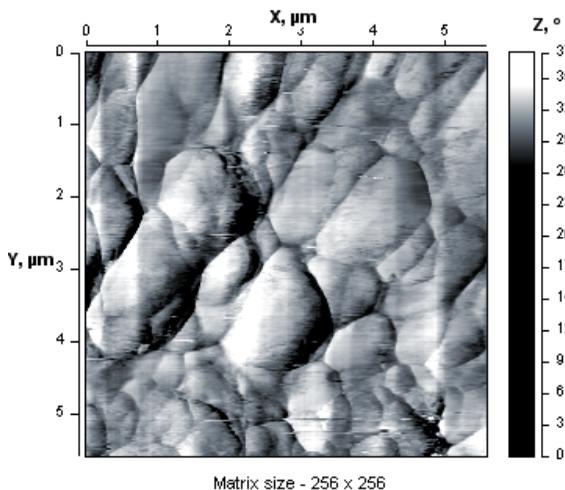


Рис. 3. Микроструктура излома спеченного ПСТМ, полученного из вюрцитного BN, модифицированного алюминием [3]

Получение алмазных сверхтвердых нанокompозитов путем спекания модифицированных наноалмазов в условиях высоких давлений и температур. В настоящее время разрабатываются новые технологии получения алмазных нанокompозитов путем компактирования наноалмазов без их рекристаллизации.

Ультрадисперсний алмазний агрегат и графит, находящиеся в нанодисперсном состоянии, представляют собой метастабильную систему. В результате существует возможность фазового перехода «графит–алмаз» в широком диапазоне давлений и температур, в т. ч. ниже линии равновесия «массивных» графита и алмаза на фазовой диаграмме состояния углерода.

Наиболее предпочтительной представляется схема синтеза, когда углеродный материал непосредственно наносится на поверхность частиц наноалмаза, что в свою очередь, позволяет:

- увеличить площадь контакта нанодисперсных частиц алмаза и графита (графитоподобного углерода);
- создать условия для когерентного срастания на границе «алмазная частица–графитовая частица»;
- обеспечить непосредственный контакт алмазной поверхности и графита для увеличения вероятности зародышеобразования алмаза вследствие автоэпитаксии;
- минимизировать количество примесей в получаемых алмазных частицах.

Рассматривался вариант синтеза наноструктурных алмазных материалов путем компактирования наночастиц алмаза с графитоподобным углеродом (нанографитом) на поверхности.

В качестве исходного материала использовали наноалмазы, поверхность которых покрыта тонким слоем неалмазного углерода (нанографита) толщиной около 1 нм. Углеродное покрытие формировали путем отжига очищенных наноалмазов в вакууме при 10^{-3} мм рт. ст. и температуре 1000 °С. Спекание порошка проводили при давлениях 2,5–7,5 ГПа в диапазоне температур 1300–2300 °С в течение 10–60 с. Результаты микроструктурных исследований анализировали по специально предложенной оригинальной методике на диаграмме состояния, совмещающей фазовый состав, структуры и свойства материала [4].

Синтез алмазного наноструктурного поликристаллического материала в этом случае происходит при достаточно низких давлениях и температурах путем, подобным каталитическому, когда наночастицы углерода можно рассматривать в качестве катализаторов синтеза алмаза при сочетании механизмов роста кристаллов и поликристаллов. В результате образуются две подсистемы частиц – на нано- и микроструктурном уровне.

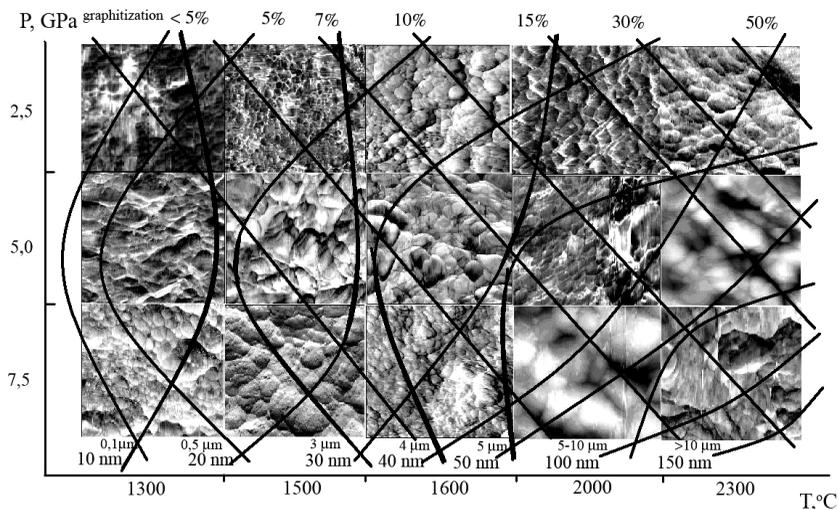


Рис. 4. Микроструктуры поликристаллов из наноалмазов с неалмазными формами углерода на поверхности после термобарической обработки в течение 15 с. Размеры кристаллитов алмаза в нанометрах, поликристаллических частиц в микрометрах, степень графитизации спеченного материала в процентах

