

О. О. Бочечка

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля
НАН України, м. Київ, Україна
bochchka@ism.kiev.ua

Одержання полікристалічних матеріалів спіканням нанодисперсних алмазних порошків за високого тиску. Огляд

Розглянуто роботи, присвячені проблемам формування полікристалічних матеріалів із високим рівнем фізико-механічних властивостей методом спікання алмазних нанопорошків в умовах високого тиску. Описано механізм ущільнення під дією високого тиску і високої температури алмазних нанопорошків різного генезису, розглянуто особливості формування структури пор і показано визначальну роль вказаного фактору під час спікання. Відзначено необхідність дегазації і модифікації поверхні алмазних наночастинок під час підготовки до спікання. Показано ефективність вольфраму і його сполук як активуючої добавки для одержання зносостійких термостабільних алмазних наноконструкцій.

Ключові слова: алмазні нанопорошки, високий тиск, спікання, нанопорошки вольфраму і його сполук, алмазні наноконструкції.

ВСТУП

Згідно Фейману і Зігелю, до наноструктурованих матеріалів відносяться матеріали, що складаються з зерен або частинок розмірами від 1 до 100 нм [1].

Як відомо, високий рівень механічних властивостей полікристалічних матеріалів визначається високодисперсною зеренною структурою. Для металів значення границі плинності, яке відповідає фіксованому ступеню пластичної деформації, зростає зі зменшенням розміру зерна відповідно до співвідношення Холла-Петча [2]. Як показано в [3], збільшення твердості полікристалічних надтвердих матеріалів, структура яких характеризується високим рівнем дисперсності, теж пов'язано з цим ефектом. Збільшення границі міцності крихких полікристалічних тіл зі зменшенням розміру тріщини, який корелює зі середнім розміром зерна, впливає з теорії Гріффітса [4].

Поєднання в нанокристалічних матеріалах високої твердості з пластичністю зазвичай пояснюють труднощами в активації джерел дислокацій через малі розміри кристалітів, з одного боку, і наявності зернограничної дифузійної повзучості, з іншого [5, 6]. Наноматеріали відрізняються винятково високою дифузійною рухливістю атомів, яка на 5–6 порядків перевершує таку в звичайних полікристалах, проте механізми дифузійних процесів в нанокристалічних речовинах зрозумілі далеко не повністю і в літературі з цього приводу є протилежні пояснення [7].

Характерною рисою нанокристалічних матеріалів є наявність між структурними елементами саме висококутових некогерентних границь [8]. Основні

проблеми, що виникають при формуванні наноструктур, пов'язані, в основному, зі структурною недосконалістю границь і значною кількістю домішок, хемосорбованих розвиненою поверхнею частинок, які мають, як правило, негативний вплив на властивості матеріалу [8].

Малий розмір зерен обумовлює велику розвиненість і протяжність міжзеренних границь розділу, які у разі розміру зерна від 100 до 10 нм містять від 10 до 50 % атомів нанокристалічного твердого тіла. Крім того, самі зерна можуть мати різні атомні дефекти, наприклад вакансії або їх комплекси, дисклинації і дислокації, кількість і розподіл яких якісно інший, ніж в великих зернах розміром 5–10 мкм і більше [9].

Надзвичайно велика площа границь розділу обумовлює високу хімічну активність нанокристалічних речовин. Малі частинки металів, сплавів і напівпровідників давно і успішно застосовують для каталізу хімічних реакцій [7].

Властивості нанокристалічних металів і сполук, особливо отриманих компактуванням нанокластерів, дуже чутливі до домішки кисню. Так, впровадження кисню в карбіди і нітриди помітно знижує період їхньої ґратки [10].

Слід зауважити, що виконання закону Холла-Петча спостерігається, в основному, коли розмір зерна d перевищує 10–20 нм [11, 12]. На думку авторів [13], в області малих d твердість нанокристалічних матеріалів знижується в результаті того, що об'ємна частка потрійних стиків стає більшою об'ємної частки границь зерен.

В запропонованому огляді розглянуто роботи, присвячені проблемам формування полікристалічних матеріалів з високим рівнем фізико-механічних властивостей методом спікання алмазних нанопорошків в умовах високого тиску.

МЕТОДИ ОДЕРЖАННЯ І ВЛАСТИВОСТІ НАНОДИСПЕРСНИХ АЛМАЗНИХ ПОРОШКІВ

Нанокристалічні алмазні порошки зі середнім розміром частинок 4 нм отримують за допомогою ударно-хвильової обробки сумішей графіту з металами або вибуху органічних речовин з високим вмістом вуглецю і відносно низьким вмістом кисню.

Вперше динамічний синтез алмазу було здійснено ударно-хвильовим навантаженням ромбодричної графіту до 30 ГПа [14]. В [15] ударно-хвильовій обробці піддавали суміші графіту з металами, отриманий алмазний порошок містив окремі кристали розміром ~ 50 нм, а також агломерати розміром ~ 5 мкм, що складаються з окремих кристалів розмірами 1–4 і 10–160 нм. Нанокристалічні алмазні порошки було отримано також шляхом ударно-хвильової обробки алмазних мікропорошків статичного синтезу [16].

Отримання нанодисперсних алмазних частинок здійснюється також детонацією конденсованих вибухових речовин (ВР) з негативним кисневим балансом [17–21]. Такий процес є основою промислового отримання нанодисперсних алмазних порошків, відомих як ультрадисперсні алмази (УДА). В одному варіанті застосовують охолодження в газовій фазі [19, 20], в іншому – використовують водяний охолоджувач алмазних частинок [21]. В [22] на основі електронно-мікроскопічних досліджень структурного стану УДА й алмазу, утвореного з графіту за ударного навантаження, а також обговорення можливих механізмів структуроутворення карбону в продуктах розкладання вибухових речовин зроблено висновок про те, що під час синтезу УДА на першому етапі реалізуються термодинамічно вигідні умови для формування в продуктах розкладання вибухових речовин графенових прошарків і наступної

їхньої консолідації з утворенням монокристалічних частинок графіту. Перетворення останнього в алмаз здійснюється за мартенситним механізмом.

