

УДК 621.921:548.6

**А.В. Курдюмов¹, В.Ф. Бритун¹, А.В. Бочко¹, В.В. Ярош¹,
Г.С. Бурханов², В.М. Кириллова², Н.Н. Кузин³, Б.В. Спицын⁴**

¹Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03680

²Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН
г. Москва, пр-т Ленинский, 49, Россия, 119991

³Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН
г. Троицк Московской обл., Калужское шоссе, 14, Россия, 142190

⁴Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН
г. Москва, пр-т Ленинский, 29, Россия, 119991

ПОЛУЧЕНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ПОРОШКОВ СВЕРХТВЕРДЫХ ФАЗ УГЛЕРОДА И НИТРИДА БОРА, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В УДАРНЫХ ВОЛНАХ

Ключевые слова: сверхтвердые фазы, углерод, ударные волны, нанокристаллическая структура

В работе представлены результаты исследования по компактированию нанокристаллических порошков сверхтвердых фаз углерода и нитрида бора в условиях высоких статических давлений. Исходные порошки были синтезированы методом высокотемпературного ударного сжатия при давлении порядка 30 ГПа и температурах от 700 до 3200 °С. Компактирование порошков проводили в аппарате «двойной тороид» при давлении 13 ГПа и температурах от 1200 до 1700 °С. В процессе спекания получены поликристаллы с нанокристаллитной структурой. В спеках на основе вюрцитного BN достигнута твердость 56±5 ГПа. Наиболее высокие механические характеристики реализованы на алмазных поликристаллах, полученных из смеси взрывного алмаза и аморфной углеродной фазы, значение микротвердости на которых достигали 96 ГПа.

Введение

В последние годы интенсивно проводятся исследования в области синтеза сверхтвердых фаз (СТФ) с нанокристаллической структурой [1]. Одно из направлений таких исследований связано с использованием ударно-волнового сжатия, обеспечивающего протекание процессов получения STF в неравновесных условиях и формирование высокодисперсных продуктов [2, 3]. Однако для решения проблемы создания нанокристаллической керамики на основе STF требуется и развитие таких способов компактирования нанодисперсных порошков, которые обеспечивают высокие механические свойства компактов. В большинстве работ, выполненных к настоящему времени, для компактирования STF использовали высокие давления статического сжатия, которые не превышали 8 ГПа, но этот диапазон давлений не позволяет получать высокоплотные

© А.В. КУРДЮМОВ, В.Ф. БРИТУН,
А.В. БОЧКО, В.В. ЯРОШ,
Г.С. БУРХАНОВ, В.М. КИРИЛЛОВА,
Н.Н. КУЗИН, Б.В. СПИЦЫН, 2010

(беспористые) поликристаллы с одновременным сохранением нанокристаллической структуры. Повышение температуры спекания в условиях высоких давлений в ряде случаев дало возможность добиться увеличения плотности образцов, однако при этом имели место процессы роста зерен до микронных размеров. Для сохранения наноразмерности зерен в спеченных образцах необходимо снижать температуру и сокращать время спекания, а также осуществлять процесс при давлениях значительно выше 8 ГПа [1, 4]. В данной работе представлены результаты исследований по получению поликристаллов из нанокристаллических порошков СТФ углерода и нитрида бора в аппарате высокого давления (АВД) «двойной тороид» [5, 6], что позволило ограничиться при спекании давлением 13 ГПа.

Экспериментальная часть

В качестве исходных использовали порошки СТФ углерода и нитрида бора (далее везде СТФ), синтезированные методом высокотемпературного ударного сжатия (ВТУС), который разработан в Институте проблем материаловедения НАН Украины. При использовании этого метода порошок-прекурсор смешивается со специальной добавкой, которая при сжатии обеспечивает нагрев смеси до температур 2200–3200 °С и ее резкое охлаждение при разгрузке. Ударное сжатие порошков до давлений 20–30 ГПа проводили в кольцевых ампулах сохранения, в которых происходил постепенный подъем давления и температуры за счет многократного отражения первичной ударной волны от стенок ампулы. Подробности метода ВТУС описаны в работе [7]. Продукты ВТУС очищали от остатков исходных графитоподобных фаз. Этим методом было синтезировано четыре порошка, которые использовали для спекания в условиях высокого статического давления.

