

УДК 530:536.75+621.762

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ НАНОАЛМАЗОВ НА СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЕЧЕННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР СВЕРХТВЕРДЫХ КОМПОЗИТОВ

канд. техн. наук В.Т. СЕНЮТЬ

(Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск)

Разработаны способы модифицирования поверхности нанодиамазов, в результате чего получены композиционные порошки нанодиамаз – Si, B, Ti, Sn, Cu, Co, SiC, нанографит. Исследованы структура и фазовый состав наноструктурных алмазных поликристаллических материалов, спеченных в условиях высоких давлений и температур. Получены экспериментальные зависимости физико-механических характеристик сверхтвердых композитов от вида модифицирования порошков нанодиамазов и режимов их термобарического спекания.

Введение. Интерес к наноструктурным материалам обусловлен их необычными, часто уникальными свойствами. Это в первую очередь связано с высоким отношением в наноразмерных структурах числа приповерхностных атомов, т.е. имеющих в своем окружении не родственные, а иные атомы, к числу обычных объемных. Последнее обстоятельство приводит к существенному возрастанию роли поверхностной анизотропии, следствием чего и являются весьма интересные и привлекательные свойства наноматериалов. Под наноматериалами сегодня понимаются объекты, в которых какой-либо из параметров, как то: размер кристаллита, его толщина, диаметр столбчатого зерна, размер электрического или магнитного домена – составляет десятки и единицы нанометров, т.е. имеют тот же порядок, что и фундаментальные константы материала, такие как свободный пробег электрона или фонона, волновой вектор Ферми и др. [1]. Соизмеримость геометрического размера с характерным размером для того или иного рассматриваемого физического явления вызывает разнообразные физические эффекты, а увеличенная поверхностная энергия и экстремальные условия образования наночастиц приводят к метастабильному состоянию материалов, находящихся в наноразмерном состоянии. В частности, физические особенности наноразмерного состояния проявляются в существенном повышении прочностных характеристик наноструктурных материалов при сохранении ими высокой пластичности, снижении температур плавления и фазовых превращений и т.д. [2].

Нанодиамазы (ультрадисперсные алмазы – УДА) относятся к классу углеродных наноматериалов, проблемами получения, сертификации и применения которых интенсивно занимаются ученые разных стран. Это научно-техническое направление, лежащее на стыке традиционного алмазного материаловедения, физики высоких давлений, физики твердого тела, химии нанодиамада, коллоидной химии, становится одним из самых быстрорастущих в области нанотехнологий по объему финансирования, выделяемого на его развитие в мире. Нанодиамазы являются примером наноматериалов, производство которых освоено в промышленном масштабе [3]. Нанодиамазы детонационного синтеза по своим свойствам существенно отличаются от других синтетических и природных алмазов, что обусловлено неравновесными условиями их синтеза. Нанодиамазы в определенной степени можно считать композиционным материалом, который характеризуется следующими основными параметрами [4]: средний размер частиц – 2...10 нм; удельная поверхность – 250...350 м²/г; температура окисления (в воздухе) – 450 °С; температура графитизации (в вакууме) – 900...1000 °С; плотность – 3,2...3,3 г/см³.

Частица нанодиамаза имеет плотное ядро с упорядоченной алмазной структурой и периферической группой, характеризующейся высокой плотностью дефектов, имеющей различные виды углерод-углеродных связей, большое количество гетероатомов и оксидных групп [4].

Периферические структуры играют решающую роль в процессах агрегации алмазных кластеров и их взаимодействия с матричными веществами композиционных материалов и покрытий [5]. В настоящее время внимание исследователей сосредоточено на детальном изучении характеристик и свойств нанодиамазов, на поиске областей их наиболее эффективного применения [6]. Уникальные поверхностные свойства определяют соответствующие области применения нанопорошков алмаза: в электрохимических и химических покрытиях, для изготовления паст и суспензий, в виде добавок в полимерные, керамические и резинотехнические изделия, а также клеи, в которых нанодиамазы служат в качестве активных наполнителей. Кроме того, нанопорошки алмаза используются в качестве адсорбентов и катализаторов для изготовления фильтров и мембран [5; 6].

Присутствие примесей (не менее 1 мас. %) на поверхности алмазных частиц оказывает заметное влияние на поведение порошка во время обработки высоким давлением.

Особенности спекания наноалмазов в условиях высоких давлений и температур. Из-за затруднений при прессовании и опасности собирательной рекристаллизации наночастиц, связанной со спецификой их поверхности и структуры, необходим поиск новых технологических решений, которые позволили бы избежать проблем, обусловленных прессованием и спеканием наноалмазов. Применение традиционных методов прессования и спекания порошковых материалов для получения наноструктурной алмазной керамики оказалось малоэффективным [7; 8].

Прессовки УДА обладают высокой начальной пористостью (до 60 %), содержание примесных кислородсодержащих групп, газов на поверхности частиц может составлять до 15...20 %. Поэтому в условиях скоростного спекания в течение 5...10 с под давлением 4...12 ГПа коренным образом изменяются механизмы спекания по сравнению со спеканием алмазных порошков каталитического синтеза [9]. При этом давления до 8 ГПа, генерируемые в аппаратах высокого давления (АВД), недостаточны для дробления и пластической деформации УДА вследствие кластерной структуры частиц и высокой площади их поверхности [10]. Обеспечить необходимое давление спекания можно, по-видимому, только при средних значениях давления в АВД примерно в несколько десятков гигапаскалей. Получить таким путем однофазный поликристаллический материал можно только при очень длительных выдержках и среднем квазигидростатическом давлении, которое обеспечит пластическую деформацию во всем объеме материала.