Згідно даних, отриманих методом комбінаційного розсіювання світла, і за уширенням рентгенівських дифракційних відображень, частинки алмазу незалежно від методу і кінетики охолодження є нанокристалами розміром 4–5 нм [23]. На думку авторів [23], вузький діапазон розмірів викликаний тим, що за малих розмірів наночастинок саме алмаз, а не графіт є термодинамічно стабільною формою карбону. Це припущення підтверджується розрахунками [24].

Для виділення нанодисперсного алмазу з продукту синтезу детонації ВР, судячи з перших публікацій [19–21], застосовували методи, розроблені для обробки продукту статичного синтезу – обробку сильними окиснювачами для видалення неалмазного карбону і мінеральними кислотами для видалення металевих домішок. Виділений таким чином нанопорошок є композиційним матеріалом, до складу якого крім твердої фази (80–89 % (за масою) загально-го карбону, 2–8 % (за масою) нерозчинних оксидів, карбідів, сольових домішок) входять фізично адсорбовані і хемосорбовані сполуки кисню, азоту, водню. В загальному карбоні алмаз становить 90–97 % (за масою) [25]. В алмазних нанопорошках різного ступеня чистоти на поверхні частинок, як правило, присутні полярні функціональні групи OH, NH, C–O, C=O, C–N, C–H, C=N. Зазначені групи, особливо C=O і OH, визначають схильність алмазних частинок до агрегації у водних суспензіях [26].

Нанорозміри монокристалів, велика поверхнева енергія, наявність домішок і технологічні особливості виділення призводять до агрегації алмазних наночастинок. В [26] запропоновано наступну схему агрегації: кристаліти алмазу розміром 58 нм, що складаються з монокристалів, утворюють високопористі агрегати зі середнім розміром від 0,4 до 4,0 мкм, які, в свою чергу, можуть утворювати неміцні агломерати розмірами до 100 мкм.

Удосконалення технології виділення нанодисперсного алмазу з продуктів синтезу пов'язано із застосуванням газозфазного окиснення, повітряної сепарації [26], баротермічного окиснення, застосування фільтрування на мембранних фільтрах і пористих перегородках в процесі відмивання [27] і т. д. Це дає можливість виділення порошків, що містять 99,2–99,8 % (за масою) алмазу в твердій фазі з мінімальною кількістю домішок (неспалений залишок становить 0,9–2,0 % (за масою)) [26, 27].

ПРОЦЕСИ УЩІЛЬНЕННЯ ПІД ДІЄЮ ВИСОКОГО ТИСКУ І ВИСОКОЇ ТЕМПЕРАТУРИ НА АЛМАЗНІ НАНОПОРОШКИ. СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ СФОРМОВАНИХ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

Використання високих тисків і температур для формування наноструктур в полікристалічних надтвердих матеріалах на основі алмазу пов'язано як з можливостями консолідації в цих умовах вихідних нанопорошків, так і з глибокою перебудовою зеренної структури, яка не була нанодисперсною, під дією значних зсувних напружень, що виникають в робочому об'ємі апарату високого тиску (АВТ) в умовах негідростатичності.

Вперше створення в умовах високих тисків полікристалічних надтвердих матеріалів на основі алмазу і лонсдейліту, які характеризуються високодисперсним структурним станом (розмір зерен від сотих часток до 1–3 мкм), було описано в [28–31]. Вихідним матеріалом для спікання полікристалів служили порошки, отримані як за статичного, так і за динамічного синтезу. В [32] повідомляли, що алмазно-лонсдейлітні полікристали, сформовані з зерен

полієдричної форми зі середнім лінійним розміром 50–100 нм, які, в свою чергу, склалися з високодисперсних розорієнтованих між собою субзерен розміром 5–10 нм, мали твердість за Віккерсом 100 ГПа і тріщиностійкість – 16–17 МПа·м^{1/2} за навантаження на індентор 10 Н. За такої умови вміст лонсдейліту в полікристалах не перевищував 10 % (за масою), а графіту 7 % (за масою). Інших публікацій, в яких би підтверджувалося наведене унікальне поєднання високої твердості і тріщиностійкості, за останні 33 роки не з'являлося. До того ж зазначені матеріали не знайшли промислового використання через невисокий рівень експлуатаційних властивостей.

Дослідження структури полікристалів, спечених за температури 1500–2300 °С і тиску 5–10 ГПа з високодисперсних алмазо-лонсдейлітних сумішей і алмазів, отриманих з сажі, показало, що в них не вдається ліквідувати пористість, границі між алмазними частинками не сформовані як суцільний контакт з високою щільністю міжатомних зв'язків, легша поверхнева дифузія контролюється дифузією поверхневих домішок, не вдалося здійснити просочення нанопорошку кремнієм [33].

В [34] наведено результати вивчення структури полікристалів, спечених за високого тиску (4,5 і 8 ГПа) і високої температури (1000–2300 °С) з алмазного нанопорошку детонаційного синтезу [21]. За даними, отриманими методом просвічувальної електронної мікроскопії, вихідний нанопорошок алмазу складається з клоквидних пухких скупчень частинок. Діапазон розмірів основної частки частинок становить 30–50 Å, є також більші частинки розмірами 150–200 Å. У свою чергу, частинки складаються з розорієнтованих фрагментів (субзерен) розміром 20–30 Å. На мікроелектронограмах від пухких скупчень спостерігаються тільки відображення у вигляді широких дебаєвських кілець. Показано, що під час спікання реалізується механізм структурних перебудов, типовий для спікання дисперсних порошоків з вихідною двох і більше рівневою субструктурою (зерно-агрегат I-агрегат II)). Спікання проходить спочатку в об'ємі агрегатів I, а потім між агрегатами, тобто в об'ємі агрегатів II. Так, за $p = 8$ ГПа і $T = 1500$ °С кількість агрегатів II склала 20 %. На мікроелектронограмах від ділянок з високим вмістом агрегатів виявлено звуження кільцевих відображень алмазу. Процес консолідації алмазних наночастинок супроводжується фазовим перетворенням алмаз → графіт, яке починається за температури 1000 °С.

