

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, МЕТАЛЛУРГИЯ

УДК 621.762:536.75

П. А. ВИТЯЗЬ¹, В. Т. СЕНЮТЬ¹, М. Л. ХЕЙФЕЦ²

**СИНТЕЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ
ИЗ МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОАЛМАЗОВ**

¹*Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: vsenyut@tut.by,*

²*ОАО «НПО «Центр» НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: mlk-z@mail.ru*

Изучено влияние модифицирующего отжига и технологических режимов спекания под давлением на структуру и фазовый состав поликристаллических сверхтвердых материалов на основе наноалмазов и алмазосодержащей смеси детонационного синтеза. Показано, что атмосфера, в которой осуществляется отжиг, влияет на содержание алмазной фазы и размер кристаллитов наноалмазов после спекания под давлением. В результате модифицирования наноалмазов кремнием в сочетании с вакуумным отжигом синтезирован композиционный нанопорошок алмаз–SiC, который служит основой для спекания алмазных наноструктурных компактов увеличенного диаметра.

Ключевые слова: наноалмазы, модифицирование, высокое давление и температура, спекание, нанопорошок алмаз–SiC.

P. A. VITYAZ¹, V. T. SENYUT¹, M. L. KHEIFETZ²

SYNTHESIS OF POLYCRYSTALLINE SUPERHARD MATERIALS FROM MODIFIED NANODIAMONDS

¹*The Joint Institute of Mechanical Engineering of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: vsenyut@tut.by,*

²*Open joint stock company “NPO “Center” of the National Academy of Science of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: mlk-z@mail.ru*

The influence of modifying annealing and technological modes of sintering under pressure on the structure and phase composition of polycrystalline superhard materials on the basis of nanodiamonds and diamond blend of detonation synthesis was studied. It is shown that the atmosphere in which the annealing is occurred affects the content of the diamond phase and the crystallite size of nanodiamonds after sintering under pressure. As a result of the modification of nanodiamonds by silicon in combination with vacuum annealing the composite nanopowder diamond-SiC was synthesized, which provides a basis for sintering of diamond nanostructured compacts of increased diameter.

Keywords: nanodiamonds, modification, high pressure and temperature, sintering, diamond–SiC nanopowder.

Введение. Физико-механические свойства поликристаллических алмазных материалов наряду с их фазовым составом определяются зеренной структурой. Это непосредственно вытекает из экспериментально установленной зависимости твердости и предела текучести от размера зерна, выражающейся соотношением Холла–Петча [1]. Следовательно, для получения поликристаллического материала с плотной, однородной, мелкозернистой структурой особо перспективно использование алмазных нанопорошков. В нанодисперсном поликристалле, синтезированном при соответствующих условиях, возможна реализация уникального комплекса свойств, сочетающих высокую твердость с трещиностойкостью. Поэтому актуальной становится разработка методов получения наноструктурных алмазных поликристаллических материалов на основе композиций, включающих в себя алмазные нано- и микропорошки. В качестве исходного материала перспективно применение наноалмазов детонационного синтеза с размерами кристаллитов 4–10 нм [2].

Неудовлетворительная пресуемость нанопорошков и их активная собирательная рекристаллизация при спекании в условиях высоких температур предполагают поиск новых технологических решений, которые позволят наряду с высокой плотностью поликристаллов сохранить их наноструктуру, так как традиционные подходы, разработанные при спекании алмазных микропорошков, для получения наноструктурной сверхтвердой керамики оказались малоэффективными [3, 4].

Цель работы – обоснование и выбор различных рациональных вариантов технологии создания в условиях высоких давлений и температур поликристаллических сверхтвердых материалов на основе алмаза с использованием модифицированных алмазных порошков детонационного синтеза. Для этого изучалось влияние условий отжига в восстановительной, окислительной атмосфере, вакууме и химико-термического модифицирования кремнием исходных наноалмазов и алмазосодержащей детонационной шихты, а также режимов термобарического спекания на структуру и фазовый состав поликристаллических алмазов с наноразмерной структурой.