Для лучшего понимания проблемы получения наноструктурных поликристаллических сверхтвердых материалов (ПСТМ) сравним особенности спекания крупнокристаллических и нанодисперсных алмазных порошков [7; 11].

В крупнокристаллических порошках уплотнение и исчезновение пористости связаны в основном с тремя механизмами:

- укладкой частиц за счет их взаимного перемещения;
- разрушением исходных частиц (для крупных частиц это главным образом сколы мелких частиц с поверхности);
- дислокационной пластичностью.

Диффузионные процессы (поверхностной и объемной диффузии в сочетании с переползанием дислокаций) только завершают процесс уплотнения и обеспечивают формирование границ зерен с высокой плотностью ковалентных связей. Поверхностные сколы не только влияют на уплотнение всей засыпки, но и ведут к образованию участков свежей поверхности, не загрязненной адсорбированными примесями. По мере развития процесса пластической деформации площадь контактов увеличивается, а контактное давление уменьшается и выравнивается до среднего по реакционному объему [12].

В случае нанодисперсных порошков Р-, Т-обработка не вызывает разрушение кристаллитов – разрушаются только агрегаты слабосвязанных частиц. Это обусловлено как более низким уровнем напряжений в местах контакта для нанодисперсных порошков, так и поликристаллической структурой исходных частиц, имеющих включения неалмазной фазы. В нанокристаллических порошках не действует и механизм дислокационной пластичности. Связано это с тем, что напряжения, необходимые для действия источников дислокаций, зависят от размера источника d , который фактически сравним с размером частиц:

$$\sigma = \mu b / 2\pi d,$$

где μ – модуль сдвига; b – вектор Бюргера дислокаций.

В результате напряжения начала пластического течения в наночастицах приближаются к теоретической прочности алмаза на сдвиг и на несколько порядков превосходят напряжения пластической деформации в крупных частицах. Таким образом, основными механизмами усадки в дисперсных порошках являются перемещение частиц и диффузия. Но и здесь выявляется особенность – более легкая поверхностная диффузия в нанодисперсных порошках фактически контролируется диффузией поверхностных примесей. Все отмеченные особенности приводят к тому, что как получение высокоплотного состояния, так и формирование границ зерен требуют очень высоких температур. Однако при этом из-за низкой скорости залечивания пор на их поверхности начинаются процессы образования графитоподобных фаз. В свою очередь, торможению процессов формирования границ и роста зерен, наблюдаемому даже при очень высоких температурах, способствуют поверхностные примеси, которые в условиях закрытой пористости и плохой растворимости в решетке остаются на границах зерен и в тройных стыках.

В работе [10] исследовали компактирование УДА в условиях высоких статических давлений с применением АВД «наковальня с лункой». Условия спекания варьировались в следующих пределах: давление спекания – 4,5...8 ГПа; температура – 25...2300 °С; время термообработки – 6...36 с. Герметизация рабочего объема АВД отсутствовала. Начиная с температур 1000 °С и выше в спеках зафиксирован графит. Графитизация УДА происходит по границам агрегатов. На основании того, что температуры начала графитизации при нагревании под давлением и без давления совпадают, был сделан вывод: для за-

крытия пор необходимо гораздо более высокое давление (более 10 ГПа), чем позволяет используемая конструкция АД типа «наковальня с лункой».

Если использовать ударное сжатие с давлением 8...10 ГПа, то, вероятно, микросекундных интервалов существования давления не хватает для спекания УДА в твердом состоянии, иными словами, необходимы более высокие давления и переход к жидкофазному спеканию [7].

Следует отметить, что при спекании ультрадисперсных алмазных порошков в условиях высоких давлений и температур происходит десорбция газов с поверхности спекаемых порошков. При спекании алмазных частиц с размером 0,3 мкм и ниже величина давления десорбируемых газов при температуре спекания 1600 °С может сравниться с величиной внешнего давления. В результате плотность поликристалла практически не увеличивается, а с ростом отношения массы газов к массе алмаза снижается. Введение в реакционный объем элементов или соединений, которые химически связывают газы, малоэффективно при спекании нанопорошков, т.е. в случае, когда активная поверхность геттера значительно уступает поверхности, с которой десорбируются газы [7; 9].

Для получения материала с высокими характеристиками на основе наноалмазов необходимо, чтобы начальная плотность прессовок УДА была как можно более высокой, а поверхность порошка должна быть максимально очищена от примесей. В ряде исследований наиболее оптимальная очистка поверхности частиц УДА наблюдается в токе водорода при температуре 850 °С в течение 2 часов. Спекание УДА в условиях статических давлений после очистки водородом показало, что максимальная плотность спеков составляет 3,38 г/см³ при микротвердости 17,7 ГПа для условий спекания: давление 8 ГПа, температура 1500 °С, время 36 с. При спекании самого мелкого порошка АСМ 1/0 получена твердость 32,4 ГПа при давлении 9 ГПа и температуре 2000 °С [7; 9; 10]. В работе [13] сообщается о получении поликристаллических спеков пористостью 1...3 % при статических давлениях до 10 ГПа. Особенность технологии состоит в предварительном удалении с поверхности исходных алмазных наночастиц функциональных групп различных примесных составляющих с одновременным нанесением на их поверхность тонкой алмазной пленки из газовой фазы.

Методы модифицирования наноалмазов. Как уже отмечалось, высокие начальная пористость, концентрация структурных дефектов, высокое содержание примесей и различных функциональных групп предполагают существование определенных особенностей спекания УДА при высоких давлениях и температурах.