Для отримання мікропорошків з алмазних нанопорошків проводили їх компактування динамічним методом, який дає можливість досягти тиску в десятки гігопаскалів і температури ~ 4000 °С, однак за твердістю отримані порошки поступалися мікропорошкам статичного синтезу [35].

Покращення ущільнення компактів на основі наноалмазу вдавалося досягти при додаванні в алмазний нанопорошок більш крупних алмазних мікропорошків [33], нітридів алюмінію й бору [36] або сполук, що сприяють утворенню стекол при взаємодії з оксидами функціонального покриття частинок нанопорошків [37], проте рівень досягнутих властивостей не дозволив провести експлуатаційні випробування отриманих матеріалів.

В [38] підготовка алмазних нанопорошків до спікання полягала в їх компактуванні за кімнатної температури з наступним відпалом компактів в вакуумі, середовищі інертного газу або водні. Спікання здійснювали в АВТ типу "тороїд" за тиску 8 ГПа і температур 800–2300 °С. На думку авторів, основною перешкодою для отримання повнощільних компактів є часткова графітизація.

Отримання розглянутих полікристалічних матеріалів на основі алмазних нанопорошків здійснювали в АВТ. Судячи з публікацій, спорядження комір-ки високого тиску здійснювали звичайним способом – на повітрі, ніяких заходів по зменшенню кількості газів, сорбованих розвиненою поверхнею порошків в процесі спорядження, зроблено не було. Одночасно однією з основних причин погіршення процесу спікання алмазних кристалів є їхня хімічна взаємодія за високих температур з газами (насамперед з киснем), які десорбовані за цих умов з поверхні алмазних частинок і знаходяться в порах [39]. Крім того, як показано в [40], під час спікання порошку вюрцитного нітриду бору тиск десорбованого газу в порах під час спікання полікристалу може досягати великих значень і викликати зниження його густини. Зазначені явища можуть бути причинами погіршення якості спечених полікристалів.

В [41] показано, що основою опису кінетики ущільнення алмазного порошку під дією високого тиску і високої температури може служити найпростіша модель в'язкопластичного середовища, запропонована ще в [42], якщо провести більш строгі математичні рішення задачі про течіння в'язкопластичного сферичного шару під дією зовнішнього тиску σ і тиску Лапласа. Кінетика ущільнення описується рівнянням [41]

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{3\theta}{4\eta} \left(\frac{2\gamma}{a} + \sigma + \frac{2}{\sqrt{3}} \tau_T \ln \theta \right), \quad (1)$$

де θ – пористість; t – тривалість спікання; γ – поверхнева енергія; a – радіус пори; τ_T – границя плинності алмазу під час зсуву; $\frac{2\gamma}{a}$ – тиск Лапласа p_L (капілярний тиск) на поверхні пори.

Ущільнення відбувається лише в разі виконання нерівності

$$\frac{2\gamma}{a} + \sigma > -\frac{2}{\sqrt{3}} \tau_T \ln \theta.$$

Радіус пори a визначається пористістю θ , початковим радіусом a_0 і пористістю θ_0 :

$$a = a_0 \left[\frac{(1 - \theta_0) \theta}{(1 - \theta) \theta_0} \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (2)$$

Зв'язок між зовнішнім тиском для моделі пористого середовища і тиском p в АВТ в [41] задається співвідношенням $\sigma = \frac{p}{1 - \theta}$. З урахуванням цього співвідношення рівняння (1) набуває вигляду

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{3\theta}{4\eta} \left(\frac{2\gamma}{a} + \frac{p}{1 - \theta} + \frac{2}{\sqrt{3}} \tau_T \ln \theta \right). \quad (3)$$

Мінімальні (граничні) значення пористості θ_l досягаються тоді, коли $\frac{d\theta}{dt} = 0$. У цьому разі з рівняння (3) випливає

$$\frac{2\gamma}{a} + \frac{p}{1 - \theta} = -\frac{2}{\sqrt{3}} \tau_T \ln \theta \quad (4)$$

З урахуванням співвідношення (2) рівняння (4) набуває вигляду

$$\frac{2\gamma}{a_0} \left[\frac{(1-\theta_0)\theta}{(1-\theta)\theta_0} \right]^{-\frac{1}{3}} + \frac{p}{1-\theta} = -\frac{2}{\sqrt{3}} \tau_T \ln \theta, \quad (5)$$

коренем цього рівняння є θ_l .

Відповідно до цієї теорії рівень ущільнення визначається співвідношенням між сумарним тиском, що діє на систему, і границею плинності матеріалу під час зсуву. Складовими тиску є зовнішній тиск, що створюється у робочому об'ємі АВТ, і тиск Лапласа, що виникає на викривлених поверхнях всередині спеченого тіла. При спіканні алмазного порошку з розміром частинок 28–40 мкм розмір пор досягає таких значень, за яких тиск Лапласа в досліджених випадках [43] не перевищує 0,16 ГПа, в той час як зовнішній тиск складає 8 ГПа. Було показано, що після 6–10 с спікання даного порошку за цих умов тиск поблизу поверхні пори відповідає термодинамічній області стабільності графіту. Зі зростанням температури спікання збільшується інтенсивність зсувних напруг на поверхні пор. За температур вище 1700 °С це викликає фазове перетворення алмаз → графіт деформаційним шляхом. За температур нижче 1700 °С графітізація алмазу відбувається, в основному, за рахунок взаємодії з кисневмісними сполуками, які знаходяться в порах і на поверхні частинок [43].

Зі зменшенням розміру частинок, що спікаються, і, відповідно, діаметра утворених пор тиск Лапласа збільшується. У відповідності з рівнянням (5) це повинно підвищити рівень ущільнення під час спікання алмазного порошку під дією високого тиску.