Исходные материалы, аппаратура и методики исследований. В качестве исходных материалов использовались порошки наноалмазов детонационного синтеза, прошедшие очистку от примесей и неалмазных форм углерода, алмазосодержащая детонационная шихта и модифицированные наноалмазы. Модифицирование заключалось в отжиге наноалмазов и детонационной алмазосодержащей шихты в восстановительной, окислительной и углеводородной атмосферах. Кроме того, методом химико-термической обработки проводили модифицирование очищенных порошков наноалмазов кремнием, являющимся карбидообразующим элементом и используемым в качестве активной добавки при получении алмазных поликристаллических материалов [5].

Термобарическую обработку наноалмазов осуществляли в аппарате высокого давления типа «наковальня с лункой» в диапазоне давлений 1,0–4,2 ГПа и температур до 1500 °С, соответствующих области термодинамической стабильности как графита, так и алмаза.

Структурные исследования исходных порошков и продуктов спекания осуществляли на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия). Дополнительно микроструктуру поликристаллических алмазов изучали на атомно-силовом микроскопе ND 206. Рентгеноструктурные исследования выполняли на дифрактометре общего назначения ADVANCE 8 фирмы Bruker в $\text{CuK}\alpha$ -монохроматизированном излучении. Продукты спекания механически измельчали в планетарной мельнице АГО-2 в течение 3 мин.

Результаты и их обсуждение. *Получение поликристаллических алмазов с наноразмерной структурой из алмазосодержащей детонационной шихты и наноалмазов после отжига в защитной атмосфере.* Перед спеканием в условиях

высоких статических давлений проводили отжиг алмазосодержащей шихты и порошков очищенных наноалмазов в восстановительной (диссаммиак) и углеводородной (метан) атмосфере при 800°С в течение 2 ч. Порошки спекали при давлениях до 4,2 ГПа в течение 15–120 с.

На основе алмазосодержащей детонационной шихты после ее отжига в диссаммиаке, спекания в аппарате высокого давления и диспергирования получен порошковый материал, состоящий из мелких ограниченных алмазоподобных кристаллитов размером 100–250 нм (рис. 1).

С увеличением времени спекания от 90 до 120 с в продуктах размола преобладают в основном пластинки, имеющие форму шестигранников, идентифицируемые как графит. Результаты определения степени кристалличности и размеров кристаллитов графитовой фазы после отжига и термобарической обработки образцов представлены в табл. 1.

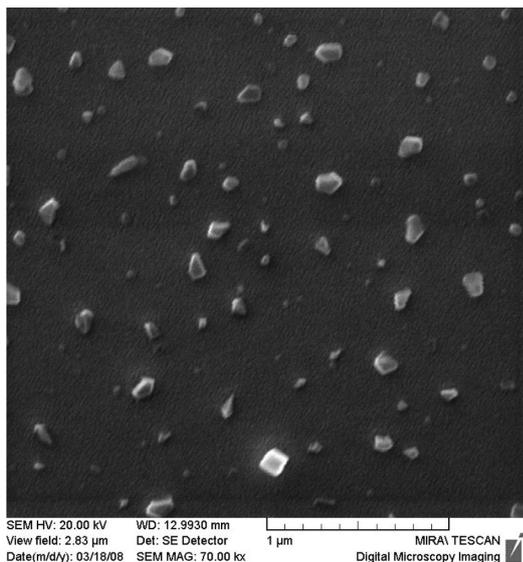


Рис. 1 Порошковый материал после спекания алмазосодержащей шихты после отжига в диссаммиаке, термобарической обработки и размола

Т а б л и ц а 1. Степень кристалличности и размер кристаллитов графита после отжига алмазосодержащей детонационной шихты в диссаммиаке и термобарического спекания

Давление (P , ГПа) и время (t , с) обработки		Размер кристаллитов $D_{\text{эф}}$, Å		Степень кристалличности графита, %
P , ГПа	t , с	Кристаллическая фаза графита	Аморфная фаза графита	
1,0	15	$55 \pm 1,1$	$26 \pm 1,1$	45,9
1,0	30	$105 \pm 1,1$	$67 \pm 1,1$	50,0
1,0	60	$107 \pm 1,1$	$78 \pm 1,1$	75,2
1,5	60	$105 \pm 1,1$	$76 \pm 1,1$	72,9
1,5	120	$109 \pm 4,0$	$56 \pm 4,0$	85

Очевидно, что размер кристаллитов и степень кристалличности графита при различных давлениях увеличиваются с ростом времени спекания. Изучали влияние атмосферы предварительного отжига и режимов спекания под давлением на структуру и фазовый состав материала на основе наноалмазов, очищенных от неалмазных форм углерода.