Фазовый состав порошков после обогащения определяли методом рентгенофазового анализа. Рентгеновские дифрактограммы получали с помощью дифрактометра HZG-4A. Дисперсность порошков (размеры частиц, зерен и бло-

ков, а также данные о внутриверенной субструктуре) определяли методом просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе JEM-100 CX. Наличие возможных примесей устанавливали методом рентгеноструктурного микроанализа на приборе «Cameca SX-50».

Данные о порошках СТФ приведены в табл. 1. В порошках после очистки практически не оставалось исходных графитоподобных фаз. Основной примесью в СТФ на основе BN был кислород, содержание которого не превышало 1 об.%. Порошок № 1 (вюрцитный нитрид бора BN_v) был синтезирован в условиях ВТУС без добавок (в том числе без добавки воды, используемой в промышленной технологии синтеза), что обеспечило более высокую дисперсность порошка. Порошок № 2 представлял смесь фаз BN_v и Si_3N_4 кубического. По данным рентгенофазового анализа, α - и β -фазы исходного нитрида кремния, смешанные с исходным графитоподобным BN, при ударно-волновой обработке превращались в фазу высокого давления – Si_3N_4 кубический (все линии этой фазы, зафиксированные нами, соответствуют фазе высокого давления нитрида кремния, описанной в работах [8, 9]). Состав порошков № 3 и № 4 приведен в табл. 1. Несмотря на схожесть рентгеновских дифрактограмм, эти порошки представляют разные СТФ: в первом присутствует дисперсный гексагональный алмаз (лонсдейлит), а во втором – углеродная аморфная фаза. Указанные вещества подробно исследованы в ряде работ с применением методов рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии [10–12], поэтому их достаточно надежно можно идентифицировать при помощи стандартных методик. Кроме того, заметим, что гексагональный алмаз образуется только из высокоупорядоченного графита, а аморфная углеродная фаза – из турбостратных (сильно разупорядоченных) углеграфитовых материалов: в наших экспериментах смесь алмаз + лонсдейлит была получена из высокоупорядоченного графита марки C1, а аморфная фаза – из сажи. Рентгеновские дифрактограммы исходных порошков СТФ показаны на рис. 1.

На рис. 2 приведены электронно-микроскопические изображения частиц порошков СТФ, сви-

Таблица 1. Характеристики исходных порошков СТФ, использованных в экспериментах по статическому сжатию

№№	Фазовый состав	Размер частиц	Размер блоков или зерен	Исходный порошок для синтеза
1	Вюрцитный BN (примесь графитоподобного BN – 3 об.%)	10–1000 нм	5–10 нм (блоки)	высокоупорядоченный BN _Г
2	Вюрцитный BN (добавка Si ₃ N ₄ – 8 об.%)	10–1000 нм	5–10 нм	BN _Г +β-Si ₃ N ₄
3	Алмаз + лонсдейлит (добавка лонсдейлита – до 30 об.%)	поликристаллические до 1 мкм	5–20 нм (зерна) лонсдейлит – блоки до 10 нм	высокоупорядоченный графит
4	Алмаз + аморфная фаза (добавка аморфной фазы – до 40 об.%)	до 1 мкм	алмаз – зерна 2–10 нм	сажа