В реальності результати спікання прямо протилежні передбаченим теорією, причому густина полікристалів різко знижується саме там, де вона повинна бути практично стовідсотковою [44]. Слід зауважити, що спрямованість капілярних сил залежить від виду кривизни поверхні пор. Як показали результати моделювання форми пор, утворених алмазними частинками [45], під час спікання алмазних порошків капілярні сили спрямовані проти зовнішніх сил. Для врахування цього факту в рівняннях (1)–(5) необхідно змінити знак біля доданка, що визначає тиск Лапласа. Після перетворення рівняння (5) набуває вигляду

$$\frac{p}{1-\theta} - \frac{2\gamma}{a_0} \left[\frac{(1-\theta_0)\theta}{(1-\theta)\theta_0} \right]^{-\frac{1}{3}} = -\frac{2}{\sqrt{3}} \tau_T \ln \theta, \quad (6)$$

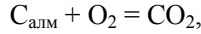
коренем якого є гранично досяжна пористість θ_l .

Результати розрахунку густини полікристалів $\rho = (1-\theta_l)\rho_M$ (ρ_M – густина монокристала) за значеннями θ_l , отриманими з рівнянь (5) і (6), показано на рис. 1.

Як впливає з даних рис. 1, експериментальні значення густини алмазних полікристалів, спечених за температури 1550 °С з алмазних порошків статичного синтезу різної дисперсності, у межах похибки вимірювань добре описуються рівнянням (6). Таким чином, під час спікання в АВТ алмазних нанопорошків статичного синтезу з частинками розміром ~ 100 нм має місце протидія капілярних сил зовнішньому тиску.

У цьому випадку збільшення тиску Лапласа зі зменшенням зернистості алмазного порошку, що спікається, приводить до збільшення середнього тис-

ку на поверхні пор [44]. Для алмазного нанопорошку розміром 0,2 мкм і менше тиск на вільній поверхні алмазних частинок відповідає області термодинамічної стабільності алмазу, що виключає графітизацію за рахунок прямого фазового перетворення алмазу в графіт. Проте взаємодія за умов спікання алмазних нанопорошків з киснем і кисневмісними групами на поверхні частинок призводить до утворення діоксиду вуглецю



або монооксиду вуглецю

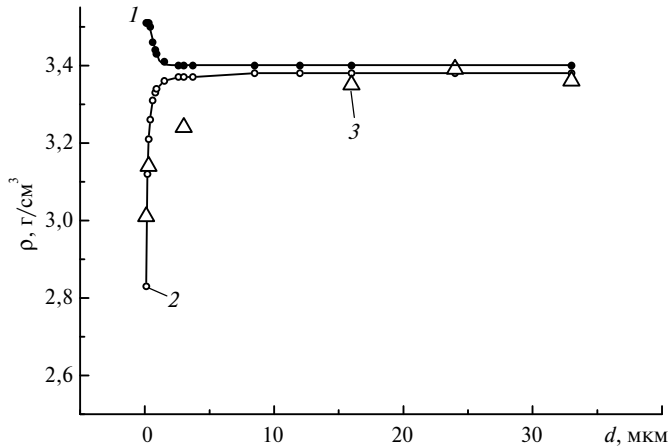
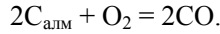


Рис. 1. Залежність граничної густини полікристалів, спечених за початкового тиску 8 ГПа і температури 1550 °С, від середнього розміру частинок вихідного алмазного порошку [44]: 1 і 2 – розраховано за рівнянням (5) і (6) відповідно; 3 – експериментальне визначення.

Водночас через різницю між термодинамічними характеристиками константи рівноваги зазначених реакцій для алмазу і графіту відрізняються. В результаті, в закритому об'ємі ці реакції для алмазу протікають в прямому, а для графіту – в зворотному напрямках, тобто алмаз окиснюється, а графіт виділяється з газоподібних продуктів реакції. Енергії активації цих процесів нижчі енергії активації процесу прямої перебудови ґратки алмазу в ґратку графіту і вказані процеси, які призводять до графітизації алмазних частинок під час спікання в умовах високих тисків, відбуваються за більш низьких температур у порівнянні з прямою перебудовою алмазної ґратки [39].

Проведення десорбції газів з поверхні частинок алмазного нанопорошку АСМ5 0,1/0 шляхом вакуумної обробки в поєднанні з герметизацією робочого об'єму не збільшує густини отриманих полікристалів, але за рахунок зменшення графітизації спечених алмазних наночастинок твердість полікристалів зростає в 2 рази [44].

В [46] показано, що основною перешкодою підвищення густини полікристалів, одержаних з алмазних порошків детонаційного синтезу, які підготовлені до спікання модифікацією поверхні алмазних частинок і дегазацією термообробкою в вакуумі за умови герметизації робочого об'єму АВТ, є структура пор між монокристалами, сформованими з агломератів вихідних алмазних наночастинок. Це зумовлює протидію капілярних сил силам, що виникають через дію зовнішнього тиску.

В цьому разі протитиск, який виникає через наявність повітря в порах, за відсутності хімічної взаємодії кисню з алмазом несуттєво зменшує густину полікристалу порівняно з графітізацією алмазних наночастинок внаслідок зазначеної взаємодії (рис. 2). Також протитиск газів істотно нижчий від тиску Лапласа, який виникає в порах, сформованих рекристалізованими агломератами вихідних наночастинок алмазу детонаційного синтезу [46].

