

Получение, структура, свойства

УДК 621.921.34

В. З. Туркевич*, В. М. Колодніцький**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

*vturk@ism.kiev.ua

**stmj@ism.kiev.ua

Про досягнення Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля в галузі синтезу і спікання надтвердих матеріалів за період діяльності в складі НАН України

Представлено основні досягнення Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України в області синтезу і спікання надтвердих матеріалів при екстремально високих p , T -параметрах за період діяльності в складі НАН України.

***Ключові слова:** синтез, надтверді матеріали, алмаз, кубічний нітрид бору, високі тиски і температури, монокристали, полікристали, нанокристали, інструменти.*

24 листопада 2018 року виповнюється 100 років з дня заснування Національної академії наук України. Цій визначній події в історії вітчизняної науки, що має велике міжнародне значення, передувала плідна патріотична діяльність кількох поколінь українських учених.

Національна академія наук України (НАН України) – це найвища потужна наукова установа нашої держави. Основною метою діяльності Академії є отримання нових й узагальнення наявних знань про природу, людину та суспільство; створення наукових основ науково-технічного, соціально-економічного і культурного розвитку країни; підготовка висококваліфікованих наукових кадрів [1].

У складі НАН України, у колі провідних наукових колективів матеріалознавчого напрямку, вже більше 46 років (з 1972 р.) працює Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля.

За цей час Інститут склався як колектив вчених, інженерів-виробничників, що вирішує на фундаментальних фізико-хімічних основах актуальні завдання створення і застосування алмазних та алмазоподібних матеріалів, необхідних для виготовлення інструментів, в електроніці, машино- і приладобудуванні

[2, 3]. Їхнє різноманітне багатоцільове використання для точіння, свердління, фрезерування, шліфування, деформуючої обробки, для виготовлення функціональних конструктивних елементів визначає успіх високих технологій виготовлення прецизійних виробів для інформаційної техніки, оптичних елементів, особливо відповідальних вузлів приладо- та машинобудування. Промислове застосування таких розробок визначає ефективність, а іноді навіть пряму можливість здійснення технологічних процесів двигуно- і турбобудування та виробництва атомної техніки. Вони сприяють прогресу оборонної техніки і ракетобудування, виготовлення крупних лазерних дзеркал, підвищенню якості екранів телевізорів і мобільних телефонів, одержанню приладів нічного бачення і багатьох інших відповідальних елементів сучасної техніки.

За період своєї діяльності в системі НАН України в Інституті було створено наукову школу в галузі матеріалознавства синтетичних надтвердих матеріалів, одержаних при високих температурах і тисках, і впровадження їх у виробництво [4]. Це колектив висококваліфікованих спеціалістів різних поколінь, об'єднаних спільними підходами до розв'язання проблем, стилем роботи й мислення, оригінальністю ідей і методів їх реалізації, який сформував і нині розвиває три основні напрями науково-дослідної роботи:

- вивчення впливу високих тисків на матеріали, технологічне використання високих тисків у виробничих процесах;
- дослідження фізико-хімічних процесів одержання монокристалічних дисперсних, плівкових, композитних структурованих надтвердих матеріалів в широкому діапазоні температур і тисків, створення нових технологій одержання функціонально орієнтованих матеріалів і виробів на їх основі;
- розвиток наукових основ створення новітніх високих технологій обробки металів і неметалів інструментом із надтвердих матеріалів, розробка методів і технологій застосування функціонально орієнтованих матеріалів в базових галузях промисловості.

Головним, з досвіду Інституту, є опанування організацією системної роботи – від інформаційно спрямованого пошуку і фундаментального дослідження до створення і широкого використання нових надтвердих матеріалів, запровадження нових процесів виробництва, нестандартного технологічного обладнання і приладів в різних індустріальних процесах.

Вченими Інституту науково обґрунтовано оригінальні конструкції апаратів високого тиску типу “ковадла із заглибленнями”, “тороїд”, багатопуансонних. Розроблено гамму апаратів з об'ємом реакційної комірки від 2 до 80 см³ для застосування на пресових установках зусиллям від 6,3 до 50 МН. На конструкції розроблених і застосованих в інституті апаратів високого тиску і на преси із зусиллям у 12 і 15 тисяч тонн одержано патенти США, Великої Британії, Франції, Німеччини, Японії та інших країнах. На базі цих апаратів створено промислову технологію спонтанного синтезу алмазу, вирощування алмазу і кубічного нітриду бору. Було побудовано за розробками інституту більше десяти спеціалізованих заводів в Україні, Росії, Вірменії, Білорусі, Болгарії.

