

УДК 621.921.34-492.2:539.533

А. А. Бочечка, докт. техн. наук¹; **А. А. Шульженко**, член-кор. НАН Украины¹; **Л. И. Александрова**, канд. техн. наук¹; **В. С. Гаврилова**, **Н. И. Заика**, инженеры¹;
М. Г. Лошак, докт. техн. наук¹; **С. Н. Назарчук**, асп.¹; **Л. А. Романко**, канд. техн. наук¹

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

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МИКРОТВЕРДОСТИ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛМАЗНОГО НАНОПОРОШКА ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

Results of studying of hardness, fracture toughness and temperature dependence of microhardness of composites based on diamond nanopowder of detonation synthesis UDD and carbides of transition metals, and also, polycrystals sintered from diamond nanopowder of static synthesis are considered. It is shown, that composite UDD–WC has the highest level of physicomechanical properties.

Введение

Получение наноструктурных поликристаллов или композитов из алмазных нанопорошков как детонационного, так и статического синтеза позволяет изготавливать на их основе лезвийный инструмент для чистовой обработки широкого класса материалов. Поэтому улучшение эффективности процесса спекания алмазных нанопорошков является актуальной задачей.

Как было показано в [1], при спекании алмазного нанопорошка детонационного синтеза без добавок и без дегазации интенсивная графитизация начинается при $T > 1200$ °С за счет взаимодействия алмаза с кислородсодержащими соединениями, которые находятся в порах поликристалла, и функциональными группами на поверхности алмазных наночастичек. Вакуумная дегазация дает возможность повысить температуру спекания до 1600 оС, однако дальнейшее повышение температуры вызывает графитизацию. Кроме того, при спекании алмазных микро- и нанопорошков не наблюдается суммирования внешнего и капиллярного давлений, в результате при одинаковых параметрах спекания плотность спеченных поликристаллов снижается с уменьшением размера спекаемых частиц [2]. Было показано [3], что добавление к алмазному нанопорошку детонационного синтеза субмикророшка карбида вольфрама или карбида ванадия способствует спеканию алмазной составляющей нанокompозита при температурах выше 1600 оС.

В настоящей работе приводятся результаты изучения температурной зависимости твердости композитов на основе алмазного нанопорошка УДА и карбидов переходных металлов, а также, для сравнения, поликристаллов, спеченных из алмазного нанопорошка статического синтеза, обсуждается связь полученных зависимостей со структурой и электрофизическими свойствами исследованных материалов.

Методика исследования

Для спекания образцов были использованы алмазный нанопорошок статического синтеза АСМ5 0,1/0 с размером частиц 50–100 нм производства Опытного завода ИСМ, а также алмазный нанопорошок детонационного синтеза – так называемый ультрадисперсный алмаз (УДА) [4], диапазон размеров частиц которого составляет 2–20 нм [5]. Для очистки от различного рода примесей проведена химико-термическая обработка порошков.

Проведение десорбции газов, физически адсорбированных поверхностью порошков АСМ5 0,1/0 и УДА, осуществлялось путем термообработки в вакууме при температуре 500 °С до давления остаточных газов 10^{-3} Па компактов, спрессованных из указанных порошков. В соответствии с [6] при такой температуре с поверхности нанодисперсных алмазных порошков практически полностью удаляются физически адсорбированные вода и CO_2 . Герметизация рабочего объема АД осуществляется механически.

Эксперименты при высоком давлении были проведены в АД типа «тороид» с диаметром центрального углубления 20 мм [7].

После спекания полученные образцы были химически очищены от остатков материала контейнера, для подготовки поверхностей к измерениям произведена механическая обработка образцов, методом гидростатического взвешивания в воде определена их плотность [8]. Доверительный интервал определения плотности при надежности 0,95 составлял $0,01 \text{ г/см}^3$.

Определение температурной зависимости микротвердости проводили на установке ВИТ-2 [9]. В рабочей вакуумной камере установки размещены нагревательное устройство с рубашкой охлаждения, узел перемещения образца с приводом и рычажное устройство с индентором, грузом, контактном устройством. Давление остаточных газов не превышало $2,6 \cdot 10^{-3}$ Па. Нагрев образца и индентора – радиационный, управление температурой осуществлялось программным регулятором температуры РТП-3М, обеспечивающим диапазон температур 100–1600 °С с точностью $\pm 0,5$ °С, измерение температуры осуществляли вольфрам-рениевой термопарой ВР-5/20. При фиксированной температуре индентором Виккерса с нагрузкой 5 Н на образец наносили по три отпечатка. Размер диагонали отпечатков после извлечения образца из камеры измеряли на оптическом микроскопе «Neofot». Величину твердости вычисляли как отношение нагрузки к площади проекции отпечатка на плоскость, перпендикулярную направлению приложения нагрузки. Доверительный интервал определения твердости при надежности 0,95 не превышал 6 ГПа.