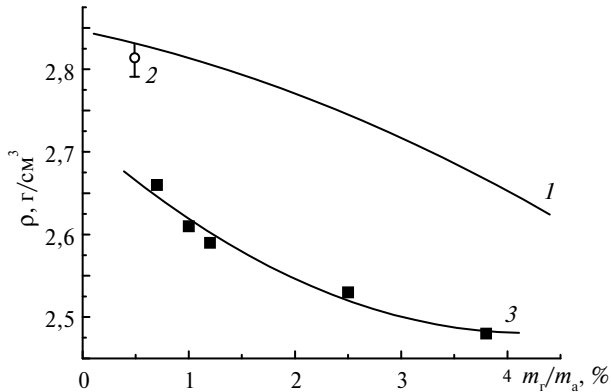


Рис. 2. Залежність густини полікристалів, спечених з алмазного нанопорошку детонаційного синтезу за $p = 8$ ГПа, $T = 1550$ °С, від обсягу повітря в порах [46]: 1 – теоретичний розрахунок [46]; 2 – експериментальні значення для нанопорошків із застосуванням модифікації поверхні наночастинок, термообробки у вакуумі, механічної герметизації робочого об'єму [47]; 3 – без застосування зазначених операцій [47].

Одним зі способів підвищення в розглянутих умовах густини, а відповідно й рівня фізико-механічних властивостей полікристалів, є істотне підвищення робочого тиску в АВТ, що пов'язано зі застосуванням АВТ іншого класу і спричиняє як збільшення собівартості продукту, так і зменшення його розмірів.

ФОРМУВАННЯ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ АЛМАЗНИХ НАНОПОРОШКІВ ВВЕДЕННЯМ ДОБАВОК, ЩО УТВОРЮЮТЬ СТИЙКІ ХІМІЧНІ СПОЛУКИ З КАРБОНОМ

Без підвищення тиску в АВТ безальтернативним способом поліпшення фізико-механічних властивостей полікристалічних матеріалів, що спікаються з алмазних нанопорошків як статичного, так і детонаційного синтезу, є пошук добавок, які сприяють формуванню необхідної структури композиту, а також термобаричних і технологічних умов її реалізації.

Насамперед, це добавки, які під час спікання утворюють хімічні сполуки з карбоном і таким чином зв'язують алмазні частинки. У ролі добавок найчастіше виступають елементи, що входять до складу стабільних карбідів. Але, як показали експерименти, молібден і ванадій, які утворюють тугоплавкі карбіди, не активують спікання алмазного нанопорошку [48]. Активація спікання, тобто збільшення густини спечених композитів зі збільшенням температури спікання у високотемпературній області, спостерігається під час спікання нанопорошку УДА з добавкою вольфраму або його оксиду [49].

Вивчення кінетики окиснення алмазного нанопорошку показало, що в присутності вольфраму відбувається зменшення швидкості цього процесу [50] в результаті хімічного модифікування вольфрамом поверхні алмазних наночастинок – утворенням зв'язків W–O і W–C, ідентифікованих методом ІЧ спектроскопії [51].

Вивчення фазового складу зразків композиту, отриманого спіканням за високого тиску відновленої в середовищі водню суміші алмазного нанопорошку УДА з нанопорошком триоксиду вольфраму, показало, що до складу композиту входять карбід вольфраму WC і оксид вольфраму WO₃. Карбід вольфраму утворюється як у разі прямої взаємодії алмазу з вольфрамом, так і в результаті реакцій у системі W–C–O. Проведені розрахунки показали [52], що у разі введення вольфраму у розглянуту систему в умовах високих тисків значне зменшення вільної енергії Гіббса відбувається внаслідок протікання реакцій діоксиду й монооксиду вуглецю з вольфрамом. В результаті реакцій утворюються твердофазні карбід вольфраму WC і триоксид вольфраму WO₃, тобто вольфрам зв'язує газоподібні продукти окиснення алмазу, тим самим сповільнюючи або зупиняючи процес графітизації алмазу через газову фазу.

У випадку, коли алмаз перебуває в області термодинамічної стабільності графіту (це може бути частина алмазного зерна, яка контактує з порою) і можлива графітизація, більш імовірною є реакція вольфраму саме з алмазом, а не з графітом, тобто в цьому випадку процес прямої перебудови ґратки алмазу в ґратку графіту і утворення карбіду вольфраму саме з алмазом є конкуруючими.

Утворення карбіду вольфраму WC спостерігали також під час спікання механічної суміші порошків алмазу і вольфраму. Взаємне розташування в композиті зерен алмазу і утворених зерен карбіду та оксиду вольфраму залежить від способу введення вольфраму в суміш [52].

Збільшення зі зростанням температури спікання до 1800 °С кількості карбіду вольфраму, утвореного на границях алмазних зерен, сприяє зростанню твердості спеченого композиту. Проте якщо кількість карбіду вольфраму перевищує оптимальний рівень, відбувається зниження твердості. [53].

Введення нанопорошків вольфраму за способом [54] у суміш з алмазним порошком АСМ 1/0 сприяє поліпшенню фізико-механічних характеристик зразків спеченого композиту в порівнянні зі зразками, отриманими зі застосуванням механічного змішування, причому зразкам, які мають максимальну твердість, властива і максимальна тріщиностійкість. Значення цих величин і для композиту на основі алмазного нанопорошку УДА, і для композиту на основі алмазного порошку статичного синтезу практично збігаються і становлять $HV_5 = 25$ ГПа, $K_{Ic} = 6,6$ МПа·м^{1/2}. Таке поєднання важливих механічних характеристик досягається за рахунок формування структури композиту, де зерна карбіду вольфраму і алмазу розміщені регулярно та є однорідними за розмірами.

Було визначено термостабільність зразків композиту алмаз–карбід вольфраму на основі алмазного нанопорошку УДА [55]. Для дослідженого композиту вихідна твердість $H_b = 22$ ГПа, а твердість після нагрівання $H_T = 19$ ГПа, тому коефіцієнт термостабільності $K_{TC} = H_T/H_b = 0,86$, що відповідає категорії високої термостабільності згідно з ТУ У 28.5-05417377-075–2003 [56].

Подальше удосконалення способу одержання нанокompозиту алмаз–карбід вольфраму полягало в застосуванні нанопорошку вольфраму, одержаного електроіскровою диспергацією вольфрамових електродів [57]. В результаті тріщиностійкість K_{Ic} одержаного композиту збільшилась до 7,0 МПа·м^{1/2}.