Как известно [14], присутствие тех или иных примесей существенно влияет на поведение алмазов в процессе их спекания, флотации, седиментации и т.д. Изменяя качественный и количественный состав примесей можно управлять свойствами алмазов. В случае ультрадисперсных алмазов (наноалмазов), где доля примесей выше, чем у других синтетических алмазов (в алмазах статического синтеза содержание общего углерода не ниже 96 %), их влияние на физико-химические свойства порошков выражены в большей степени [15]. Следует ожидать, что модифицирование химического и фазового состава поверхности наноалмазов, доля поверхностных атомов которых может достигать 15...20 % от общего числа атомов, составляющих частицу [16], будет оказывать подавляющее влияние на процессы спекания и консолидации наноалмазов в условиях высоких давлений и температур. Под модифицированием поверхности наноалмазов следует понимать изменения химического и фазового состава поверхности алмазных частиц, происходящие при физико-химических воздействиях на порошок наноалмазов. В результате модифицирования поверхности частицам алмаза могут быть приданы свойства, отсутствующие у них первоначально. С помощью модифицирования достигается новый функциональный и фазовый состав поверхности, снижается количество примесей, адсорбированных и хемосорбированных кислородсодержащих групп, унифицируется состав поверхности, изменяется характер поверхности с гидрофильной на гидрофобную и наоборот, летучие поверхностные примеси заменяются на нелетучие. Для изменения химического состава поверхности наноалмазных порошков могут быть использованы: химическое смешивание, разложение смеси солей, химическое осаждение из растворов, электрохимическое осаждение, химико-термическая обработка, отжиг в восстановительной атмосфере (газофазное модифицирование). Первые три метода широко используются при получении дисперсно-упрочненных порошковых композиций [16], электрохимическое осаждение применяют при плакировании алмазных порошков каталитического синтеза, два последних способа используются в различных вариантах в металлургии и порошковой металлургии. Для модифицирования поверхности алмазных частиц могут быть использованы и методы нанесения тонких пленок, широко применяемые в микроэлектронике: магнетронное распыление, ионно-плазменное и химическое осаждение, плазмохимическое осаждение, термическое испарение в вакууме [17].

Модифицирование наноалмазов из газовой фазы проводилось путем отжига в защитной или восстановительной атмосфере, а также путем их химико-термической обработки, которая заключается в диффузионном насыщении поверхностного слоя частиц порошка различными элементами [18].

Другая группа разработанных методов модифицирования наноалмазов заключается в изменении структуры и фазового состава их поверхности.

Основные методы модифицирования поверхности нанодiamondов схематично показаны на рисунке 1.

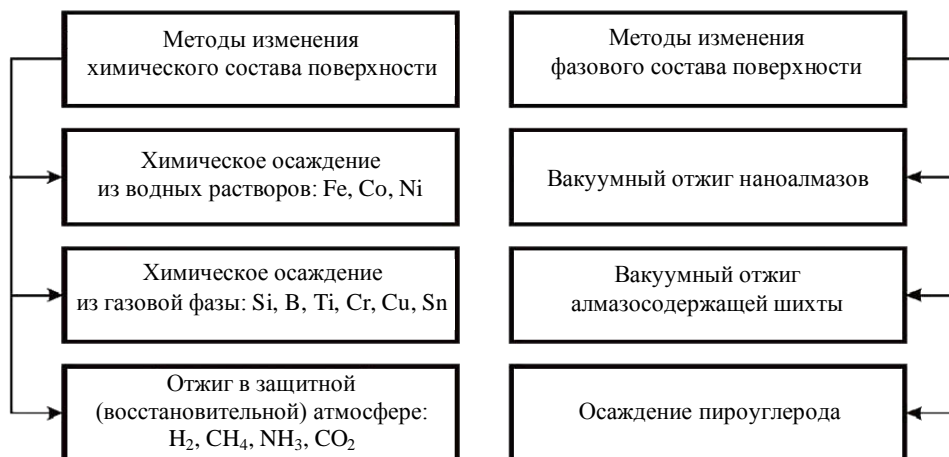


Рис. 1. Методы модифицирования химического и фазового состава поверхности нанодiamondов

Модифицирование позволяет изменять характер поверхности с гидрофильной на гидрофобную, заменять летучие поверхностные соединения на нелетучие, изменять фазовый и химический состав поверхности, а также повышать стойкость нанодiamondов к воздействию высоких температур

Химическое модифицирование поверхности нанодiamondов. Так, с помощью процесса химико-термической обработки осуществляли модифицирование порошков нанодiamondов карбидообразующими элементами – кремнием, титаном и бором [19]. Указанные элементы обладают сродством к углероду и адсорбируют кислород, что способствует лучшей уплотняемости в процессе термобарического спекания УДА. Кроме того, использование модифицированных порошков УДА позволяет добиться равномерного распределения образовавшихся тугоплавких карбидов в спеченном материале.

Химико-термическую обработку порошка УДА проводили в атмосфере паров хлоридов соответствующих элементов при температуре 1150 К. Транспорт элементов осуществлялся через газовую фазу с последующим разложением на поверхности нанодiamondов соответствующих хлоридов кремния, титана и бора.

Методами микрорентгеноспектрального анализа и рентгеновской дифракции было установлено, что насыщение кремнием УДА зависит как от температуры и длительности изотермической выдержки, так и от вида используемого порошка. Исследовали силицирование порошков УДА глубокой очистки (содержание несгораемых примесей не более 1 мас. %), алмазосодержащей шихты с содержанием неалмазных форм углерода до 50 мас. % и УДА с графитизированной поверхностью [19]. Наиболее интенсивно силицирование поверхности порошка осуществляется при использовании алмазосодержащей шихты, содержащей до 50 мас. % неалмазного углерода. В этом случае на поверхности порошка отмечается образование карбида кремния SiC; при использовании остальных порошков карбид кремния на поверхности частиц отсутствовал. Далее по содержанию кремния (5...8 мас. %) находится УДА, модифицированный графитом, и на последнем месте – порошок УДА глубокой очистки с содержанием кремния менее 3 мас. %.

