

УДК 621.762.5–539.82

И. И. Бужанская, инж., **В. М. Волкогон**, д-р техн. наук, **С. К. Аврамчук**, **А. В. Степаненко**,
А. В. Кравчук, **Ю. А. Федоран**, кандидаты технических наук

Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины, г. Киев

ВЛИЯНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ НА ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ СИСТЕМЫ «BN_в – АЛМАЗ» ПРИ СПЕКАНИИ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Приведены результаты исследования особенностей фазовых превращений системы «вюртцитный BN – алмаз» при спекании в условиях высокого давления в зависимости от характеристик алмазной составляющей и условий баротермической обработки. Показано, что более интенсивно фазовое превращение $BN_{\text{в}} \rightarrow BN_{\text{сф}}$ протекает в смесях, содержащих алмазы динамического синтеза, что обусловлено повышением давления в результате графитизации алмазов, в то время как для систем с алмазами статического синтеза переход $C_{\text{ал}} \rightarrow C_{\text{ср}}$ отсутствует.

Ключевые слова: нитрид бора, алмаз, дисперсность, спекание, фазовые превращения.

Введение

Получение поликристаллических сверхтвердых материалов из вюртцитного нитрида бора основано на горячем прессовании порошков $BN_{\text{в}}$ при высоком давлении и высокой температуре. Процессу уплотнения при этом дефектной метастабильной фазы $BN_{\text{в}}$ сопутствуют фазовые превращения ее в сфалеритную и графитоподобную модификации, а также структурные изменения, определяющие конечные характеристики материала. Именно процессы уплотнения играют важную роль в формировании физико-механических свойств ПСТМ на основе $BN_{\text{в}}$, влияя на закономерности превращения вюртцитной модификации BN в сфалеритную. При их получении превращение $BN_{\text{в}} \rightarrow BN_{\text{сф}}$ носит диффузионный характер, обусловленный дроблением частиц и зерен $BN_{\text{в}}$ при нагружении и спекании, что способствует уплотнению материала вследствие зернограничного проскальзывания и формированию его мелкозернистой структуры.

На полиморфное превращение $BN_{\text{в}} \rightarrow BN_{\text{сф}}$ при высоком давлении и высокой температуре влияют спекание и усадка материала, протекающие одновременно с переходом $BN_{\text{в}} \rightarrow BN_{\text{г}}$, и сопровождающиеся уменьшением свободной поверхности с образованием сплошного спека, который по упругим и прочностным характеристикам приближается к монолитному поликристаллу [1]. Усадка материала также тормозит образование $BN_{\text{г}}$ за счет повышения упругих напряжений. При этом графитоподобный нитрид бора, возникший в результате перехода $BN_{\text{в}} \rightarrow BN_{\text{г}}$, подвергается сжатию в направлении призматических плоскостей, о чем свидетельствует изменение параметра c до 3,10–3,23 Å [2].

Одним из приемов управления физическими свойствами сверхтвердых материалов на основе плотных модификаций нитрида бора является использование различных добавок, улучшающих уплотнение и спекание.

Введение в исходные порошки $BN_{\text{в}}$ наполнителя в виде частиц различного размера существенно влияет на изменение фазового состава и формирование структуры матрицы. При нагружении смеси $BN_{\text{в}}$ с наполнителем фрагментация частиц вюртцитного нитрида бора протекает резко неоднородно: интенсивно – на расстоянии более 10 мкм от включения и практически не изменяясь, а повторяя микрорельеф частицы наполнителя в контакте с ней путем образования малоугловых границ между фрагментами размером около 0,5 мкм [3]. Вследствие снижения интенсивности дробления частиц $BN_{\text{в}}$ к моменту установления p – T

условий, необходимых для осуществления фазового перехода $\text{BN}_в \rightarrow \text{BN}_{сф}$, а также эффекта увеличения толщины частиц $\text{BN}_в$, в контактных с включениями наполнителя зонах путем припекания их друг к другу по плоскостям базиса, фазовое превращение $\text{BN}_в \rightarrow \text{BN}_{сф}$ носит кристаллоориентированный характер вследствие образования многослойных политипов в качестве промежуточных структур. Наличие сдвиговых напряжений, обусловленных негидростатичностью сжатия, связанной с присутствием частиц наполнителя, которые способствуют созданию условий, предотвращающих образование графитоподобного нитрида бора в матрице из $\text{BN}_в$, на начальных стадиях спекания материала благодаря лучшей уплотняемости смеси $\text{BN}_в$ с наполнителем облегчает сдвиговое превращение «вюртцит – сфалерит» без полного одномерного разупорядочения структуры $\text{BN}_в$, характерного для формирования структуры гексанита-Р.