Робочі елементи різального інструменту, які було виготовлено з розробленого нанокompозиту алмаз–карбід вольфраму, показали перспективність застосування цього матеріалу для чистової обробки кольорових металів [58–60].

Для отримання за високих тиску і температури полікристалічних матеріалів на основі алмазу, які застосовуються як робочі елементи у буровому ін-

струменті, використовують крупнодисперсні алмазні порошки, що під час формування міцного зв'язку між алмазними зернами в спечених матеріалах забезпечує високу зносостійкість зазначених елементів [61]. Однак на етапі створення тиску, який в силу особливостей роботи твердотілого АВТ здійснюється за кімнатної температури, відбувається дроблення крупних алмазних порошків. Основною причиною дроблення, як було показано в [62], є взаємне індентування частинок. Одночасно порошки з розміром частинок ~ 1 мкм і менше під час дії тиску ~ 8 ГПа практично не руйнуються [62]. Було показано, що під час пресування алмазних порошків у сталевих прес-формах (за тиску до 0,41 ГПа) відбувається значне ущільнення, пов'язане з подрібненням, за такої умови досягається значення густини компакту, що мало змінюється зі збільшенням тиску до 8 ГПа [63].

Визначено максимальну кількість алмазних порошків крупної фракції, яка не піддається руйнуванню, під час формування полікристалічного алмазного матеріалу, в якому пори між частинками крупної фракції заповнені нанокompозитом алмаз-карбід вольфраму. Встановлено, що втрати крупної складової від дроблення помітні тоді, коли її кількість в вихідній суміші перевищує 65 % (за масою), але навіть коли становить 90 % (за масою), зберігається близько 50 % (за масою) крупних частинок [63]. Заповнення проміжків зменшує контактні напруги між частинками крупної фракції, що зменшує їхнє руйнування в процесі стиснення під час навантаження комірки до високого (8 ГПа) тиску в процесі виготовлення алмазного полікристалічного композиційного матеріалу. Виготовлений за таким принципом матеріал пройшов успішне випробування під час буріння анкерних шпурів по породах міцністю до 168 МПа й абразивністю до 45 мг [55].

Рассмотрены работы, посвященные проблемам формирования поликристаллических материалов с высоким уровнем физико-механических свойств методом спекания алмазных нанопорошков в условиях высокого давления. Описан механизм уплотнения под действием высокого давления и высокой температуры алмазных нанопорошков разного генезиса, рассмотрены особенности формирования структуры пор и показана определяющая роль указанного фактора при спекании. Отмечена необходимость дегазации и модификации поверхности алмазных наночастиц при подготовке к спеканию. Показана эффективность вольфрама и его соединений как активирующей добавки для получения износостойких термостабильных алмазных нанокompозитов.

Ключевые слова: алмазные нанопорошки, высокое давление, спекание, нанопорошки вольфрама и его соединений, алмазные нанокompозиты.

The investigations dealing with the problems of forming polycrystalline materials with a high level of physical-and-mechanical properties using the method of diamond powder sintering at high pressure have been considered. The compacting mechanism of diamond nanopowders of different genesis under exposure to high pressure and high temperature is described, special features of pore structure formations are considered, and the critical role of the specified factor in sintering is shown. The need of degassing and modification of the diamond particle surface during the preparation for sintering is noted. The effectiveness of tungsten and its compounds is shown as an activating addition for producing wear-resistant thermostable diamond nanocomposites.

Keywords: diamond nanopowders, high pressure, sintering, nanopowders of tungsten and its compounds, diamond nanocomposites.

1. Сидоренко С. І., Макогон Ю. М., Волошко С. М. Матеріалознавство тонкоплівкових наноструктур. Дифузія і реакції. – К.: Наук. думка, 2000. – 572 с.
2. Трефилов В. И., Мильман Ю. В., Фирстов С. А. Физические основы прочности тугоплавких металлов. – К.: Наук. думка, 1975. – 315 с.