В результате силицирования порошков УДА удалось также получить прочные агрегаты частиц, не разрушающихся при обработке ультразвуком и обладающих абразивной способностью. Размер полученных частиц составляет 1...5 мкм. Такие порошки характеризуются наличием карбида кремния (α -SiC), образующегося в процессе взаимодействия кремния и неалмазного углерода при высоких температурах. Образующийся SiC служит в качестве связующего для отдельных агрегатов УДА, соединяя их в более крупные частицы. Следует также отметить, что процесс образования карбида кремния на УДА происходит при температуре не более 1300 К, тогда как образование SiC при атмосферном давлении из «массивных» кремния и графита наблюдается лишь при 2100 К. В основном размер получаемых частиц на основе УДА-Si находится в диапазоне 0,5...5 мкм, встречаются также и более крупные частицы, которые легко разрушаются при механическом воздействии.

В результате борирования УДА в указанных выше условиях, так же как и в случае силицирования, образуются частицы и агрегаты частиц размером 0,5...5 мкм, которые в некоторых случаях обладают огранкой. В отличие от кремния, который растет на поверхности УДА в виде «усов», бор осаждается в виде прослоек, что способствует сращиванию отдельных агрегатов УДА в процессе модифицирования. В отдельных случаях наблюдалось образование непрочных прозрачных волокон, достигающих в длину 1...5 и 0,1...1 мм в диаметре.

Кроме кремния и бора, химико-термическую обработку поверхности нанодiamondов проводили титаном, содержание которого на поверхности УДА составило до 10 мас. %.

Термовакuumное модифицирование наноалмазов. Разработка методов изменения фазового состава поверхности наноалмазов позволяет получать композиционные порошки, в которых углеродные атомы поверхностных слоев будут находиться в sp^2 -состоянии, а внутренние атомы, составляющие частицу, в sp^3 -состоянии. При этом вид химической связи между атомами углерода в тонком поверхностном графитовом слое будет отличаться от вида связи между атомами в «массивном» алмазе и графите [20], что связывается с локализацией π -электронов графитового кольца. При графитизации наноалмазов при относительно невысоких температурах на поверхности алмазных частиц образуется сферический слой графита толщиной в 2...4 графеновых слоя [21], находящийся под действием лапласового давления в несколько гигапаскалей, что повышает вероятность фазового перехода графит \rightarrow алмаз в тонких поверхностных слоях нанографита. Методы изменения фазового состава поверхности частиц наноалмазов могут включать их вакуумную термообработку с целью графитации поверхностных неалмазных форм углерода или графитизации поверхности алмаза, а также осаждение пироуглерода на поверхность алмазного порошка.

С целью частичной графитизации неалмазного углерода, находящегося на поверхности алмазных частиц, проводили вакуумную термообработку алмазосодержащей шихты с содержанием неалмазного углерода до 50 мас. %. По данным рентгеноструктурного анализа и просвечивающей электронной микроскопии, исходный порошок алмазосодержащей шихты представлен в виде рыхлых хлопьевидных агломерированных образований. Анализ данных просвечивающей электронной микроскопии показал, что размер основной доли частиц составляет порядка 10 нм. На микроэлектроннограммах от рыхлых образований наблюдаются только отражения в виде широких дебаевских колец, составленных множеством неразрешимых точечных отражений, что свидетельствует о рентгеноаморфном состоянии неалмазного углерода.

Исследование спекаемости в условиях высоких давлений и температур наноалмазов, модифицированных карбидообразующими элементами. Проводили экспериментальное изучение влияния режимов термобарического спекания в аппарате высокого давления «наковальня с лункой» на свойства поликристаллов из наноалмазов, модифицированных карбидообразующими (B, Si, Ti) элементами, относительно поликристаллов на основе немодифицированных наноалмазов.

На образцах на основе модифицированного титаном УДА, спеченных при давлении 7 ГПа, при повышении температуры спекания до 1600 К происходит рост плотности и микротвердости. Максимальная микротвердость образцов составляет 28...31 ГПа при плотности 3,0...3,1 г/см³. Образцы, полученные при температурах выше 2600 К, характеризуются более низкими значениями микротвердости и плотности вследствие графитизации УДА. Рентгеноструктурный анализ установил кроме наличия свободного графита также присутствие карбида титана в образцах [22].

Исследовали влияние модифицирования титаном очищенных от неалмазных форм углерода УДА на процесс получения алмазных субмикронных наноструктурных порошков. Перед спеканием под давлением порошок УДА отжигали в вакууме при давлении 10^{-3} мм рт. ст. и температуре 1000 К с целью удаления воды, адсорбированных и хемосорбированных примесей, затем проводили его модифицирование титаном из газовой фазы [23]. Подготовленный таким образом порошок спекали в АД при давлении 2,5 ГПа. Были получены компакты диаметром 10 мм, состоящие из округлых монодисперсных поликристаллических частиц размером около 0,5 мкм на основе кристаллитов наноалмазов величиной порядка 15 нм. Это незначительно превышает размеры исходных частиц УДА, составляющих 6...10 нм. Морфология спека из наноалмазов, модифицированных титаном, представлена на рисунке 2.