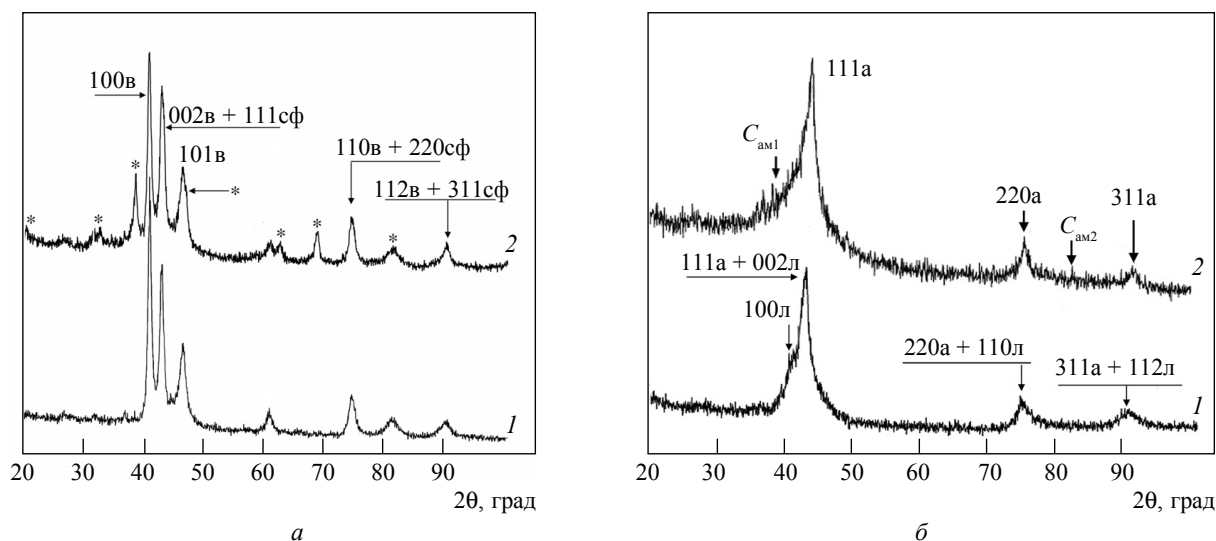


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы порошков СТФ: *а*) на основе BN_Г (1) и смеси BN_Г+Si₃N₄ кубический (2) (звездочкой отмечены линии Si₃N₄ кубического); *б*) на основе углерода – смесь алмаз + лонсдейлит (1), смесь алмаз + аморфная фаза (2) (стрелками C_{ам1} и C_{ам2} указано положение двух гало от аморфной фазы)

детельствующие об их нанокристаллической структуре. Заметим, что, хотя размер частиц вюрцитного BN достигает 1 мкм, внутрочастицная блочная структура характеризуется наноразмерностью (см. рис. 2*а, б*). Размер частиц кубического Si₃N₄ (в порошке № 2) не превышал 100 нм, причем частицы были фрагментированы. Частицы двухфазных алмазо-лонсдейлитных образцов (порошок № 3) достигали микронных размеров и состояли из зерен, размеры которых не превышали 50 нм (см. рис. 2*в*). Заметим, что

двухфазные алмазо-лонсдейлитные частицы не сплошные, так как превращение исходной частицы графита в плотные фазы осуществляется не полностью, а оставшийся графит удаляется при обогащении. Частицы аморфной фазы (в порошке № 4) достигали 100 нм и обычно образовывали на стадии ударно-волнового синтеза рыхлые агломераты, размеры же зерен алмаза в этом порошке не превышали 50 нм (рис. 2*г*).

Перед спеканием в камере высокого давления порошки подвергали очистке от воды и ад-

сорбированных газов по методике, описанной в работе [13]. Порошки помещали в ампулы из тугоплавкого стекла с перетяжками (рис. 3) для последующего отпаивания. Термообработку порошков проводили в трубчатой печи в потоке аргона при температуре 450 °С в течение 30 мин. Использовали аргон марки «ос.ч.» с содержанием паров воды 3 ppm (3×10^{-4} об.%). Порошки после термообработки вплоть до загрузки в АД сохраняли в запаянных ампулах.

Спекание проводили в камере «двойной тороид» при давлении 13 ГПа и температуре 1200–

1700 °С. Время изотермической выдержки составляло 15–60 с.

В экспериментах по статическому сжатию были получены поликристаллические образцы сверхтвердых материалов в виде цилиндров диаметром 4–5 мм и высотой 3–5 мм.

После спекания определяли фазовый состав образцов методом рентгеновского фазового анализа и исследовали реальную структуру методом просвечивающей электронной микроскопии. Методом гидростатического взвешивания находили плотность поликристаллов. Мик-