3. Трефилов В. И., Мильман Ю. В. Влияние структурного состояния и температуры на механические свойства сверхтвердых материалов // Сверхтвердые материалы: синтез, свойства, применение: Докл. междунар. семинара. – К.: Наук. думка, 1983. – С. 81–86.
4. Андриевский Р. А., Стивак И. И. Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе. – Челябинск: Металлургия, 1989. – 368 с.
5. Ларииков Л. Н. Диффузионные процессы в нанокристаллических материалах // Металлофизика и новейшие технологии. – 1995. – 17, № 1. – С. 3–29.
6. Ларииков Л. Н. Нанокристаллические соединения металлов // Там же. – 1995. – 17, № 9. – С. 56–68.
7. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: УрО РАН, 1998. – 200 с.
8. Скороход В. В. Некоторые проблемы технологии получения, исследования структуры и свойств нанокристаллических материалов // Нанокристаллические материалы. – К.: ИПМ НАН Украины, 1998. – С. 4–13.
9. Гусев А. И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // Успехи физических наук. – 1998. – 168, № 1. – С. 56–83.
10. Алямовский С. И., Зайнулин Ю. Г., Швейкин Г. П. Оксикарбиды и оксинитриды металлов IVA и VA подгрупп. – М.: Наука, 1981. – 144 с.
11. Siegel R. W., Fougere G. E. Mechanical properties of nanophase metals // Nanostruct. Mater. – 1995. – 6, N 1–4. – P. 205–216.
12. Носкова Н. И., Пономарева Е. Г., Перетурина И. А., Кузнецов В. Н. Прочность и пластичность сплава Pd–Cu–Si в аморфном и нанокристаллическом состоянии // Физика металлов и металловедение. – 1996. – 81, вып. 1. – С. 163–170.
13. Suryanarayana C., Mukhopadhyay D., Patankar S. N., Froes F. H. Grain size effects in nanocrystalline materials // J. Mater. Res. – 1992. – 7, N 8. – P. 2114–2118.
14. DeCarli P. S., Jamieson J. C. Formation of diamond by explosive shock // Science. – 1961. – 133, N 3467. – P. 1821–1822.
15. Trueb L. F. Microstructural study of diamonds synthesized under conditions of high temperature and moderate explosive shock pressure // J. Appl. Phys. – 1971. – 42, N 2. – P. 503–510.
16. Саввакин Г. И., Островская Н. Р., Олейник Г. С. Влияние сильнонеравновесных условий динамической обработки на структуру и спекание порошков алмаза // Порошк. металлургия. – 1985. – № 4. – С. 78–83.
17. Губин С. А., Одинцов В. В., Пепекин В. И. Диаграмма фазовых состояний углерода и ее учет в расчетах параметров детонации // Химическая физика. – 1986. – 5, № 1. – С. 111–120.
18. Губин С. А., Одинцов В. В., Пепекин В. И. Термодинамический расчет идеальной и неидеальной детонации // Физика горения и взрыва. – 1987. – 23, № 4. – С. 75–84.
19. Ставер А. М., Губарева Н. В., Лямкин А. И., Петров Е. А. Ультрадисперсные алмазные порошки, полученные с использованием энергии взрыва // Физика горения и взрыва. – 1984. – 20, № 5. – С. 100–104.
20. Лямкин А. И., Петров Е. А., Еришов А. П. и др. Получение алмазов из взрывчатых веществ // ДАН СССР. – 1988. – 302, № 3. – С. 611–613.
21. Волков К. В., Даниленко В. В., Елин В. И. Синтез алмаза из углерода продуктов детонации ВВ // Физика горения и взрыва. – 1990. – № 3. – С. 123–125.
22. Олейник Г. С., Бочечка А. А. К механизму формирования наноразмерных частиц алмаза детонационного синтеза, получаемого из продуктов разложения взрывчатых веществ // Сверхтв. материалы. – 2008. – № 3. – P. 3–30.
23. Алексенский А. Е., Байдакова М. В., Вуль А. Я. и др. Фазовый переход алмаз–графит в кластерах ультрадисперсного алмаза // Физика твердого тела. – 1997. – 39, вып. 6. – С. 1125–1134.
24. Gamarnik M. Y. Energetical preference of diamond nanoparticles // Phys. Rev. B. – 1996. – 54, N 3. – P. 2150–2156.
25. Губаревич Т. М., Костюкова Н. М., Сатаев Р. Р., Фомина Л. В. Исследование микропримесного состава ультрадисперсного алмаза // Сверхтв. материалы. – 1991. – № 5. – С. 30–34.
26. Чухаева С. И., Детков П. Я., Ткаченко А. П., Торопов А. Д. Физико-химические свойства фракций, выделенных из ультрадисперсных алмазов // Там же. – 1998. – № 4. – С. 29–36.
27. Губаревич Т. М., Корженевский А. П., Гаманович Д. Н. Промышленный комплекс по производству ультрадисперсных алмазов // Там же. – 1998. – № 4. – С. 17–22.

28. Саввакин Г. И., Островская Н. Р., Олейник Г. С. Влияние сильнонеравновесных условий динамической обработки на структуру и спекание порошков алмаза // Порошк. металлургия. – 1985. – № 4. – С. 78–83.
29. Голубев А. С., Дубицкий Г. А., Курдюмов А. В. и др. Структурообразование поликристаллов на основе лонсдейлита // ДАН УССР, Сер. А. – 1984. – № 12. – С. 50–53.
30. Трефилов В. И., Ночевкин С. А., Саввакин Г. И. и др. Формирование микроструктуры поликристаллов в процессе спекания порошков алмаза детонационного синтеза // ДАН СССР. – 1985. – 283, № 6. – С. 1379–1381.
31. Трефилов В. И., Ночевкин С. А., Олейник Г. С. и др. Формирование микроструктуры поликристаллов в процессах спекания порошков алмаза динамического синтеза // Там же. – 1986. – 284, № 4. – С. 860–863.
32. Бакун О. В., Григорьев О. Н., Мельник В. М. и др. Твердость и трещиностойкость высокодисперсного поликристаллического алмаза // Физика разрушения: Тез. докл. V Респ. конф. – К.: ИПМ АН УССР, 1985. – С. 254–255.
33. Бритун В. Ф., Курдюмов А. В. Структура поликристаллов, полученных спеканием алмазных порошков динамического синтеза // Сверхтв. материалы. – 1998. – № 4. – С. 36–41.
34. Даниленко В. В., Петруша И. А., Олейник Г. С., Даниленко Н. В. Эволюция структуры компакта при спекании нанодисперсных алмазов в условиях высоких давлений // Там же. – 1998. – № 4. – С. 53–61.
35. Лин Э. Э., Новиков С. А., Глушак А. Б. и др. Исследование условий получения порошков и компактов на основе наноалмаза // Физикохимия ультрадисперсных систем: Материалы IV Всерос. конф. – М.: МИФИ, 1998. – С. 262.
36. Звонарев Е. В., Сенють В. Т., Старченко И. М., Финская В. М. Особенности компактирования УДА-порошков в условиях высоких давлений и температур // Сверхтв. материалы. – 1998. – № 4. – С. 41–46.
37. Шипило В. Б., Старченко И. М., Звонарев Е. В., Сенють В. Т. Алмазосодержащий материал на основе порошков детонационного синтеза // Материалы, технологии, инструменты. – 1997. – 2, № 4. – С. 61–63.
38. Грязнов Г. М., Екимов Е. А., Филоненко В. П. Особенности компактирования наноалмазов // Физикохимия ультрадисперсных систем. Материалы IV Всерос. конф. – М.: МИФИ, 1998. – С. 269–270.
39. Шульженко А. А., Гаргин В. Г., Шишкин В. А., Бочечка А. А. Поликристаллические материалы на основе алмаза. – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с.
40. Ковальченко М. С., Джамаров С. С. Кинетика уплотнения порошка вюрцитного нитрида бора при горячем прессовании под высоким давлением // Порошк. металлургия. – 1984. – № 2. – С. 31–36.
41. Головчан В. Т. Анализ применимости простейшей модели вязкопластической среды для исследования кинетики уплотнения при спекании алмазных поликристаллов // Сверхтв. материалы. – 2000. – № 2. – С. 8–18.
42. Mackenzie J. K., Shuttleworth R. A phenomenological theory of sintering // Proc. Phys. Soc. B. – 1949. – 62, N 12. – P. 833–852.
43. Бочечка А. А., Луценко А. Н. Кинетика уплотнения алмазного порошка при различных температурах под действием высокого давления // Сверхтв. материалы. – 2002. – № 1. – С. 67–81.
44. Бочечка А. А., Романко Л. А., Гаврилова В. С. и др. Особенности спекания алмазных порошков различной дисперсности в условиях высокого давления // Там же. – 2007. – № 1. – С. 24–31.
45. Бочечка А. А. Анализ движущих сил процесса спекания алмазных порошков микро- и нанодиапазонов при высоком давлении // Сверхтв. материалы. – 2009. – № 5. – С. 12–21.
46. Бочечка О. О. Механізм ущільнення алмазного нанопорошку детонаційного синтезу при його спіканні за високого тиску // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2017. – Вып. 20. – С. 177–182.
47. Шульженко А. А., Бочечка А. А., Романко Л. А. и др. Особенности спекания нанометричных алмазных порошков, термообработанных в вакууме // Сверхтв. материалы. – 2000. – № 6. – С. 50–56.
48. Назарчук С. М., Білявіна Н. М., Гаврилова В. С. та ін. Спікання нанопорошків алмазу детонаційного синтезу з добавками тугоплавких металів та їхніх оксидів // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов. – К.: Логос, 2010. – С. 101–107.