Вперше запропоновано нові нетрадиційні розчинники вуглецю для синтезу алмазу. Ці розробки було визнано за кордоном і запатентовано в США, Франції, Великій Британії, Японії, Канаді. Продано ліцензії на розробки інституту в Китай, Індію, Німеччину, Ізраїль, Голландію, Росію.

Встановлено, що утворення алмазів при високому статичному тиску і високій температурі – це є ріст кристалів із перенасиченого розчину вуглецю в розплаві металів за рахунок дифузії атомів або кластерів (в залежності від

умов синтезу) через розплав при екстремально високих тиску і температурі. При цьому джерелом центрів кристалізації є кристаліти графіту. Розвинуто теорії капілярних процесів і змочування у розплавах, твердих тілах і термо-дифузійних процесах при високих тисках.

Вперше створено спосіб синтезу монокристалів алмазу з використанням сплаву-розчинника вуглецю, який містить кристаліти графіту; синтезовано високочисті структурно досконалі монокристали алмазу великих розмірів і отримано різнокольорові алмази; розроблено спосіб синтезу напівпровідникового алмазу з використанням гетера азоту – магнію; одержано алмаз з металічною провідністю в системі Mg–В надпровідний наноструктурний диборид магнію конструкційного призначення з високим рівнем механічних властивостей. Виконано квантово-хімічні дослідження електронної будови молекулярних комплексів і фрагментів кристалічних структур, що моделюють властивості надтвердих матеріалів.

Науковим та інженерно-технічним колективом Інституту створено більше сотні нових надтвердих моно-, полікристалічних і композиційних матеріалів, знайдено ефективне застосування інструментів і конструкційних виробів з них. Учені Інституту отримали значні наукові результати в галузі синтезу та спікання надтвердих матеріалів і здобули міжнародний авторитет та загальне визнання:

- Обґрунтовано формування при надвисоких тисках і температурах дво- і триелементної надтвердих структур.

- Отримано (синтезовано) монокристали алмазу з напівпровідниковими властивостями.

- Встановлено точні значення модулів пружності, міцності під час стиснення, в'язкості руйнування кристалів алмазу і cBN, їх полікристалів.

- Вивчено умови адгезійного контакту склокерамічних покриттів і зерен.

- Отримано мікро-, субмікро- і нанопорошки алмазу.

- Встановлено закономірності капілярних процесів в розчинах вуглецю і VN в розплавах металів і їх нітридів, що ведуть до утворення при високих тисках центрів кристалізації алмазу, cBN і їх росту.

- Визначено закономірності формування структурованих композитів абразивного призначення з алмазними і cBN-зернистими наповнювачами в металевих, склокерамічних і резинополімерних матрицях.

- Розвинено наукові основи керування фізико-хімічними процесами відновлення, карбідизації і росту досконалих монокристалів карбідів (WC та TiC) і одержання твердих розчинів цих карбідів, їх взаємодії з алмазом і кубонітом, оптимального структуроутворення в шаруватих і градієнтних матеріалах на основі твердих сплавів, використання прецизійно контрольованого газового середовища. Створено нове технологічне обладнання, виконано їх промислову реалізацію.

- Вивчено процеси електро-, хімічного і механічного руйнування матеріалів, що обробляються алмазними і cBN-інструментами.

- Вивчено закономірності зносу й руйнування контактних алмазних зерен і зерен КНБ, закріплених у різних зв'язках, при абразивній обробці металевих (сталь, титан, алюміній) і неметалевих (кераміка, скло, композити) матеріалів.

- Вивчено формування алмазоутримуючих металопокриттів в процесах гальванопластики й гальваностегії.

– Визначено можливість прискорення нарощування на затравці вуглецевої маси в процесі кристалізації великих алмазних кристалів як безбарвних, так і різного забарвлення методом температурного градієнта.