Рентгеноструктурные исследования показали, что после отжига наноалмазов в восстановительной атмосфере диссаммиака и последующего спекания при давлении 1,5 ГПа в течение 15–60 с также образуется графит, размеры кристаллитов и степень кристалличности которого возрастают с увеличением времени спекания.

Отжиг наноалмазов в водородной и углеводородной атмосферах способствует улучшению их спекаемости в условиях высоких давлений и позволяет увеличить температуры спекания материала без его графитизации [2, 6, 7].

Сравнительный рентгеноструктурный анализ проводили для спеченных при давлении 1,5 ГПа образцов из наноалмазов после отжига в атмосфере диссаммиака и углеводородной атмосфере, что соответствует условиям термодинамической стабильности графита. Установлено, что размер кристаллитов алмазной фазы как в первом, так и во втором случаях составляет порядка 4–8 нм, но при этом интенсивность линии (002) графита ниже у материала на основе очищенных наноалмазов после отжига в углеводородной атмосфере. Последнее свидетельствует о целесообразности введения дополнительной технологической операции отжига наноалмазов в углеводородной атмосфере для их спекания при низких давлениях.

Структура излома спека из очищенных наноалмазов после отжига в углеводородной атмосфере и спекания под давлением 1,5 ГПа и поликристаллические частицы, полученные после диспергирования спека, представлены на рис. 2, а, б.

Проведенные дополнительный отжиг наноалмазов в CO_2 -атмосфере и последующее спекание под давлением в аналогичных условиях также способствуют подавлению процессов графитизации наноалмазов и рекристаллизации графита, что проявляется в уменьшении его содержания,

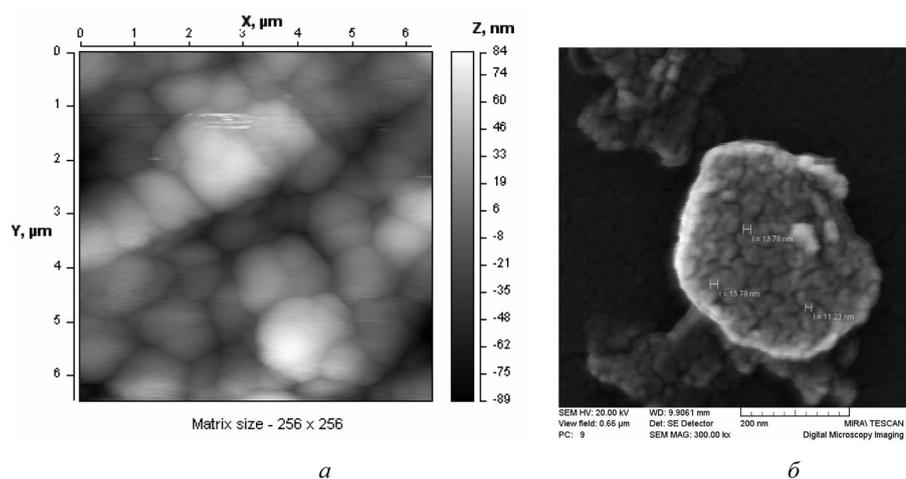


Рис. 2 Структура спека (а) и отдельная поликристаллическая частица (б) из очищенных наноалмазов после отжига в углеводородной атмосфере и спекания под давлением 1,5 ГПа (состоит из кристаллитов наноалмазов размерами 10–15 нм)

снижении размеров графитовых частиц и степени кристалличности. Повышение длительности термобарического спекания до 60 с не ведет к увеличению степени кристалличности графита.

