

П.А. Витязь, акад., д.т.н., проф.

В.Т. Сеньют, 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 нанокомпозиов, стабилизировать их фазовый состав.

Ключевые слова: нанокомпозиы, 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 нанокомпозиов, полученных

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

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

– получение алмазных сверхтвердых нанокомпозитов 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 нанокомпозиты 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 нанокомпозитов 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 «Mira» 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 Diffrac «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.

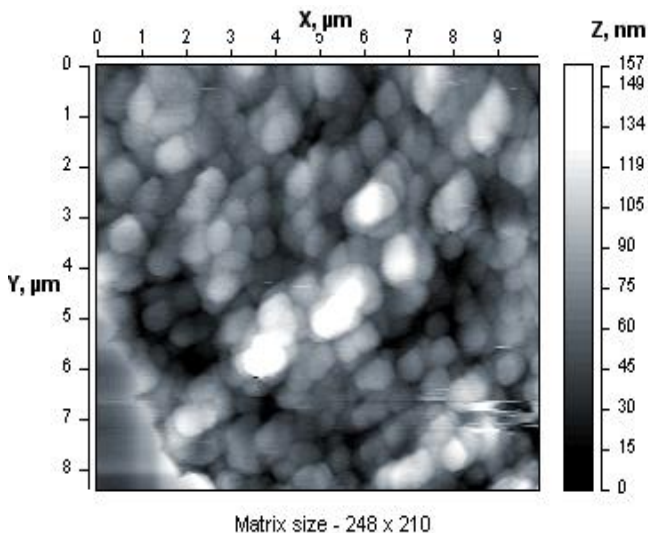
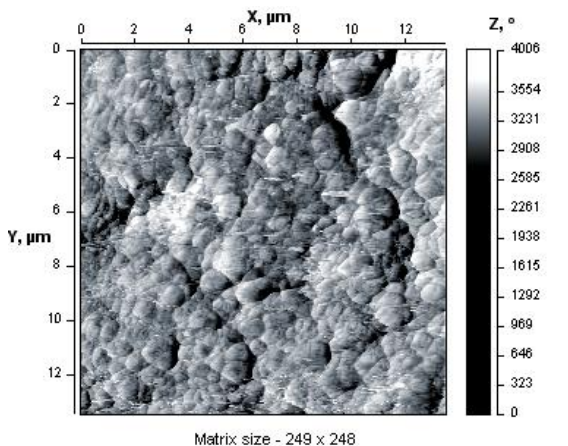


Рис. 1. Структура матеріала на основі ультрадисперсного порошка кубічного BN

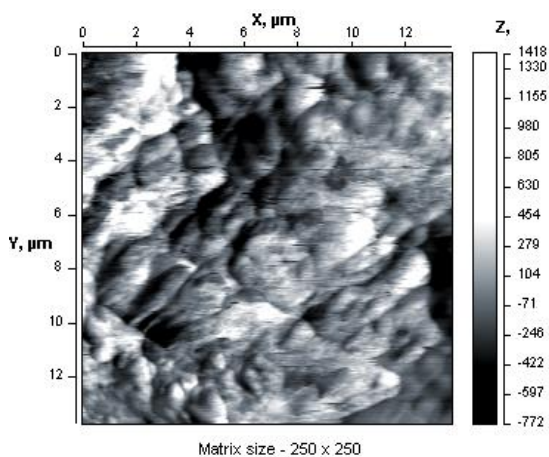
Спекание ПСТМ на основе модифицированных ультрадисперсных порошков КНБ в условиях высоких давлений и температур. На втором этапе изучали спекаемость модифицированных субмикropорошков КНБ. Перед спеканием порошки подвергались высокотемпературному отжигу при 900–950 °С в парах галогенов тугоплавких металлов (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

поликристаллов, полученных из ультрадисперсных порошков КНБ, модифицированных титаном и вольфрамом.