– Визначено закономірності механіки руйнування алмазовмісних композитів з твердосплавними і металевими матрицями та встановлено уточнені характеристики їх міцності, зносу і в'язкості руйнування при статичних і динамічних навантаженнях.

– Розвинено основи термомеханіки малоциклового деформування та оцінки граничного стану з числовим розрахунком розподілу механічних і термічних напружень в багатоелементних апаратах високого тиску з різномодульних матеріалів в широкому інтервалі температур нагріву.

– Розвинено теорію термомеханіки для опису процесу фазового переходу графіту в алмаз методами чисельного комп'ютерного моделювання з урахуванням зміни характеристик різномодульних матеріалів реакційної суміші при високих тисках і температурах в умовах кристалізації алмазних зерен з розплаву під надвисоким тиском.

– Розв'язано задачі термомеханіки контактної взаємодії при алмазному мікроточінні алюмінію і при точінні різцями з КНБ покриттів, наплавлень і різних деталей складної форми.

– Створено сучасний аналітичний центр дослідження і діагностики структурних і фізико-хімічних властивостей матеріалів з можливістю проведення структурного, елементного, дисперсного та ізотопного складу поверхні й поверхневих шарів на нанорівні. Розроблено методики й виготовлено нове обладнання для дослідження *in situ* фазових переходів в матеріалах під дією надвисоких тисків і деформацій зсуву в алмазних ковадлах, визначення стану електропровідної поверхні методом скануючої тунельної мікроскопії з використанням напівпровідникових алмазних наноінденторів, а також для високотемпературного термічного аналізу під високим тиском. Створено алмазну випробувальну лабораторію для здійснення експертизи надтвердих матеріалів та інструменту на їх основі.

– Вивчено механізм впливу високих тисків і температур на структуру, надпровідні й механічні властивості високотемпературних керамічних надпровідників, досліджено процеси формування надпровідних сполук.

Колектив Інституту за час своєї діяльності в академічному статусі створив цілий ряд нових матеріалів і розробив промислові технології їх виготовлення:

– алмазно-твердосплавні пластини (АТП) і полікристалічний кубічний нітрид бору конструкційного призначення;

– алмазний композиційний термостійкий матеріал (АКТМ);

– надтверді матеріали в системі чотирьох хімічних елементів: бор–азот–кисень–вуглець;

– кубічний карбоніт бору, який є другою після алмазу сполукою за твердістю;

– новий композит на основі нітриду бору, нітриду кремнію і нанопорошків алмазу;

– композиційний надтвердий (більше 40 ГПа) надпровідний матеріал, який складається з каркаса кристалів карбиду бору і алмазу;

– наноструктурний керамічний матеріал конструкційного призначення на основі ітрію–барію–кобальту;

– надпровідний алмаз із полікристалічною дендритною структурою й металевим типом провідності, а також гібридний композиційний матеріал (гіб-

ридайт), зносостійкість якого до шести разів перевищує зносостійкість матеріалу АКТМ при точінні граніту;

– новий клас твердих речовин, так званих МАХ-матеріалів, які об'єднують кращі характеристики металів і кераміки.

Здійснено дослідження температур і фазових перетворень, фазового та елементного складу сплавів систем *3d*-перехідних металів з вуглецем і фазових рівноваг під високим тиском у багатокомпонентних системах, які вміщують нітрид бору. За допомогою термодинамічного розрахунку з використанням феноменологічних моделей, у яких параметри взаємодії було знайдено на основі експериментальних даних, побудовано діаграми стану багатокомпонентних систем при високих тисках [5, 6], зокрема, 16 двокомпонентних і 9 трикомпонентних систем, встановлено закономірності кристалізації алмазу в системах, які вміщують вуглець, і 7 діаграм стану дво- та трикомпонентних систем за участю бору та його сполук під високим тиском, які дозволили пояснити причину існування мінімальних значень тиску і температури кристалізації кубічного нітриду бору, розробити рекомендації із вдосконалення процесу синтезу кубічного нітриду бору та інших надтвердих сполук [7].