При термобарической обработке композиционного порошка алмаз – графитоподобный углерод в тонких поверхностных слоях на основе неалмазного (графитоподобного) углерода происходит его превращение в алмаз (алмазоподобный углерод), при этом исходные агрегаты из частиц наноалмаза объединяются в более крупные частицы с сохранением первичной структуры. В этом случае возможно образование частиц алмаза субмикронного и микронного диапазонов (рис. 4). Рентгеноструктурным анализом и просвечивающей электронной микроскопией установлено, что частицы обладают субструктурой, характерной для исходных нанопорошков алмаза. В материале, полученном при температуре 1300–1600 °С, размер алмазных кристаллитов несколько увеличен по сравнению с размером исходных частиц наноалмаза и составляет 20–30 нм, размеры поликристаллических частиц составляют 3–5 мкм. С ростом температуры до 2300 °С и давления до 7 ГПа отмечается образование поликристаллических областей размерами до 10 мкм при величине алмазных кристаллитов порядка 100–150 нм [5].

На рисунке 4 видно, что спекание наноалмазов при относительно низких давлениях и высоких температурах приводит к интенсивной

графітизації матеріала. Одной из причин графітизації наноалмазов при их высокотемпературном спекании является кислород [6]. Предварительная вакуумная термообработка наноалмазов позволяет удалить поверхностные кислородсодержащие соединения, тем самым повысить устойчивость наноалмаза против графітизації. Кроме вакуумной термообработки значительное влияние на фазовый состав наноалмазов оказывает высокотемпературная обработка в различных газовых средах. Если при отжиге в инертной атмосфере растет отношение sp^2/sp^3 связанного углерода, то есть увеличивается доля графитовой фазы, то при отжиге в атмосфере водорода существует интервал температур, в котором растет доля sp^3 гибридного углерода [7]. Для повышения содержания алмазной фазы в образцах, спеченных при давлениях менее 5 ГПа, осуществляли отжиг наноалмазных порошков в атмосфере метана при температуре 900 °С. После отжига проводили термобарическую обработку наноалмазов при давлении 2,0 ГПа и температуре 1500 °С при изотермической выдержке в течение 15–30 с. В результате был получен материал, состоящий из поликристаллических ограненных частиц с размерами 0,3–0,5 мкм (рис. 5).

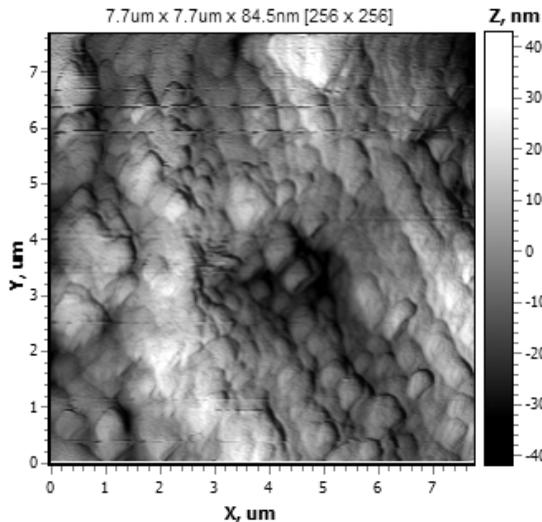


Рис. 5. Структура излома композита на основе наноалмазов после вакуумной термообработки, отжига в углеводородной атмосфере и спекания под давлением [8]

Исследование фазового состава композитов на основе наноалмазов, подвергнутых предварительному отжигу в вакууме и углеводородной атмосфере показало, что основной кристаллической фазой в полученных образцах является алмаз, а не графит [6]. При этом сохраняется свыше 50 % алмазной фазы с размерами кристаллитов алмаза в пределах 10–30 нм.

Выводы. Модифицирование ультрадисперсных порошков ВНБ и КНБ позволяет снизить пористость спеченных на их основе материалов, увеличить их твердость по сравнению с поликристаллами из порошков плотных форм VN без покрытия. Модифицирование тугоплавкими металлами и их соединениями препятствует рекристаллизации и обратному превращению в гексагональную модификацию VN при одинаковых условиях спекания. В случае модифицирования вюрцитного VN алюминием наблюдается активация фазового превращения ВНБ → КНБ при более низких давлениях по сравнению с не модифицированными порошками ВНБ.