49. Назарчук С. Н., Бочечка А. А., Гаврилова В. С. и др. Поликристаллический композиционный материал алмаз–карбид вольфрама // *Сверхтв. материалы.* – 2011. – № 1. – С. 3–17.
50. Забуга В. Я., Бочечка О. О., Цапюк Г. Г. та ін. Вплив вольфраму на кінетику окиснення алмазного нанопорошку // Там же. – 2016. – № 1. – С. 12–23.
51. Kurylyak T. O., Bochechka O. O., Kutsay O. M. The influence of tungsten additives on the functional covering of diamond nanopowder ACM 5 0,1/0 // *Scientific works of 16th Int. Young Scientists Conf. “Optics and High Technology Material Science” (SPO 2015), Kyiv, Ukraine, 22–25 Oct., 2015.* – AP 18. – P. 68–69.
52. Новиков Н. В., Бочечка А. А., Назарчук С. Н. Особенности взаимодействия между компонентами при реакционном спекании композитов алмаз–карбид вольфрама и алмаз–карбид кремния в условиях высокого давления // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр.* – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2012. – Вып. 15. – С. 232–240.
53. Bochechka O. O., Nazarchuk S. M., GavriloVA V. S., Romanko L. O. Manufacturing Nanocomposite “Diamond–Tungsten Carbide” at High Pressure // *Int. Conf. 7th Diamond & Related Films, Zakopane, Poland, 28 June–2 July, 2010.* – Warsaw University of Technology, 2010. – P. 109–110.
54. Пат. на винахід 93803 Україна, МПК В24D 3/02, В22F 3/14. Спосіб отримання алмазного композиційного матеріалу / М. В. Новіков, О. О. Бочечка, С. М. Назарчук, В. С. Гаврилова, Г. С. Олейник, Л. О. Романко, І. А. Свешніков, С. Д. Заболотний. – Опубл. 10.03.11, Бюл. № 5.
55. Бочечка О. О., Свешніков І. А., Назарчук С. М. та ін. Алмазний полікристалічний композиційний матеріал алмаз–карбід вольфраму для бурового інструменту // *Інструментальний світ.* – 2011. – № 1–2 (49–50). – С. 50–52.
56. Шліфпорошки синтетичних алмазів термостійкі: ТУ У 28.5-05417377-075–2003. – [Чинний від 2003-12-23]. – К.: Укрметргестстандарт, 2003. – 14 с.
57. Бочечка А. А., Перекос А. Е., Назарчук С. Н., Рудь А. Д., Гаврилова В. С., Кирьян И. М. Повышение уровня физико-механических свойств нанокompозита алмаз–карбид вольфрама // *Тез. 3-й Междунар. Самсоновской конф. “Материаловедение тугоплавких соединений”*, Киев, Украина, 23–25 мая 2012 г. – Киев, 2012. – С. 196.
58. Стахив Н. Е., Девин Л. Н., Бочечка А. А., Назарчук С. Н. Применение нанокompозита алмаз–карбид вольфрама при чистовом точении латуни // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения.* – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2017. – Вып. 20. – С. 428–434.
59. Стахив Н. Е., Девин Л. Н., Бочечка А. А. и др. Исследование влияния фазового состава режущих пластин из нанокompозита алмаз–карбид вольфрама на процесс чистового точения сплавов алюминия и латуни // *Сверхтв. материалы.* – 2018. – № 3. – С. 56–66.
60. Осадчий А. А., Назарчук С. Н., Бочечка А. А. и др. Демпфирующие свойства алмазного нанокompозита с добавками вольфрама различного генезиса // *VI Междунар. Самсоновская конф. “Материаловедение тугоплавких соединений”*, 22–24 мая 2018 г. Киев, Украина. – С. 164.
61. *Stratapax* Drill Blanks & Geoset Drill Diamond* // www.abrasivesnet.com/en/product/mbs/strata/down/DI%20Stratapax.pdf
62. Бочечка А. А. Разрушение частиц алмазного порошка под воздействием высокого давления // *Сверхтв. материалы.* – 1983. – № 5. – С. 9–14.
63. Назарчук С. Н., Бочечка А. А., Петасюк Г. А. Уплотнение алмазных порошков под воздействием высокого давления // *Физика и техника высоких давлений.* – 2009. – 19, № 3. – С. 7–11.

Поступила 19.07.18