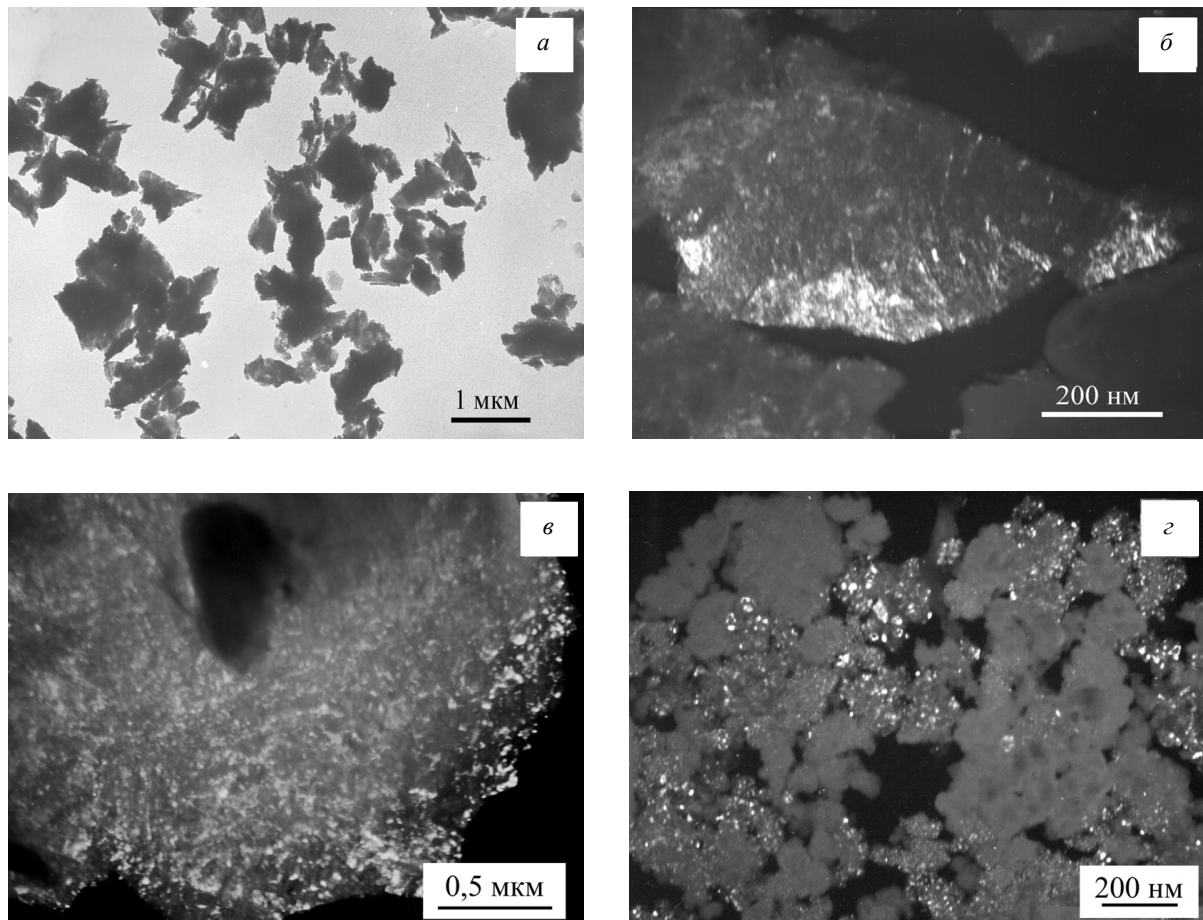


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения частиц порошков СТФ: а) BN_v ; б) темнопольное изображение субструктуры частицы BN_v в рефлексе 100; в) темнопольное изображение (в рефлексах 100 и 002 лонсдейлита и 111 алмаза) нанокристаллических зерен в двухфазной частице алмаз + лонсдейлит; г) темнопольное изображение (в рефлексе 111 алмаза) частиц в порошковой смеси алмаз + аморфная фаза

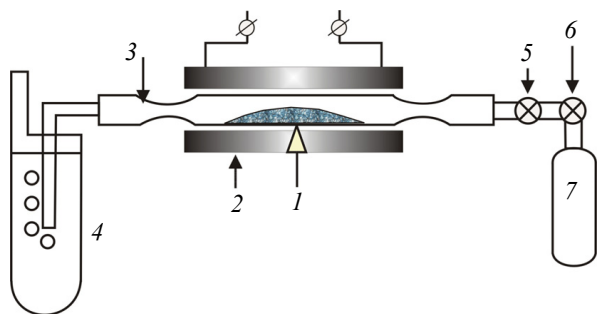


Рис. 3. Схема установки для очистки порошков перед спеканием: 1 – порошок, 2 – печь, 3 – ампула, 4 – барботер, 5 – натекабель, 6 – вентиль, 7 – баллон с аргоном

ротвердость (по Виккерсу) спеков устанавливали с помощью прибора ПМТ-3 при нагрузке 2 Н.