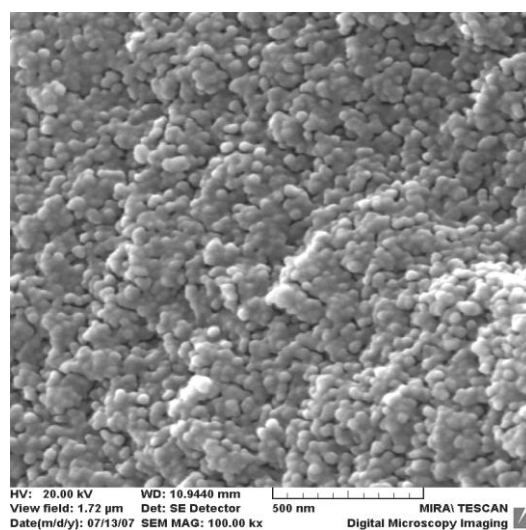


Рис. 2. Морфология поверхности компакта на основе наноалмазов после вакуумного отжига и модифицирования титаном

В результате спекания порошков, модифицированных кремнием и бором, были получены компакты с существенно более высокими плотностью и микротвердостью (рис. 3). Давление спекания составило 7 ГПа, температура спекания – 2500 К. Модифицирование указанными соединениями позволяет повысить температуру спекания и время выдержки в условиях высоких температур без признаков графитизации алмаза, что в свою очередь обеспечивает образование карбидов кремния и бора по границам алмазных зерен. При данных условиях спекания также не было отмечено рекристаллизации алмаза. Все это позволяет получать поликристаллы с более высокими физико-механическими характеристиками.

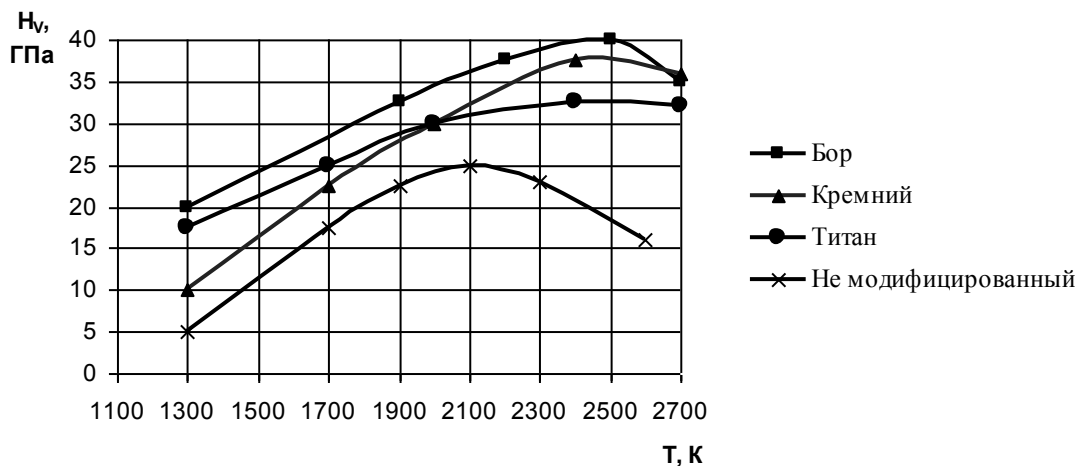


Рис. 3. Зависимость микротвердости от температуры спекания поликристаллов на основе наноалмазов, модифицированных карбидообразующими элементами

Получение алмазных поликристаллов из наноалмазов, модифицированных неалмазными формами углерода. Проводились также эксперименты по термобарическому спеканию порошка наноалмазов, модифицированных нанографитом путем отжига наноалмазов в условиях вакуума. Установлено, что термобарическое спекание таких порошков при давлении 7 ГПа и температуре 2100...2300 °С позволяет получить ПСТМ без использования связующего с твердостью порядка 40...45 ГПа [1; 24].

Термобарическая обработка алмазосодержащей шихты, содержащей нанографит, с добавками очищенных от неалмазных форм углерода наноалмазов, служащих в качестве активатора фазового превращения графита в алмаз, позволила при более высоких давлениях (до 8 ГПа), получить ПСТМ диаметром 4 мм с микротвердостью в пределах 55...65 ГПа. Структура полученного материала подобна структуре алмазных поликристаллов типа «карбонадо» (рис. 4).

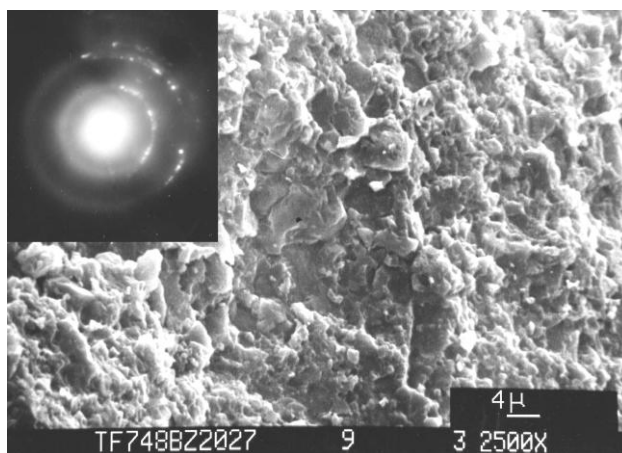


Рис. 4. Микроструктура излома поликристалла на основе наноалмазов, модифицированных неалмазными формами углерода с добавками очищенных наноалмазов, служащих в качестве активатора фазового превращения графит – алмаз

По данным электронно-микроскопического, рентгеноструктурного и микродифракционного анализа полученные образцы состоят из поликристаллических алмазных частиц величиной 0,5...4 мкм с

размерами областей когерентного рассеяния (ОКР) 10...50 нм, что несколько превышает размеры ОКР исходного порошка наноалмазов (4...10 нм).