а)



б)

Рис. 2. АСМ-изображение микроструктуры спеченного ПСТМ, полученного из ультрадисперсных порошков КНБ, модифицированных титаном (а) и вольфрамом (б)

Выполненный рентгеноструктурный анализ спеченных ПСТМ показал присутствие боридов и нитридов титана и вольфрама TiB_2 , TiN , WN , W_2W_5 для ПСТМ, полученных из субмикropорошков КНБ-Ti и КНБ-W соответственно.

Порошок вюрцитного BN перед спеканием модифіцировали алюмінієм. Алюміній в процесі високотемпературного отжига частинно переходить в наноструктурні бориди і нітриди алюмінія, а також оксид алюмінія перемінного складу, що додатково сприяють дисперсному упрочненню і измельченню структури синтезируемых полікристаллів. Крім того, в процесі отжига в захисній (восстановительній) атмосфері здійснюється активація порошку вюрцитного BN і відбувається рафінування поверхні його частиць. На основі рентгеноструктурних досліджень встановлено, що після спекання ВНБ частинно зберігається, а частинно переходить в КНБ з збереженням високої дисперсності структури матеріала.

Структура излома матеріала, отриманого на основі вюрцитного BN після модифікування алюмінієм і спеченого при тиску 5,5 ГПа, показана на рисунку 3.

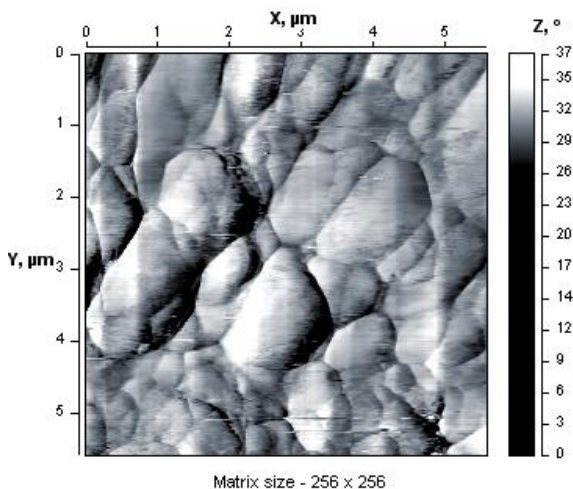


Рис. 3. Микроструктура излома спеченого ПСТМ, отриманого з вюрцитного BN, модифікованого алюмінієм [3]

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.

Ультрадисперсный алмазный 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.

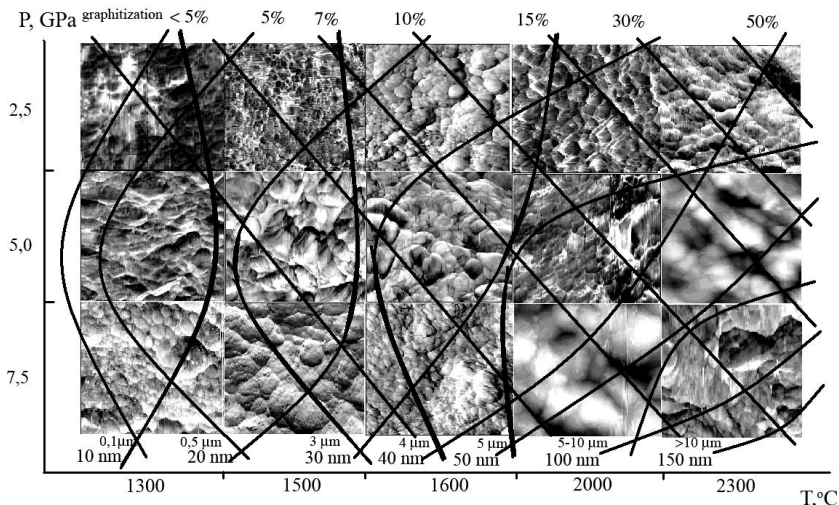


Рис. 4. Микроструктури полікристалів із наноалмазов та неалмазними формами вуглерода на поверхні після термобарическої обробки в течение 15 с. Розмери кристалитів алмаза в нанометрах, полікристаліческіх частиць в мікрометрах, степеь графітизації спеченого матеріала в процентах