Результаты определения степени кристалличности и размеров кристаллитов графитовой фазы после отжига в CO₂-атмосфере и термобарической обработки очищенных наноалмазов приведены в табл. 2, а внешний вид и структура продуктов размола образцов – на рис. 3, а, б. Из проведенных структурных исследований образцов видно, что размер кристаллитов алмаза в данном случае существенно выше (30–40 нм), чем в образцах на основе наноалмазов и алмазо-содержащей детонационной шихты, спеченных после отжига в диссаммиаке и углеводородной атмосфере (5–15 нм).

Т а б л и ц а 2. Степень кристалличности и размер кристаллитов графита после отжига очищенных наноалмазов в диссаммиаке и CO₂-атмосфере и термобарического спекания

Давление (P, ГПа) и время (t, с) обработки		Размер кристаллитов D _{эф} , Å		Степень кристалличности графита, %
P, ГПа	t, с	Кристаллическая фаза графита	Аморфная фаза графита	
1,5	15	65 ± 1,1	42 ± 1,1	51,4
1,5	30	93 ± 1,1	46 ± 1,1	53,5
1,5	60	98 ± 1,1	58 ± 1,1	61,7
2,5	30	54 ± 4,0	25 ± 4,0	26,0
2,5	60	59 ± 4,0	37 ± 4,0	35,8

Одним из основных факторов, способствующих графитизации наноалмазов при их спекании, является кислород, а термообработка наноалмазов в условиях вакуума позволяет удалить поверхностные кислородсодержащие соединения [7]. Перед термобарической обработкой порошок наноалмазов предварительно подвергали вакуумному отжигу при 900 °С для удаления адсорбированных поверхностных соединений и модифицирования поверхности наноалмазов тонким (порядка 1 нм) слоем графита. После этого проводили дополнительный отжиг порошка в атмосфере метана и термобарическую обработку при давлении 2,0 ГПа и температурах до 1500 °С при выдержке 15–30 с. В результате получен материал, состоящий из частиц размером 0,3–0,5 мкм со сформированными гранями, имеющими поликристаллическую структуру.

Результаты исследования фазового состава композитов на основе наноалмазов, подвергнутых предварительному отжигу в вакууме, углеводородной атмосфере (метане) и спеканию в области стабильности графита, показали, что основной фазой в полученных образцах является алмаз, содержание которого после размола образцов и химического травления графита составило

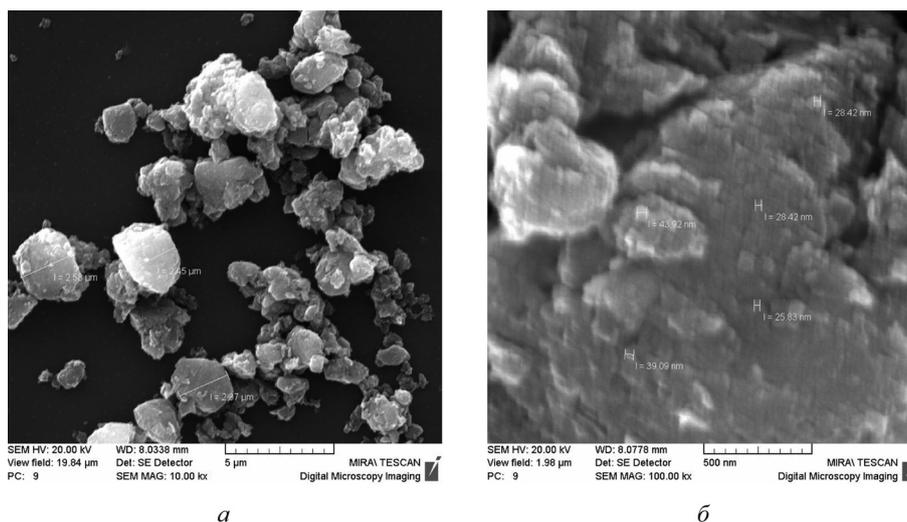


Рис. 3 Структура продуктов размола компакта на основе наноалмазов после отжига в атмосфере диссаммиака и CO₂-атмосфере, термобарической обработки: а – общий вид; б – структура частиц (с обозначенными размерами кристаллитов алмаза)

50–60 мас. %. При этом установлено, что в диапазоне давлений спекания до 4,2 ГПа сохраняется нанофазная структура материала с размерами кристаллитов алмаза в пределах 4–15 нм.