Наиболее высокими механическими свойствами обладали образцы, полученные при температуре 1700 °С (время изотермической выдержки 60 с). Данные о таких спеках приведены в табл. 2.

Остановимся на особенностях структуры спеков (по результатам исследований методами рентгеновской дифрактометрии и электронной микроскопии).

Образец № 1 (вюрцитный BN). По данным рентгенофазового анализа, при спекании произошло частичное фазовое превращение вюрцитного BN в сфалеритную модификацию. Рост зерен при этом не отмечен. На рис. 4а приве-

дено электронно-микроскопическое изображение структуры этого образца. Максимальный размер зерен, выявляемых на темнопольном изображении, достигает 200 нм, но при этом видно, что такие зерна состоят из разориентированных блоков, размеры которых не превышают 20 нм. О высокой дисперсности образца свидетельствуют и микроэлектрограммы, на которых практически отсутствуют точечные рефлексы.

Образец № 2 (композит $BN_{\beta} + Si_3N_4$ кубический). Структура по дисперсности и морфологии зерен близка к структуре спека чистого BN_{β} (ср. рис. 4а и 4б). Микродифракция, полученная от разных участков образца, свидетельствует о неоднородности в распределении нитрида кремния по объему. По данным рентгеновской дифрактометрии, фаза кубического Si_3N_4 не трансформировалась в фазу низкого давления. Хотя твердость композита ниже, чем у спека чистого BN_{β} , но образцы представляют интерес, поскольку в литературе имеются данные о положительном влиянии добавки нитрида кремния (α - и β -фаз) на ударную вязкость поликристаллов на основе кубического BN [14]. Поэтому несомненный интерес представляют дальнейшие исследования для выяснения вопроса о влиянии кубической фазы (c - Si_3N_4), обладающей более высокими механическими характеристиками (модулем упругости и твердостью), чем фазы низкого давления, на механические свойства композита $BN_{\beta} + Si_3N_4$.

Таблица 2. Твердость и плотность нанокристаллических образцов, полученных спеканием при давлении 13 ГПа и температуре 1700 °С

№№	Состав	Твердость, ГПа	Плотность, г/см ³	Размер зерен (блоков)
1	BN_{β}	63±5	3,2±0,1	10 нм (блоки)
2	$BN_{\beta} + Si_3N_4$ кубический	50±5	3,2±0,1	10 нм (блоки)
3	Алмаз + лонсдейлит	31±5	3,1±0,1	до 50 нм
4	Алмаз (из смеси алмаза с аморфной фазой)	78±18	3,3±0,1	1) до 20 нм* 2) 100 нм**

Прим.: твердость измеряли при нагрузке 2 Н;

*первая морфологическая форма;