Установлено, что при спекании алмазного нанопорошка, поверхность которых покрыта тонким слоем неалмазного углерода (толщиной около 1 нм), синтез материала происходит в равновесных условиях при достаточно низких давлениях (менее 4 ГПа) и температурах (менее 1400 К) путем, подобным каталитическому, а не прямой трансформацией решетки графита в алмазную, характерной для прямых превращений графит – алмаз (при статических давлениях свыше 10 ГПа).

В материале, полученном при температуре 1300–1600 °С, размер алмазных кристаллитов несколько увеличен по сравнению с размером исходных частиц наноалмаза и составляет 20–30 нм, размеры поликристаллических частиц составляют 3–5 мкм. С ростом температуры до 2300 °С и давления до 7 ГПа отмечается образование поликристаллических областей размерами до 10 мкм при величине алмазных кристаллитов порядка 100–150 нм. Вакуумная термообработка наноалмазов в сочетании с отжигом в углеводородной атмосфере и спекании при давлениях менее 5 ГПа позволяет получить материал на основе наноалмазов, содержащий свыше 50 % алмазной фазы с размерами кристаллитов алмаза в пределах 10–30 нм.

Список використаної літератури:

1. Технологии производства инструментов с пластинами из наноструктурных сверхтвердых материалов / П.А. Витязь, В.Т. Сеньоть, И.В. Валькович и др. // Процеси механічної обробки в

- машинобудуванні : зб. наук. пр ; відпов. ред. *Г.М. Виговський*, к.т.н., проф. – Житомир : ЖДТУ, 2011. – Вип. 10. – С. 88–98.
2. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками / *П.А. Витязь, В.И. Жорник, В.А. Кукареко и др.* – Минск : Белорусская наука, 2011. – 522 с.
 3. Получение сверхтвердых поликристаллов на основе нитрида бора плотных форм после модифицирования / *В.Т. Сенють, С.А. Ковалева, Е.И. Мосунов и др.* // Порошковая металлургия: инженерия поверхности, новые порошковые композиционные материалы. Сварка : сб. докл. 8-го Междунар. симп. (Минск, 10–12 апр. 2013). В 2 ч. Ч. 1 / Нац. акад. Наук Беларуси и др. ; редкол. : *П.А. Витязь* (гл. ред.) и др. – Минск : Беларус. наука, 2013. – С. 513–518.
 4. *Аносов В.Я.* Основы физико-химического анализа / *В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков.* – М., 1976. – 504 с.
 5. Синтез алмазных наноструктурных материалов на основе наноалмазов / *П.А. Витязь, В.Т. Сенють, М.Л. Хейфец и др.* // Докл. НАН Беларуси. – 2012. – Т. 56. – № 6. – С. 87–91.
 6. *Долматов В.Ю.* Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение / *В.Ю. Долматов.* – Спб. : НПО «Профессионал», 2011. – 536 с.
 7. *A. Ya. Vul.* Characterization and physical properties of UNCD particles / *A. Ya. Vul* // Ul-tranacrystalline diamond: synthesis, properties and applications by O.Shenderova // William Andrew Publishing. – 2006. – 600 p.
 8. Изучение структуры углеродных композитов на основе наноалмазов и алмазосодержащей шихты детонационного синтеза / *В.Т. Сенють, Л.В. Маркова, Т.В. Гамзелева и др.* // Сб. науч. статей «Наноструктуры в конденсированных средах» ; редкол. : *П.А.Витязь* (отв. ред.) и др. – Мн. : Изд. центр БГУ, 2011. – С. 99–105.

ВИТЯЗЬ Петр Александрович – академик, доктор технических наук, профессор, руководитель аппарата Президиума НАН Беларуси.

Научные интересы:

- материаловедение;
- порошковая металлургия;
- технология машиностроения.

СЕНЮТЬ Владимир Тадеушевич – кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории наноструктурных и сверхтвердых материалов Объединенного института машиностроения НАН Беларуси.

Научные интересы:

- материаловедение сверхтвердых и наноструктурных материалов;
- технология машиностроения.

ХЕЙФЕЦ Михаил Львович – доктор технических наук, профессор, Заместитель академика-секретаря Отделения физико-технических наук НАН Беларуси.

Научные интересы:

- материаловедение;
- оборудование и технология машиностроения.

КОЛМАКОВ Алексей Георгиевич – доктор технических наук, Заместитель директора Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук.

Научные интересы:

- материаловедение;
- многоуровневый системный физико-химический и мультифрактальный анализ материалов.

Статья поступила в редакцию 21.03.2012