Результаты определения степени кристалличности и размеров кристаллитов алмазной и графитовой фаз после отжига очищенных наноалмазов в вакууме и в атмосфере метана с последующей термобарической обработкой порошка приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3. Степень кристалличности и размер кристаллитов графита в продуктах спекания очищенных наноалмазов после их отжига в вакууме, атмосфере метана и спекания под давлением

Давление спекания P , ГПа	Состав фазы	Размер кристаллитов $D_{эф}$, Å		Степень кристалличности, %
		Кристаллическая фаза	Аморфная фаза	
1,5	Графит	90±7,0	72±7,1	–
	Алмаз	25±6,0	25±6,0	45,0
4,2	Графит	75±11,8	77±11,8	–
	Алмаз	30±6,0	30±6,0	78,3

Получение поликристаллических алмазов с наноразмерной структурой из наноалмазов после химико-термического модифицирования кремнием в восстановительной атмосфере и вакуумного отжига. Влияние комплексного модифицирования очищенных от неалмазных форм углерода наноалмазов на получение алмазных наноструктурных материалов исследовали с помощью процесса химико-термического осаждения при модифицировании порошков наноалмазов карбидообразующими элементами – кремнием, бором и титаном [2, 7]. Спекание композиционных наноалмазных порошков при давлении от 2,5 до 7,0 ГПа позволило получить алмазные поликристаллические материалы, обладающие многоуровневой иерархической структурой кристаллит – поликристаллическая частица (зерно) – плотноупакованный агрегат частиц с размером первичных кристаллитов наноалмазов 15–30 нм.

Модифицирование позволяет стабилизировать наноструктуру материала, а также препятствует графитизации алмаза и рекристаллизации графита. Дополнительный вакуумный отжиг после химико-термического модифицирования кремнием влияет на структуру материала, полученного при более низком уровне давлений, что позволяет увеличить линейный размер (диаметр) спеченных образцов от 5–10 до 20–25 мм.

Установлено, что после вакуумного отжига при 900 °С на модифицированных нанопорошках алмазов формируется покрытие из наноструктурного карбида кремния (α -SiC), которое способствует защите алмазных частиц от графитизации в условиях низких давлений [8]. Поэтому последующее спекание композиционного наноструктурного порошка алмаз – SiC проводили в аппарате высокого давления большого объема при низком уровне давлений 1,0–1,5 ГПа, что в свою очередь позволило использовать матрицы из быстрорежущей стали Р6М5 вместо твердосплавных вставок.

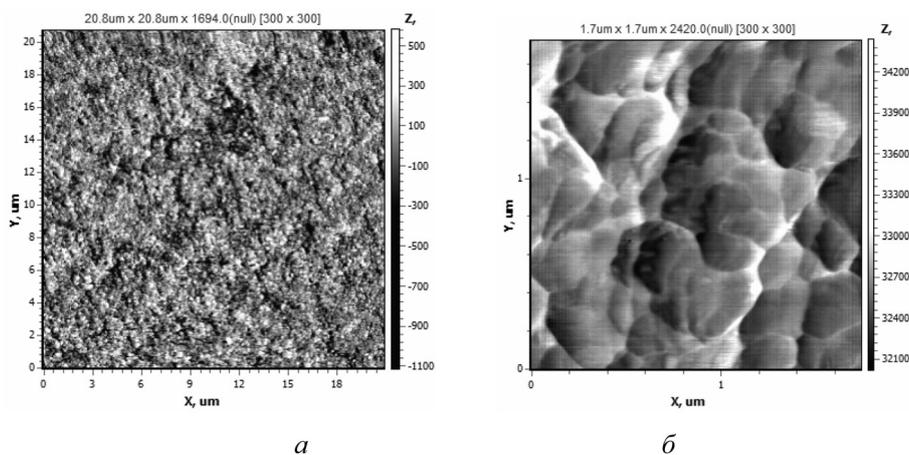


Рис. 4 Изображение излома поликристаллического алмазного материала после химико-термического модифицирования кремнием, вакуумного отжига и спекания под давлением 1,5 ГПа: а– общий вид; б– структура поликристаллических алмазных зерен с прослойками SiC