**вторая морфологическая форма.

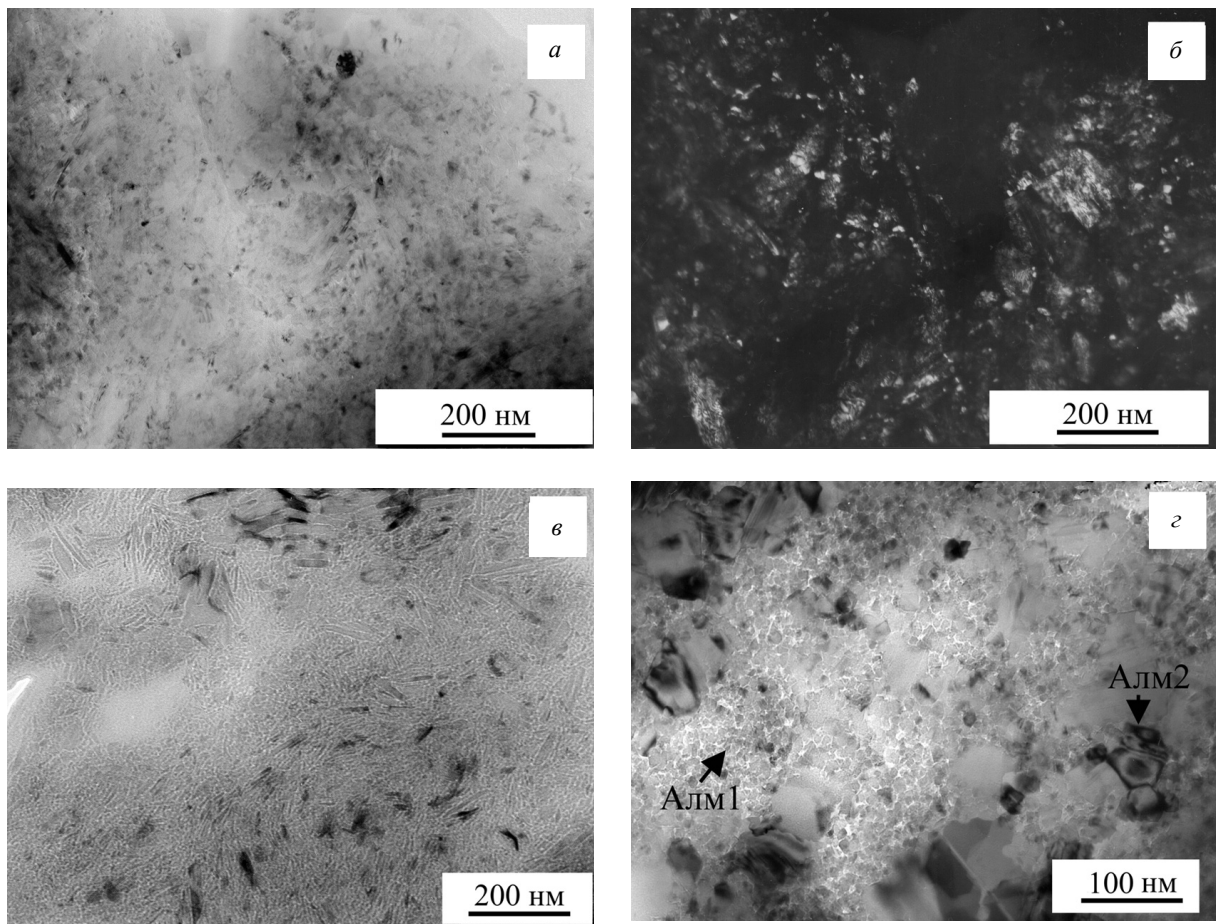


Рис. 4. Электронно-микроскопические изображения структуры исследованных образцов: а) BN_b (светлопольное изображение); б) композит $\text{BN}_b + \text{Si}_3\text{N}_4$ кубический (темнопольное изображение); в) алмаз + лонсдейлит; г) алмаз, полученный из смеси алмаза и аморфной фазы (стрелками Алм1 и Алм2 указаны различные морфологические формы алмаза)

Образец № 3 (алмазо-лонсдейлитная смесь). Спекание порошков двухфазных смесей алмаз + лонсдейлит показало, что при температуре изотермической выдержки $1700\text{ }^\circ\text{C}$ рост зерен не наблюдается, однако в этих условиях (по данным рентгенофазового анализа) осуществляется превращение лонсдейлита в алмаз и в спеке количество лонсдейлита существенно ниже, чем в исходном порошке. Вместе с тем плотность спеков ниже теоретической плотности алмаза (хотя количество остаточного графита очень мало), а микротвердость существенно ниже, чем твердость сверхтвердых матери-

алов на основе алмаза. Вероятно, температура $1700\text{ }^\circ\text{C}$ при выдержке в течение 60 с явно недостаточна для формирования прочных межзеренных границ в системе алмаз + лонсдейлит (не исключено, что и использованный способ очистки порошка оказался для этой смеси малоэффективным). На рис. 4в показана структура спека смеси алмаз + лонсдейлит. Видно, что в структуре сохранилась морфология исходных пластинчатых частиц, в то время как рекристаллизационные процессы не имели места.