При дополнительном химико-термическом модифицировании порошка «наноалмаз-нанографит» кобальтом твердость поликристаллического материала на его основе, полученного при давлении 7 ГПа, также достаточно высока и составляет 50...55 ГПа, однако в этом случае наблюдается образование монокристаллических зерен алмаза до 0,5...1 мкм [18].

Параметры тонкой структуры поликристаллов, полученных на основе порошков УДА с различным составом поверхности, спеченных при давлении 7 ГПа и температуре 1600 К, приведены в таблице.

Параметры тонкой структуры спеченных поликристаллов на основе порошков УДА с различным составом поверхности

Вид порошка	(h k l)	d331 0.8182, 2 θ °	Параметры решетки, a ср., Å	Ширина линии, β 331 ср., рад	ОКР, нм
Исходный порошок	(331)	140,94	3,5620	0,10540	4,2
Порошок глубокой очистки	(331)	140,90	3,5622	0,11212	3,8
Порошок, модифицированный неалмазными формами углерода	(331)	140,88	3,5618	0,11518	3,7
Порошок глубокой очистки, модифицированный В, Ti, Si, Со	(331)	140,95	3,5629	0,11712	4,1

Анализ результатов показывает, что ОКР наноалмазов для всех видов используемых порошков при относительно низких температурах термобарического спекания практически не зависит от модифицирования, а определяется температурой спекания порошков.

Композиты на основе наноалмазов, модифицированных пироуглеродом. Другой подход, связанный с получением композиционных алмазных наноматериалов, заключается в использовании в качестве исходных заготовок пористых компактов (NDC – nanodiamond carbon), в которых частицы наноалмаза связаны пироуглеродной матрицей толщиной от нескольких до десятков ангстрем. Исходная структура NDC представлена тремя типами связанных нанофрагментов – наноалмаз детонационного синтеза, наноразмерная графитоподобная матрица и поры размером 10...100 нм, объемное содержание которых может изменяться от 50 до 65 %, что позволяет изменять свойства нанокompозитов в широких пределах [25].

В результате исследований процесса жидкофазной инфильтрации под давлением NDC-заготовок диаметром 10 и толщиной 1 мм, содержащих 20...30 мас. % пироуглерода, расплавами легкоплавких металлов (Al, Cu, Sn) установлены закономерности формирования структуры и фазового состава подобных нанокompозитов [26].

В результате рентгеноструктурных исследований NDC-компактов после инфильтрации расплавом алюминия было установлено, что в полученном материале присутствуют кристаллиты наноалмаза с эффективными размерами 5,1 и 1,9 нм. Эффективный размер кристаллитов алюминия составил 18,7 нм при его содержании 1 мас. %. Кроме указанных фаз, было отмечено присутствие Al_2O_3 в количестве менее 1 мас. % и графита. Значение микротвердости композита находится на уровне 4 ГПа, что несколько выше, чем у исходной заготовки (2 ГПа).

Исследования, проведенные с помощью атомно-силовой микроскопии, позволили установить, что на фазовом изображении поверхности образцов наблюдаются три фазы, которые сильно отличаются коэффициентом трения. Частицы октаэдрического габитуса обладают низким коэффициентом трения, их размер составляет 149...161 нм. Размер частиц с высоким коэффициентом трения, находящихся в порах, изменяется в диапазоне 230...670 нм. Шероховатость поверхности композита составляет 6,4 нм. Кремний проникает в этих условиях во внутрь прессовки в ограниченном количестве, причем с увеличением давления спекания размер пор, критический для инфильтрации, составляет менее 100 нм, в результате поступление кремния в прессовку прекращается. Дальнейшие исследования показали, что для увеличения содержания указанных веществ в материале целесообразно осуществлять предварительное насыщение пористых NDC-заготовок через газовую фазу в атмосфере паров галогенов соответствующих элементов.

Изучалась возможность получения композиционных материалов на основе NDC в аппаратах высокого давления «наковальня с лункой» с матрицей из быстрорежущей стали при давлениях 2...4 ГПа с использованием металлов – меди (Cu) и олова (Sn), а также кремния (Si). Для увеличения содержания указанных веществ в материале осуществляли предварительное насыщение пористых NDC-заготовок через газовую фазу в атмосфере паров галогенов соответствующих элементов. После этого производили термобарическую обработку заготовок. В результате были получены компактные материалы NDC-Me (где Me – Cu, Sn) с размером ОКР алмаза 4,5...5,5 нм.

Компакты на основе NDC-Cu обладают микротвердостью 8...10 ГПа и характеризуются более мелкозернистой структурой со средним размером частиц меди до 200 нм. В образце наблюдаются две фазы: частицы с меньшей жесткостью (Cu) располагаются в порах и на границах между жесткими частицами (алмаз). Шероховатость поверхности в данном случае составляет около 4,7 нм.

Композиты NDC-Sn обладают более грубой структурой (рис. 5), их микротвердость в зависимости от режимов термобарической обработки составляет 5...7 ГПа.