Трещиностойкость определяли по Палмквисту путем индентирования индентором Виккерса при нагрузке 50 Н [10].

Исследование структуры полученных образцов проводили методами просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг и угольных реплик от естественных изломов, а также растровой электронной микроскопии.

Определение удельного электрического сопротивления композитов проводили методом измерения вольтамперных характеристик (ВАХ) на постоянном токе с использованием прижимных контактов. Величину сопротивления определяли на омическом участке ВАХ.

Результаты и обсуждение

В табл. 1 представлены условия получения поликристаллов и композитов на основе алмазных нанопорошков статического и детонационного синтеза – состав смеси для спекания, проведение (+) или отсутствие (–) вакуумной дегазации, параметры спекания в АД: температура $T_{\text{сп}}$ и продолжительность t , а также физико-механические свойства полученных образцов – твердость HV5 (нагрузка на индентор 50 Н), микротвердость H_{μ} (нагрузка на индентор 5 Н), трещиностойкость K1C, определенные при комнатной температуре.

Как видно из таблицы, проведение вакуумной дегазации существенно увеличивает микротвердость поликристаллов, спеченных из нанопорошка статического синтеза АСМ5 0,1/0. Это подтверждает результаты, полученные в работе [2], в соответствии с которыми проведение десорбции газов с поверхности частиц указанного алмазного нанопорошка путем вакуумной обработки в сочетании с герметизацией рабочего объема не увеличивает плотность полученных поликристаллов, но за счет уменьшения графитизации спекаемых алмазных наночастиц твердость поликристаллов по Кнупу (при нагрузке на индентор 10 Н) возрастает в 1,5–2 раза.

Таблица 1. Условия получения и физико-механические свойства поликристаллов и композитов, спеченных из алмазных нанопорошков

№ образцов	Состав смеси		Вакуумная дегазация	Параметры спекания		HV5, ГПа	H _ц , ГПа	K _{1C} , МПа·м ^{1/2}
	Алмазный порошок	Добавки		T _{сп} , °C	t, с			
1	АСМ5 0,1/0	–	–	1500	20	20,5	21,7	2,3–3,0
2	АСМ5 0,1/0	–	+	1500	20	Не опр.	32,5	Не опр.
3	УДА	Борн. кисл.	+	1500	45	7,1	10,4	Не опр.
4	УДА	WC	+	1500	20	26,1	32,7	6,5
5	УДА	WC, Co	+	1500	20	18,6	24,6	Не опр.
6	УДА	VC	+	1450	15	20,0	25,4	4,4

Величина удельной поверхности алмазного нанопорошка детонационного синтеза УДА, по данным [11], превышает соответствующую величину алмазного нанопорошка статического синтеза АСМ5 0,1/0 более чем в 20 раз. Поэтому и количество кислородсодержащих соединений на поверхности частиц, и величина сил, противодействующих уплотнению нанопорошка под действием внешнего давления, в УДА значительно выше по сравнению с нанопорошком АСМ5 0,1/0. Изготовить образец из УДА, пригодный для механической обработки и дальнейшего измерения физико-механических свойств, без осуществления вакуумной дегазации и обработки порошка в спиртовом растворе борной кислоты не удалось из-за большой хрупкости полученных образцов. Как видно из приведенных данных, самый высокий уровень физико-механических свойств достигается при использовании в качестве добавки к УДА субмикронного порошка карбида вольфрама, при этом и по микротвердости, и по трещиностойкости полученные композиты превышают даже поликристаллы на основе алмазного нанопорошка статического синтеза. Хотя по характеру уплотнения композита добавка порошка карбида ванадия аналогична добавке WC [3], уровень достигнутых свойств в композите УДА–VC несколько ниже. Кроме того, в отличие от нанокompозита на основе АСМ5 0,1/0 и кобальта [12], добавка Co в смесь УДА–WC существенно снижает не только плотность [3], но и величины твердости и микротвердости полученного композита как при комнатной температуре (см. табл. 1), так и при нагреве (рис. 1), причем особенно резкое снижение наблюдается при температуре 600 оС.