При термобарическої обробці композиційного порошка алмаз – графітоподібний вуглерод в тонких поверхневих шарах на основі неалмазного (графітоподібного) вуглерода відбувається його перетворення в алмаз (алмазоподібний вуглерод), при цьому вихідні агрегати з частинок наноалмаза об'єднуються в більш крупні частинки з збереженням первинної структури. В цьому випадку можливо утворення частинок алмаза субмікронного і мікронного діапазонів (рис. 4). Рентгеноструктурним аналізом і просвічуючою електронною мікроскопією встановлено, що частинки мають субструктуру, характерною для вихідних нанопорошків алмаза. В матеріалі, отриманому при температурі 1300–1600 °С, розмір алмазних кристалітів декілька збільшено порівняно з розміром вихідних частинок наноалмаза і становить 20–30 нм, розміри полікристаліческіх частинок становлять 3–5 мкм. З ростом температури до 2300 °С і тиску до 7 ГПа відзначається утворення полікристаліческіх областей розмірами до 10 мкм при величині алмазних кристалітів порядку 100–150 нм [5].

На рисунку 4 видно, що спекання наноалмазов при відносно низьких тисках і високим температурам призводить до інтенсивної

графитизации материала. Одной из причин графитизации наноалмазов при их высокотемпературном спекании является кислород [6]. Предварительная вакуумная термообработка наноалмазов позволяет удалить поверхностные кислородсодержащие соединения, тем самым повысить устойчивость наноалмаза против графитизации. 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).

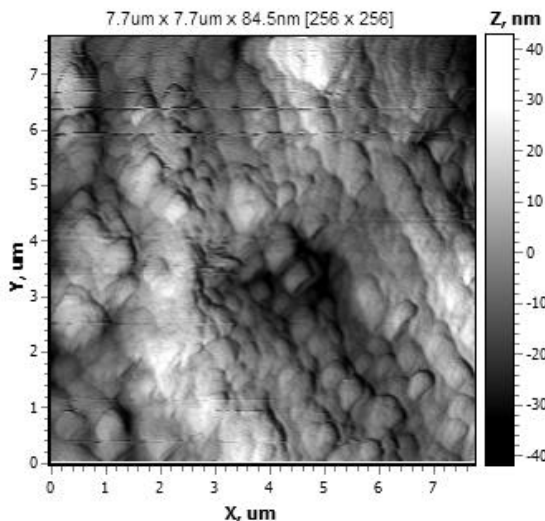


Рис. 5. Структура излома композита на основе наноалмазов после вакуумной термообработки, отжига в углеводородной атмосфере и спекания под давлением [8]

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

- машинобудованні : 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. навука, 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-trananocrystalline 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

Витязь П.А., Сеньют В.Т., Хейфец М.Л., Колмаков А.Г. Спекание наноструктурных композитов на основе детонационных алмазов та щільних фаз BN

Витязь П.А., Сеньют В.Т., Хейфец М.Л., Колмаков А.Г. Спекание наноструктурных композитов на основе детонационных алмазов и плотных фаз BN

Vitiaz P., Senyut V., Kheifetz M., Kolmakov A. Sintering of nanostructured composites on the basis of detonation diamonds and dense phases of BN

УДК 621.762:621.921

Спекание наноструктурных композитов на основе детонационных алмазов та щільних фаз BN / П.А. Витязь, В.Т. Сеньют, М.Л. Хейфец, А.Г. Колмаков

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.

УДК 621.762:621.921

Sintering of nanostructured composites on the basis of detonation diamonds and dense phases of BN / P.Vitiaz, V.Senyut, M.Kheifetz, A.Kolmakov

Features of obtaining of nanostructured superhard materials based on nanodiamonds, cubic and wurzite boron nitride in the conditions of high pressures and temperatures are considered. Modifying of high-disperse powders of nanodiamonds and dense phases of BN allows to lower porosity of sintered on their basis nanocomposites and to stabilize their phase structure.