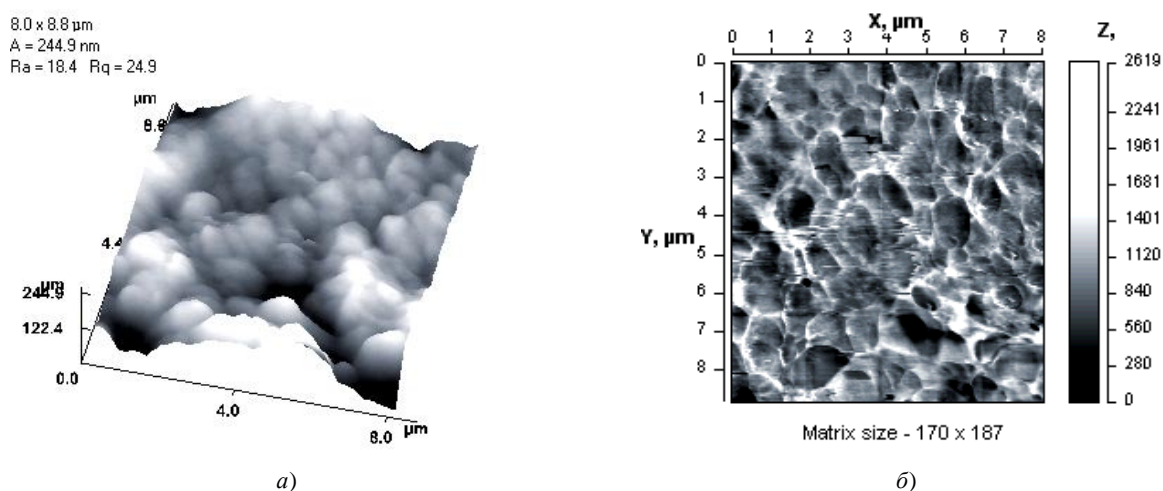


Рис. 5. АСМ-изображения структуры композита NDC-Sn:

a – 3D-изображение поверхности компакта; *б* – картина распределения сил трения по поверхности

Рентгеноструктурный анализ образцов, полученных с использованием кремния, показал, что размер ОКР алмаза, так же как и в предыдущих случаях, составляет 4,5 нм. Установлено, что эффективный размер кристаллитов диффузного гало при линии (111) алмаза равен 1 нм. Композиционный материал состоит из полиэдрических зёрен SiC размером 1,5...2 мкм, а также более крупных поликристаллических агрегатов зёрен на их основе до 5 мкм. Как установлено с помощью структурных исследований, размер частиц в зерне составляет от 70 до 130 нм, размер наиболее крупных частиц достигал 300...400 нм. Фазовый состав полученных образцов характеризуется наличием SiC, Si и наноалмазов. Микротвердость полученного материала NDC-Si достигает 20...25 ГПа, шероховатость поверхности образцов составляет 5,7 нм.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о возможности получения нанокомпозитов NDC-Me и NDC-SiC с шероховатостью поверхности 4,7...6,5 нм и размерами кристаллитов алмаза 4,5...5,5 нм, которые могут использоваться в качестве инструмента для высокоточной обработки материалов.

Заключение. Модифицирование химического и фазового состава поверхности наноалмазов детонационного синтеза с долей поверхностных атомов 15...20 % от общего числа атомов, составляющих алмазную наночастицу, оказывает подавляющее влияние на процессы спекания и консолидации наноалмазов в условиях высоких давлений и температур.

Разработан способ модифицирования наноалмазов из газовой фазы путем их химико-термической обработки, в результате чего получены композиционные порошки наноалмаз – Si, B, Ti, Sn, Cu, Co, SiC. Применение модифицированных порошков УДА позволяет интенсифицировать процесс спекания композиционных материалов на их основе и способствует повышению устойчивости наноалмазов против графитизации в условиях высоких давлений и температур.

Комплексное модифицирование наноалмазов, заключающееся в вакуумном отжиге и химико-термической обработке, совмещенной с осаждением титана из газовой фазы, позволяет при относительно низком давлении термобарической обработки, составляющем 2,5 ГПа, получать компакты на основе ок-

руглых монодисперсных поликристаллических частиц размером около 0,5 мкм, состоящих из кристаллитов наноалмазов величиной порядка 15 нм.

Термобарическая обработка алмазосодержащей шихты, содержащей нанографит, с добавками очищенных от неалмазных форм углерода наноалмазов, служащих в качестве активатора фазового превращения графита в алмаз, позволяет при давлениях до 8 ГПа получить ПСТМ на основе алмаза с микротвердостью 55...65 ГПа. Синтезированный материал состоит из поликристаллических алмазных частиц размерами 0,5...4 мкм с областью когерентного рассеяния 10...50 нм.