Дисперсность наполнителя в смеси на основе $\text{BN}_в$ и его характеристики влияют на формирование пористого порошкового тела при воздействии давления и его состояние перед приложением температуры спекания [4]. В этой связи задача настоящего исследования состояла в изучении влияния дисперсности и происхождения алмазов на фазовые превращения и структуру композиции « $\text{BN}_в$ – алмаз».

Характеристика материалов и методика исследования

В качестве компонентов шихты при приготовлении образцов композиции использовали порошки вюртцитного нитрида бора и алмазов статического синтеза зернистостью 0,1/0 или динамического синтеза с частицами размером до 0,012 мкм. Размер частиц вюртцитного нитрида бора, который предварительно подвергали деформационной обработке, в развитой плоскости не превышал 1,5 мкм.

Смесь из порошков $\text{BN}_в$ и алмазов в соотношении 9:1 готовили механическим перемешиванием в этиловом спирте в течение 2 ч в смесителе типа «пьяная бочка» с последующей обработкой на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-А. После отстоя в течение 24 ч этиловый спирт сливали, а оставшийся осадок порошковой смеси сушили. Из полученной смеси подготавливали навески, из которых прессовали таблетки при давлении $p = 10^3$ МПа для снаряжения в контейнер аппарата высокого давления типа «тороид» с рабочей полостью диаметром 20 мм. Спекали опытные образцы композиции при давлении $p = 7,7$ ГПа и температуре $T = 1600\text{--}1800$ °С в течение $\tau = 60\text{--}120$ с. Фазовый состав полученных спеков определяли рентгенографически с помощью дифрактометра «ДРОН-3». Съемку производили в медном излучении с монохроматором в автоматическом режиме на углах $2\Theta = 20\text{--}120^\circ$ с шаговым перемещением $0,05^\circ$ и длительностью экспозиции в каждой точке $\tau = 4$ с.

Результаты исследования и их обсуждение

Как свидетельствуют экспериментальные данные, полученные ранее [5], физико-механические характеристики композиции «вюртцитный нитрид бора – алмаз», определяемые фазовым составом, зависят от температуры и длительности спекания, причем максимальные значения твердости спеченных образцов формируются в температурном диапазоне $T = 1600\text{--}1700$ °С. Дальнейшее повышение температуры и увеличение длительности спекания приводит к снижению плотности и твердости образцов в результате собирательной рекристаллизации образовавшегося сфалеритного нитрида бора с возникновением совершенных монофазных зерен.

Однако на характер фазовых превращений в рассматриваемых композициях существенно влияют кроме баротермических условий спекания происхождение и характеристики алмазной составляющей. Сравнительные данные изменения фазового состава композиции в зависимости от параметров баротермической обработки приведены в таблице.

Характер изменения фазового состава композита «BN_в – алмаз» в зависимости от вида алмазной составляющей и условий спекания

Состав	Условия спекания	Фазовый состав, об. %				Примечание
		BN _в	BN _{сф}	алмаз	графит	
BN _в + C _{а.д.}	T = 1600 °C, τ = 60 с	7	86	–	7	Очень широкая линия графита
BN _в + C _{а.с.}		16	75	9	–	
BN _в + C _{а.д.}	T = 1800 °C, τ = 120 с	3	90	–	7	
BN _в + C _{а.с.}		6	85	9	–	

Результаты исследований фазового состава спекаемых композиций свидетельствуют о том, что более высокая степень превращения BN_в → BN_{сф} наблюдается в одинаковых условиях баротермической обработки смесей в системах, содержащих алмазы динамического синтеза. Следует отметить, что более интенсивное превращение BN_в → BN_{сф} при спекании композиции в присутствии алмазов динамического синтеза наблюдается во всем температурном диапазоне в течение всего процесса спекания. При этом наблюдалось взаимодействие компонентов шихты, сопровождаемое растворением алмаза в сфалеритном нитриде бора с формированием твердого раствора базового состава BNC в результате диффузии углерода в решетку нитрида бора в условиях контактирования частиц алмаза и вюртцитного нитрида бора.