Структура поликристаллического материала из наноалмазов после отжига в восстановительной атмосфере, модифицирования кремнием, вакуумной термообработки и спекания под давлением в течение 15 с показана на рис. 4. Полученный материал представляет собой спек на основе поликристаллических зерен алмаза величиной 0,2–0,5 мкм с хорошо сформированными большеугловыми границами, состоящих из дисперсных алмазных кристаллитов размером 50–100 нм. По границам поликристаллических алмазных зерен можно наблюдать включения карбида кремния в виде прослоек толщиной до 100 нм. Включений графита по данным рентгенофазового анализа в полученном материале не обнаружено.

Таким образом, в результате модифицирования наноалмазов кремнием в сочетании с высокотемпературным вакуумным отжигом синтезирован композиционный нанопорошок алмаз – SiC, отличающийся более высокой стойкостью к графитизации, что обеспечивает снижение давления при его спекании до 1,0–1,5 ГПа и позволяет получать наноструктурные алмазные компактные образцы увеличенных размеров.

Заключение. Термообработка алмазосодержащей детонационной шихты в восстановительной атмосфере и последующее спекание в аппарате высокого давления приводят к формированию материала на основе кристаллитов размером 50–200 нм с алмазной структурой. При этом размер кристаллитов и степень кристалличности графита увеличиваются с ростом времени спекания.

Отжиг в углеводородной атмосфере очищенных наноалмазов по сравнению с отжигом в восстановительной атмосфере при одних и тех же параметрах спекания под давлением подавляет процесс графитизации наноалмазов.

Дополнительная термообработка наноалмазов в CO₂-атмосфере приводит к существенному (в 3–5 раз) росту кристаллитов алмаза после спекания под давлением по сравнению со спеканием после отжига в восстановительной и углеводородной атмосфере образцов на основе наноалмазов и алмазосодержащей детонационной шихты

Модифицирование порошка наноалмазов кремнием в сочетании с высокотемпературным отжигом в вакууме позволяет получать композиционный наноструктурный порошок алмаз – SiC, отличающийся более высокой стойкостью к графитизации, что в результате обеспечивает спекание при давлениях в 1,0–1,5 ГПа компактных образцов с линейными размерами до 25 мм. Спеченный материал состоит из поликристаллических зерен алмаза величиной 0,2–0,5 мкм, включающих в себя более дисперсные алмазные кристаллиты размером 50–100 нм.

Авторы выражают благодарность С. А. Ковалевой (Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси) за проведение атомно-силовой микроскопии образцов и Т. В. Гамзелевой (Институт порошковой металлургии НАН Беларуси) за проведение сканирующей электронной микроскопии.

Исследования выполнены при поддержке ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии», задание 2.50 и гранта БРФФИ T16P-176.

Список использованной литературы

1. Андриевский, Р. А. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства / Р. А. Андриевский, А. М. Глезер // Физика металлов и металловедение. – 2000. – № 1. – С. 91–112.
2. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками / П. А. Витязь [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2011.
3. Витязь, П. А. Производство инструментов из наноструктурных сверхтвердых материалов для лезвийной и абразивной обработки / П. А. Витязь, В. Т. Сенюць, М. Л. Хейфец // Инструментальний світ.–2012. – № 3–4 (55–56). – С. 9–13.
4. Синтез алмазных наноструктурных материалов на основе наноалмазов / П. А. Витязь [др.] // Докл. НАН Беларуси. – 2012. – Т. 56, № 6. – С.87–91.
5. Инструменты из сверхтвердых материалов: под ред. Н. В. Новикова и С. А. Клименко. – М.: Машиностроение, 2014.
6. Синтез и спекание алмазов взрывом / В. В. Даниленко.– М.: Энергоатомиздат, 2003.
7. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение / П. А. Витязь [и др.]; под общ. ред. П. А. Витязя. – Минск: Беларус. навука, 2013.
8. Ковалевский, В. Н. Структурообразование карбидокремниевой матрицы в композиции алмаз – карбид кремния / В. Н. Ковалевский [др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 5. – С. 8–14.

Поступила в редакцию 11.08.2016