В результате использования пористых компактов (NDC) на основе наноалмазов, модифицированных пироуглеродом, получены композиты NDC-Me (где Me – Al, Cu, Sn) и NDC-Si с шероховатостью поверхности 4,7...6,5 нм и размерами кристаллитов алмаза 4,5...5,5 нм, которые могут использоваться в качестве инструмента для высокопрецизионной обработки материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Витязь, П.А. Синтез и применение сверхтвердых материалов / П.А. Витязь, В.Д. Грицук, В.Т. Сенють. – Минск: Беларус. наука, 2005. – 359 с.
2. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками / П.А. Витязь [и др.]; под общ. ред. П.А. Витязя. – Минск: Беларус. наука, 2011. – 522 с.
3. Материалы научного семинара ИСМ НАН Украины им. Бакуля по нанометричным алмазам, 23–24 февр. 1998 г. // Сверхтвердые материалы. – 1998. – № 4. – С. 3–96.
4. Долматов, В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение / В.Ю. Долматов // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 7. – С. 687–708.
5. Долматов, В.Ю. Опыт и перспективы нетрадиционного использования ультрадисперсных алмазов взрывного синтеза / В.Ю. Долматов // Сверхтвердые материалы. – 1998. – № 4. – С. 77–81.
6. Долматов, В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства применение / В.Ю. Долматов. – СПб.: СПбГПУ, 2003. – 344 с.
7. Даниленко, В.В. Синтез и спекание алмазов взрывом / В.В. Даниленко. – М.: Энергоатомиздат, 2003. – 272 с.
8. Наноструктурные алмазные поликристаллические порошки / Н.В. Новиков [и др.] // Инструментальный свет. – 2002. – № 1. – С. 13–15.
9. Бочечка, А.А. Особенности строения нанодисперсных алмазных порошков и их консолидации при воздействии высоких давлений и температур (обзор) / А.А. Бочечка // Сверхтвердые материалы. – 2003. – № 5. – С. 3–10.
10. Эволюция структуры компакта при спекании нанодисперсных алмазов в условиях высоких давлений / В.В. Даниленко [и др.] // Сверхтвердые материалы. – 1998. – № 4. – С. 53–61.
11. Бритун, В.Ф. Структура поликристаллов, полученных спеканием алмазных порошков динамического синтеза / В.Ф. Бритун, А.В. Курдюмов // Сверхтвердые материалы. – 1998. – № 4. – С. 36–41.
12. Поликристаллические материалы на основе алмаза / А.А. Шульженко [и др.]. – Киев: Наукова думка, 1989. – 192 с.
13. Петров, Е.А. Получение алмазных спеков из УДА / Е.А. Петров // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: тр. Второй межрегиональной конф. с междунар. участием. – Красноярск: КГТУ, 1999. – С. 228.
14. Исследования микропримесного состава ультрадисперсного алмаза / Т.М. Губаревич [и др.] // Сверхтвердые материалы. – 1991. – № 5. – С. 30–34.
15. Активный водород на поверхности ультрадисперсного углерода / Т.М. Губаревич [и др.] // Журнал прикладной химии. – 1992. – № 65. – С. 1269–1273.
16. Кулакова, И.И. Химия поверхности наноалмазов / И.И. Кулакова // ФТТ (Физика твердого тела). – 2004. – Т. 46, № 4. – С. 621–628.
17. Коледов, Л.А. Технология и конструкции микросхем, микропроцессоров и микросборок / Л.А. Коледов. – М.: Радио и связь, 1989. – 400 с.
18. Разработка научных и технологических основ получения инструментальных ПСТМ из нано-и субмикropорошков алмаза и кубического нитрида бора / В.Т. Сенють [и др.] // Материалы, технологии и оборудование в производстве, эксплуатации, ремонте и модернизации машин: сб. науч. тр. VII междунар. науч.-техн. конф.: в 3-х т. Т. I. – Новополюк: ПГУ, 2009. – С. 141–144.
19. Витязь, П.А. Производство инструментов из наноструктурных сверхтвердых материалов для лезвийной и абразивной обработки / П.А. Витязь, В.Т. Сенють, М.Л. Хейфец // Инструментальный свет. – 2013. – № 3–4 (55–56). – С. 9–13.

20. Дементьев, А.П. Химическое состояние атомов углерода на поверхности наноалмазных частиц / А.П. Дементьев, К.И. Маслаков // ФТТ. – 2004. – Т. 46, № 4. – С. 662–664.
21. Vul, A.Ya. Characterization and physical properties of UNCD particles / A.Ya. Vul // Ul-tranocrystalline diamond: synthesis, properties and applications by O. Shenderova. – William Andrew Publishing, 2006. – 600 p.
22. Vitiaz, P.A. Compaction of nanodiamonds produced under detonation conditions and properties of composite and polycrystalline materials made on their basis / P.A. Vitiaz, V.T. Senyut // Physics of the Solid State. – 2004. – Vol. 46, № 4. – P. 764–766.
23. Сенюць, В.Т. Изучение структуры композитов на основе наноалмазов методом атомно-силовой микроскопии / В.Т. Сенюць, С.А. Ковалева, И.В. Валькович // Наноструктурные материалы-2010: Беларусь – Россия – Украина (НАНО-2010): тез. II междунар. науч. конф. (Киев, 19–22 окт. 2010 г.); редкол.: А.П. Шпак [и др.]. – Киев, 2010. – С. 348.
24. Технологии производства инструментов с пластинами из наноструктурных сверхтвердых материалов / П.А. Витязь [и др.] // Процеси механічної обробки в машинобудованні: зб. наук. праць; відпов. ред. Г.М. Виговський. – Житомир: ЖДТУ, 2011. – Вип. 10. – С. 88–98.
25. Gordeev S.K. Nanoporous and nanofragmental carbon composite materials / S.K. Gordeev // Nanostructured Carbon for Advanced Applications, 2001; G. Benedek [et al.] (eds.). – Printed in the Netherlands: Kluwer Academic Publishers. – P. 71–88.
26. Получение композиционных материалов на основе наноалмазов методом пропитки под давлением / В.Т. Сенюць [и др.] // Наноструктурные материалы-2004: Беларусь – Россия: материалы III междунар. семинара. – Минск: Ин-т тепло-и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, 2004. – С. 64–65.

Поступила 28.11.2013

**EFFECT OF TEMPERATURE ANNEALING
IN THE CONDITIONS OF HIGH PRESSURES ON STRUCTURAL
AND ELECTROPHYSICAL CHARACTERISTICS OF SCHUNGITE CARBON**

V. SENYUT

The methods of the modification of the nanodiamond's surface are developed, and as the result the composite powders such as nanodiamond – Si, B, Ti, Sn, Cu, Co, SiC, nanographite were obtained. The structural state of nanostructured diamond polycrystalline materials sintered in conditions of high pressures and high temperatures was investigated. There were received the experimental dependences of physical and mechanical properties of superhard composites on the kind of the modification of nanodiamonds and parameters of sintering under high pressure.