Если алмазы статического синтеза практически полностью сохраняются в составе спекаемой композиции на основе вюртцитного нитрида бора, за исключением 1 об.%, который расходуется на формирование твердого раствора, то алмазы динамического синтеза, взаимодействующие с BN_в, составляют 3 об.%, а остальное их количество (~ 7 об.%) претерпевает обратное фазовое превращение C_{ал} → C_{гр}.

Полученные результаты хорошо согласуются с [6], где показано, что предельная растворимость углерода в нитриде бора на превышает 3,5 об.%, при которой наблюдается гомогенное распределение в образцах, тогда как по мере увеличения концентрации углерода появляются обогащенные им участки вследствие начальной стадии распада пересыщенного углеродом твердого раствора при высоком давлении. Кроме того, следует учесть, что консолидация дисперсных порошковых систем затруднена в связи со значительной избыточной свободной энергией и геометрические параметры порошков играют при этом важнейшую роль. Спекание чистых дисперсных порошков алмаза (менее 0,3 мкм) уже при температуре T = 1000 °C приводит к их графитизации; при этом противодействие в порах образцов сопоставимо с внешним давлением p = 8 ГПа [7]. По-видимому, более высокую степень фазового превращения BN_в → BN_{сф} в композиции с алмазами динамического синтеза обусловлено повышением давления в порах с графитом, образовавшимся в результате обратного фазового перехода C_{ал} → C_{гр}. Это давление суммируется с общим давлением в объеме образцов и способствует интенсификации фазового превращения вюртцитной модификации нитрида бора в сфалеритную.

Выводы

Результаты исследования особенностей фазовых превращений и структурообразования композиции системы «вюртцитный нитрид бора – алмаз» под воздействием высокого давления и высокой температуры показали, что фазовый переход BN_в → BN_{сф} интенсивнее в

присутствии алмазов динамического синтеза с образованием твердого раствора углерода в нитриде бора, на который расходуется ~ 3 об.% алмазной составляющей исходной смеси, а остальное количество алмазов претерпевает фазовое превращение в графитоподобную модификацию. Более высокая степень фазового превращения $BN_{\text{в}} \rightarrow BN_{\text{сф}}$ для композиций с алмазами динамического синтеза обусловлена повышением давления в рабочем объеме аппарата высокого давления в результате графитизации алмазов, в то время как для алмазов статического синтеза переход $C_{\text{ал}} \rightarrow C_{\text{гр}}$ не наблюдается. В композиции, содержащей алмазы статического синтеза, их количество, взаимодействующее с нитридом бора при баротермической обработке не превышает 1 об.%.

Наведено результати дослідження особливостей фазових перетворень системи «вюртцитний BN – алмаз» при спіканні в умовах високого тиску залежно від характеристик алмазної складової та умов баротермічної обробки. Показано, що інтенсивніше фазове перетворення $BN_{\text{в}} \rightarrow BN_{\text{сф}}$ відбувається в сумішах, які містять алмази динамічного синтезу, що зумовлено збільшенням тиску в результаті графітизації алмазів, у той час як для систем з алмазами статичного синтезу перехід $C_{\text{ал}} \rightarrow C_{\text{гр}}$ відсутній.

Ключові слова: нитрид бору, алмаз, дисперсність, спікання, фазові перетворення.

THE INFLUENCE OF THE CHARACTERISTICS OF DIAMOND POWDERS ON THE FEATURES OF PHASE TRANSFORMATIONS OF THE «WBN-DIAMOND» SYSTEM DURING SINTERING UNDER HIGH PRESSURE CONDITIONS

The results of investigations of the features of phase transformations of the «wurtzite BN-diamond» system during sintering under high pressure conditions are presented, depending on the characteristics of the diamond component and the conditions of barothermal treatment. It is shown that the $wBN \rightarrow cBN$ phase transition occurs more intensively in mixtures containing diamonds of dynamic synthesis, which is caused by an increase in pressure as a result of graphitization of diamonds, while for the systems with diamonds of static synthesis the $C_d \rightarrow C_g$ transition is absent.