На синхротроні SPring-8 досліджено кінетику кристалізації алмазу за тиску 8,8 ГПа в 12 системах, що містять воду. Одна з них – це система Al–B–C [8], діаграма плавкості якої показує, що область кристалізації алмазу знаходиться поруч з областю кристалізації карбіду Al_4C_3 . З цього випливає, що використання сплавів, у яких може відбуватися одночасна кристалізація алмазу і карбіду алюмінію, є недоцільним, оскільки це призводить до включення Al_4C_3 , а він дуже легко взаємодіє з вологою повітря, і вже після тижня перебування на повітрі зразки просто розкладаються. Проте, якщо взяти для синтезу матеріалу вуглець і AlB_{12} , то такий політермічний переріз не містить області кристалізації Al_4C_3 , в результаті чого утворюються міцні зразки з високими фізико-механічними характеристиками.

Вагомих наукових результатів Інститут досяг в останні роки своєї діяльності.

При виконанні проекту FLINTSTONE програми ЄС Горизонт 2020 [9] встановлено, що високий (7–8 ГПа) тиск гальмує розкладання сполуки FeN_x , а розплав, що утворюється при температурах ~ 2000 °С, є високоактивним алмазоутворюючим агентом у контакті з вуглецем. За методом просочування в умовах *p*, *T*-дії одержано новий композит системи $C_{ал}-Fe(C_xN_y)$, структура якого формується за механізмами рекристалізаційної повзучості, який забезпечує зрощування алмазних частинок. За стійкість до алмазо-абразивного зношування композит $C_{ал}-Fe(C_xN_y)$ не поступається матеріалам типу АТП і $C_{ал}-SiC$.

Активованим спіканням при високих *p*, *T*-умовах алмазних мікропорошків з добавкою *n*-шарових графенів ($n < 4$) в кількості 0,05–0,20 % (за масою) отримано новий зносостійкий надтвердий алмазний композиційний матеріал з міцністю на 35 % вище, ніж у полікристалів, отриманих без добавки *n*-шарових графенів [10]. Високі фізико-механічні властивості нового матеріалу досягнуто завдяки трибологічним характеристикам *n*-шарових графенів, які вводяться в шихту, що забезпечує зменшення тертя між алмазними зернами та їх заклинювання на етапі холодного ущільнення шихти.

Розроблено новий матеріал на основі твердого розчину ніобію у МАХ-фазі Ti_3AlC_2 для паливних комірок і пантографів електротранспорту з високою стійкістю у водневому та окисному середовищі при 600 °С, низьким коефіцієнтом тертя і високою зносостійкістю та стабільністю при термоцик-

луванні до 1200 °С [11]. За високотемпературною стійкістю на повітрі він майже вдвічі переважає сталі Crofer і є вдвічі легшим за них, що дозволяє істотно зменшити вагу паливних комірок.

Вперше розроблено мікрOMEханічну модель композиційних алмазовмісних матеріалів з недосконалою міжфазною границею для прогнозування впливу її фізико-механічних властивостей, а саме контактної теплопровідності, контактної пружності, міцності на розтяг і питомої роботи адгезії на фізико-механічні та експлуатаційні характеристики алмазовмісних композитів [12].

Вивчено закономірності росту монокристалів алмазу шляхом розчин-розплавної кристалізації в системах Fe–Mg–Al–C, Fe–Mg–C, Mg–C при тисках до 8 ГПа і температурах до 2000 °С; визначено граничні значення тиску і температур у ростових об'ємах для вирощування структурно досконалих кристалів і зроблено узагальнення відносно змінення швидкості росту кристалів в цих системах [13].

Розроблено модель процесу різання інструментом з PCBN з самоадаптивним покриттям [14], що враховує вплив зміни трибологічних параметрів контактної взаємодії інструменту з оброблюваним матеріалом унаслідок утворення в зоні різання вторинних структур у вигляді поліоксидних склоподібних плівок товщиною 20–50 нм, що виконують роль твердого змащення. Аналіз результатів моделювання та їх експериментальна перевірка показують, що максимальною ефективністю за критерієм зниження термосилового навантаження на ріжучий інструмент будуть характеризуватися покриття, фазова трансформація в яких з утворенням поліоксидних плівок буде відбуватися за температур 600–700 °С.