Образец № 4 (смесь алмаз + аморфная фаза). Спекание такой смеси при $1700\text{ }^\circ\text{C}$ при-

вело к полному превращению углеродной аморфной фазы в алмаз. Поскольку в исходной порошковой смеси присутствовал алмаз взрывного синтеза (порядка 60 об.%), в спеке сформировалась структура, состоящая из двух морфологически разных форм алмаза (рис. 4з). Первая форма (Алм1 на рис. 4з) образовалась из исходного алмаза, зерна которого выросли до размеров порядка 100 нм. Вторая морфологическая форма алмаза (Алм2) образовалась из аморфной фазы и представляла нанокристаллический алмаз с размерами зерен до 20 нм. В областях, состоящих только из второй морфологической формы алмаза, наблюдались нанопоры размером 3–5 нм. Для образца характерен большой разброс по микротвердости: минимальное значение составляет ~60 ГПа, а максимальное – ~96. Учитывая характер структуры спека и прежде всего распределение нанопористости, можно предположить, что максимальная твердость достигается в беспористых областях, составленных первой морфологической формой алмаза, а минимальная твердость соответствует областям, состоящим из второй морфологической формы, в которых присутствуют нанопоры (методом электронной микроскопии тут фиксируются и следы графитоподобной фазы).

Заключение

Проведенные эксперименты по спеканию нанодispersных порошков СТФ показали, что применение высоких давлений порядка 13 ГПа позволяет сохранить в спеках дисперсность, близкую к исходной, в случае консолидации как вюрцитного нитрида бора, так и порошков СТФ на базе углерода. При спекании в использованных режимах в исходных СТФ наблюдаются фазовые превращения: вюрцитный BN частично превращается в сфалеритный BN, а лонсдейлит и аморфная углеродная фаза – в алмаз. При этом отмечен рост зерен только для исходного взрывного алмаза, но конечный их размер не превышает 100 нм. Давление в 13 ГПа позволяет сохранить в спеках, полученных при температуре 1700 °С, фазу высокого давления –

кубический Si_3N_4 . Вместе с тем отметим, что при сжатии нанодispersных порошков в указанных условиях не удается полностью исключить пористость. Нанопоры сохраняются во всех полученных компактах. Наличие пор, очевидно, является и основной причиной сохранения графитоподобной фазы в спеках (поскольку при данных условиях графитоподобные фазы углерода должны превращаться в плотные фазы). Сохранение остаточной пористости в исследованных образцах показывает, что при давлении 13 ГПа и температурах до 1700 °С диффузионные процессы залечивания пор протекают настолько медленно, что применения выдержки в 60 с недостаточно для получения беспористого поликристалла. Сохранению пористости, вероятно, способствуют и остаточные газы, которые не удаляются из объема замкнутой ячейки высокого давления. Интересно отметить, что порошки лонсдейлитно-алмазной смеси и смеси алмаз + аморфная фаза в одинаковых условиях спекаются по-разному: более высокую плотность и твердость удается получить в смеси, содержащей аморфную фазу, что, возможно, связано со свойствами аморфной фазы. Заметим также, что максимальная твердость в СТФ на основе углерода получена для образца, структура которого формировалась в режиме полного превращения аморфной фазы в алмаз и начала роста зерен алмаза (именно такой режим обеспечивает минимальную остаточную пористость образца). При этом высокие значения микротвердости получены для образца, плотность которого заметно ниже теоретической плотности алмаза. В связи с этим отметим, что в работе [15] приводятся характеристики ряда сверхтвердых углеродных образцов, плотность которых была ниже, чем у полученных нами СТФ, а микротвердость – выше.

Работа финансировалась программой НАН Украины «Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии», а также Государственным фондом фундаментальных исследований Украины (проект № Ф28.7/023) и Российским фондом фундаментальных исследований (проект № 09-08-90423).

У роботі наведено результати дослідження з компактування нанокристалічних порошків надтвердих фаз вуглецю й нітриду бору за умов високого статичного тиску. Початкові зразки було синтезовано методом високотемпературного ударного стиснення при тиску 30 ГПа й температурах від 700 до 3200 °С. Компактування порошків здійснювали в апараті «подвійний тороїд» при тиску 13 ГПа та температурах від 1200 до 1700 °С. У процесі спікання отримано полікристали з нанокристалітною структурою. У спеках на основі вюрцитного BN досягнуто твердості 56 ± 5 ГПа. Найвищі механічні характеристики реалізовано на алмазних полікристалах, одержаних із суміші вибухового алмазу й аморфної вуглецевої фази, значення мікротвердості на яких сягали 96 ГПа.