Key words: boron nitride, diamond, dispersity, sintering, phase transformations.

Литература

1. Волкогон В. М., Бочко А. В., Балан Т. Р. Кинетика $BN_{\text{в}} \rightarrow BN_{\text{г}}$ превращения в условиях неизотермического спекания // Физика и техника высоких давлений. – 1986. – Вып. 22. – С. 56–59.
2. Превращение вюртцитной модификации нитрида бора в сфалеритную при высоких давлениях / А. В. Курдюмов, И. Н. Францевич, С. С. Джамаров и др. // Физика и техника высоких давлений. – 1981. – № 1. – С. 35–46.
3. Громыко С. Н. Роль включений в формировании структуры композита-12 // Изменение свойств материалов под действием высоких давлений: сб. науч. тр. – К.: ИПМ АН УССР, 1986. – С. 64–68.
4. Волкогон В. М. Особенности получения абразивных поликристаллических порошков в процессе горячего прессования вюртцитного нитрида бора при высоких давлениях: автореф. дисс. ... канд. техн. наук: 05.16.06 – Ин-тут пробл. материаловедения. АН УССР. – К., 1985. – 24 с.
5. Особенности формирования микромеханических характеристик композиционных ПСТМ системы «вюртцитный нитрид бора – алмаз» / В. М. Волкогон, С. К. Аврамчук, Ю. А. Федоран и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2016. – № 19. – С. 203–208.
6. Физико-химические основы легирования кубического нитрида бора / А. К. Бутыленко, И. И. Тимофеева, Т. С. Бартницкая и др. // Докл. междунар. семинара «Сверхтвердые материалы: синтез, свойства, применение». – К.: Наук. думка, 1983. – С. 66–69.

7. Бочечка А. А. Влияние десорбированных газов на спекание алмазных порошков под действием высокого давления // Сверхтвердые матер. – 1998. – № 4. – С. 10–16.

Поступила 07.07.17

УДК 544.65 : 539.233

А. А. Шульженко, член-корр. НАН Украины¹; **L. Jaworska**, dr hab. inż.²;
Л. А. Романко, **А. Н. Соколов**, **В. Г. Гаргин**, кандидаты технических наук¹;
А. Д. Шевченко, д-р техн. наук³

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

²The Institute of Advanced Manufacturing Technology, Krakow, Poland

³Институт металлофизики им. В. Г. Курдюмова НАН Украины, г. Киев

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗНОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА

Исследованы электрофизические свойства (электропроводность, магнитные характеристики) полученного НРНТ-спеканием поликристаллического сверхтвердого материала на основе алмаза, n-слоистого графена и оксида графена.

Установлено, что с увеличением содержания графена в алмазном поликристаллическом компакте резко (почти в 4 раза) снижается удельное электросопротивление. При одинаковом содержании n-слоистого графена в поликристаллическом композите его удельное электросопротивление зависит от размеров алмазных зерен: с их уменьшением удельное электросопротивление снижается. Ферромагнитные свойства в полученных поликристаллических алмазных композитах могут формироваться как вследствие ферромагнитных примесей в порошках природного алмаза, а также примесей и включений металлов-растворителей углерода (Ni, Fe, Co) в порошках синтетического алмаза, так и спонтанного магнитного упорядочения в нанографеновых слоях.

Ключевые слова: алмаз, графен, высокое давление, композит, электропроводность, петля гистерезиса.

Введение

Относительно электрических свойств алмаз представляет собой изолятор. Вместе с тем путем легирования растущих кристаллов алмаза в процессе синтеза донорной или акцепторной примесью (например, бором, фосфором) в достаточной концентрации были получены алмазы с полупроводниковым [1] и металлическим [2] типами проводимости, а также сверхпроводимостью [3].

В случае алмазных поликристаллов электрическая проводимость реализуется в основном за счет дислокационной проводимости (образования в алмазном поликристалле дислокационных проводящих каналов с полупроводниковыми характеристиками) [4]. В случае повышения температуры спекания определенного значения дислокационный механизм проводимости изменяется на фрактальный. Повысить электропроводность поликристаллов возможно путем создания в каркасе поликристалла проводящих каналов, формирующихся благодаря содержанию в исходных порошках для спекания примесей, количество и фазовый состав которых может быть существенным [5].