В даний час Інститут здійснює фундаментальні дослідження в області створення нових надтвердих, ультратвердих, керамічних і композиційних матеріалів, структурованих і смарт-матеріалів, які знайдуть своє застосування в промисловості й техніці, медичній та оборонній галузях. Тематика зі створення нових надтвердих матеріалів є дуже актуальною і користується підтримкою міжнародної наукової спільноти, що підтверджується наданням Інституту грантів міжнародних рамкових програм FP7 і “Горизонт”.

Представлены основные достижения Института сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины в области синтеза и спекания сверхтвердых материалов при экстремально высоких р, Т-параметрах за период деятельности в составе НАН Украины.

Ключевые слова: синтез, сверхтвердые материалы, алмаз, кубический нитрид бора, высокие давления и температуры, монокристаллы, поликристаллы, нанокристаллы, инструменты.

Basic achievements of the Bakul Institute for Superhard Materials in the field of synthesis and sintering of superhard materials at extremely high p, T parameters while being in the composition of the National Academy of Science of Ukraine are presented.

Keywords: synthesis, superhard materials, diamond, cubic boron nitride, high pressure and temperature, single crystals, polycrystals, nanocrystals, tools.

1. Статут Національної академії наук України // <http://zakon5.rada.gov.ua/laws/show/n0001550-02>
2. Новиков Н. В., Шульженко А. А., Ивахненко С. А., Боримский А. И. Основные достижения Института сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины в области синтеза и спекания сверхтвердых материалов // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. / Отв. ред. Н. В. Новиков, А. А. Шульженко; НАН Украины. Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля. – К., 2011. – С. 6–13.

3. Новиков Н. В. О достижениях Института сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины в области синтеза и спекания сверхтвердых материалов за 50 лет деятельности // Сверхтв. материалы. – 2011. – № 3. – С. 3–8.
4. Научная школа Института сверхтвердых материалов / Редкол.: гл. ред. Н. В. Новиков и др.; сост. Н. И. Колодницкая; НАН Украины, Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля. – К., 2017. – 592 с.
5. Туркевич В. З., Стратийчук Д. А., Туркевич Д. В. Термодинамічний розрахунок діаграми стану системи Si–C при тисках до 8 ГПа // Сверхтв. материалы. – 2016. – № 2. – С. 95–98.
6. Turkevich V. Z., Turkevich D. V., Solozhenko V. L. Phase diagram of the B–B₂O₃ system at pressures to 24 GPa // Там же. – 2016. – № 3. – С. 89–91.
7. Туркевич В. З. Синтез і спікання надтвердих матеріалів: термодинаміка та кінетика // Вісн. НАН України. – 2018. – № 1. – С. 28–33.
8. Туркевич В. З., Стратийчук Д. А., Туркевич Д. В. Термодинамический расчет диаграммы состояния системы Al–B–C при давлении 7,7 ГПа // Сверхтв. материалы. – 2016. – № 6. – С. 14–19.
9. Туркевич В. З. Вхідження академічної установи у світовий науковий простір на прикладі Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля // Вісн. НАН України. – 2018. – № 5. – С. 54–55.
10. Шульженко А. А., Яворска Л., Соколов А. Н. и др. Фазовые превращения n-слойных графенов в алмаз в условиях высоких давлений и температур // Сверхтв. материалы. – 2017. – № 2. – С. 3–13.
11. Ivasyshyn A., Ostash O., Prikhna T. et al. Oxidation resistance of materials based on Ti₃AlC₂ nanolaminate at 600 °C in air // Nanoscale Res. Lett. – 2016. – **11**, N 1, art. 358.
12. Kushch V. I. Interacting ellipsoidal inhomogeneities by multipole expansion method and effective conductivity of particulate composite // Int. J. Eng. Sci. – 2017. – **115**. – P. 1–13.
13. Коваленко Т. В., Ивахненко С. А., Лысаковский В. В. и др. Дефектно-примесный состав монокристаллов алмаза, выращенных в системе Fe–Mg–Al–C // Сверхтв. материалы. – 2017. – № 2. – С. 14–19.
14. Клименко С. А., Клименко С. Ан., Манохин А. С., Береснев В. М. Особенности применения режущих инструментов из поликристаллического кубического нитрида бора с защитным покрытием // Там же. – 2017. – № 4. – С. 88–100.

Надійшла 30.07.18