Ключові слова: надтверді фази, вуглець, ударні хвилі, нанокристалічна структура

The results of research on the compaction of nanocrystalline powders of superhard phases of carbon and boron nitride under high static pressures are presented. The initial powders were synthesized by the method of high temperature shock compression at pressure 30 GPa and temperatures from 700 to 3200 °C. The compaction of powders was conducted in an apparatus «double toroid» at pressure 13 GPa and temperatures from 1200 to 1700 °C. The polycrystals with a nanocrystalline structure were obtained. In samples on the basis of wurzite BN hardness is attained 56 ± 5 GPa. The most high mechanical descriptions are realized on diamond polycrystals, obtained from mixture of explosive diamond and amorphous carbon phase value of microhardness on which arrived 96 GPa.

Key words: superhard phases, carbon, shock waves, nanocrystalline structure

1. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. Изд. 2-е. – М.: Физматлит, 2009. – 416 с.
2. Курдюмов А.В., Островская Н.Ф., Пилянкевич А.Н. Реальная структура алмазов динамического синтеза // Порошковая металлургия. – 1988. – № 1. – С. 34–40.
3. Наноструктурные алмазные поликристаллические порошки / Новиков Н.В., Богатырева Г.П., Волошин М.Н. и др. // Инструментальный світ. – 2002. – 13, № 1. – С. 13–15.
4. Nanocrystalline diamond synthesized from C60 / Dubrovinskaja N., Dubrovinsky L., Langenhorst F. et al. // Diamond and related materials. – 2005. – 14. – P. 16–22.
5. Кузин Н.Н., Семерчан А.А., Скасырская Н.Н. Синтез поликристаллов алмаза с применением тугоплавких металлов-катализаторов при давлениях до 13 ГПа // Доклады АН СССР. – 1986. – 286, № 6. – С. 1391–1393.
6. Compacting and sintering of carbon and boron nitride dispersive phases using HPA «The double toroid-15» / G.S. Burkhanov, V.M. Kirillova, N.N. Kuzin, A.V. Bochko // Rare metals. – 2009. – 28, Spec. issue. – P. 846–848.
7. Мартенситные и диффузионные превращения в углероде и нитриде бора при ударном сжатии / А.В. Курдюмов, В.Ф. Бритун, Н.И. Боримчук, В.В. Ярош. – К.: Изд-во Куприяновой, 2005. – 192 с.
8. Synthesis of cubic silicon nitrid / Zerr A., Miede G., Serghiou G. et. al. // Nature. – 1999. – 400. – P. 340–342.
9. Shock-induced phase transformation of β -Si₃N₄ to α -Si₃N₄ / He Hongliang, T. Sekine, T. Kobayashi, H. Hirotsaki // Phys. Rev. B. – 2000. – 62, N 17. – P. 11412–11417.
10. Кочержинский Ю.А., Курдюмов А.В., Островская Н.Ф. Рентгенографическое определение содержания лонсдейлита в смеси с алмазом // Физика и техника высоких давлений. – 1982. – № 10. – С. 78–81.
11. Курдюмов А.В., Островская Н.Ф., Голубев А.С. Механизм образования, стабильность и реальная структура лонсдейлита // Сверхтвердые материалы. – 1984. – № 4. – С. 17–25.
12. Структура промежуточной углеродной фазы, образующейся при ударном сжатии ультрадисперсных углеграфитовых материалов / Курдюмов А.В., Бритун В.Ф., Зелявский В.Б. и др. // Порошковая металлургия. – 2006. – № 1–2. – С. 104–111.
13. Purification and functionalization of nanodiamond / Spitsyn V.V., Gradoboev M.N., Galushko T.V. et al. // Synthesis, Properties and Application of Ultrananocrystalline Diamond (D.Gruen, O.A.Shenderova and A.Y.Vul eds.). Berlin: Springer. – 2005. – 192. – P. 241–252.
14. Клименко С.А., Копейкина М.Ю. Концепция повышения износостойкости и производительности инструмента, оснащенного ПСТМ на основе КНБ // Сверхтвердые материалы. – 2009. – № 6. – С. 119–129.
15. Механизм формирования алмазного нанокompозита в процессе превращений фуллерита C60 при высоком давлении / Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Волошин Р.Н. и др. // Письма в ЖЭТФ. – 1999. – 69, № 11. – С. 822–827.