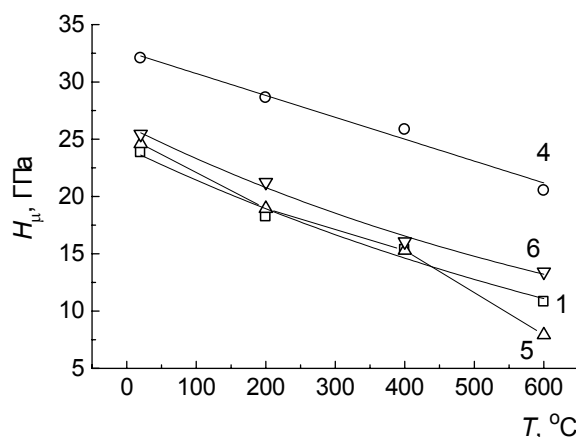


Рис. 1. Зависимость от температуры микротвердости поликристаллов и компози- тов на основе алмазных нанопорошков (цифрами указаны номера образцов в табл. 1).

Температурная зависимость твердости алмаза определяется механизмом его течения под действием высокого локального напряжения, создаваемого индентором. Несмотря на то, что алмаз является самым твердым и очень хрупким веществом, считается, что образование отпечатка под индентором при комнатной температуре происходит за счет его пластической деформации [13]. Авторы работы [14] на полученной ими зависимости микротвердости алмаза от температуры выделяют два участка: линейную зависимость при низких температурах и экспоненциальную – при высоких. Однако если представить указанную зависимость $H_{\mu}(T)$ в координатах $\ln H_{\mu} - 1/T$, где T – температура в K (рис. 2), то можно утверждать, что имеются три участка на этой зависимости, которые описываются экспоненциальной функцией

$$H_{\mu} = H_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right),$$

где H_0 – константа;

R – универсальная газовая постоянная.

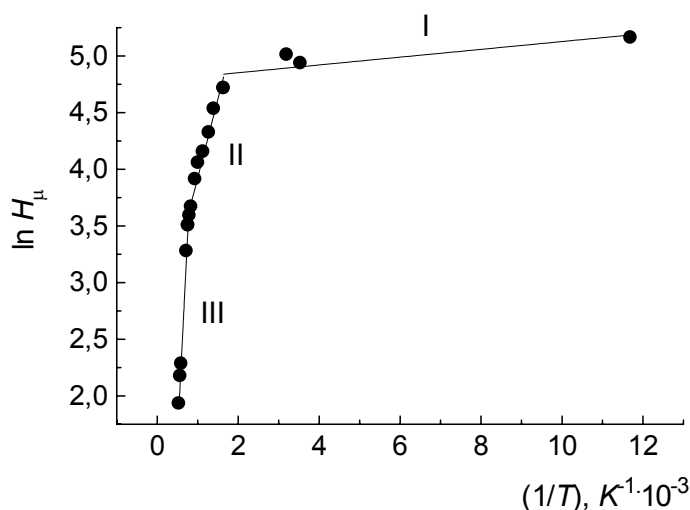


Рис. 2. Температурная зависимость микротвердости природного алмаза (грань (001)) в координатах $\ln H_{\mu} - 1/T$ (экспериментальные значения взяты из работы [14]).

Отмеченные участки характеризуются различными энергиями активации E_a (табл. 2), и, соответственно, ход кривой на каждом из них вызван различными механизмами течения алмаза при индентировании.

Таблица 2. Энергии активации, характеризующие механизм течения алмаза при индентировании (на основе зависимости, полученной в работе [14])

Температурный участок (рис. 2)	Диапазон температур, K	E_a , кДж/(моль·K)
I	77–610	$0,29 \pm 0,02$
II	610–1310	$11,6 \pm 0,9$
III	1310–2000	59 ± 5

На участке III механизм течения алмаза под индентором достаточно изучен и в соответствии с работой [14] связан с дислокационным механизмом пластической деформации, где движение дислокаций рассматривается как результат термически активируемого образования и перемещения двойных перегибов с учетом прямых и обратных скачков дислокаций. В то же время механизм течения на участках I и II нуждается в уточнении.

Если представить температурные зависимости микротвердости поликристаллических материалов, показанные на рис. 1, в координатах $\ln H_\mu - 1/T$ (рис. 3), то можно заметить, что по наклону линий, т. е. по величинам энергии активации, они близки к зависимостям на участках I и II для природного алмаза. Это означает, что температурно зависимые составляющие механизма течения под индентором в монокристалле алмаза и в поликристаллических материалах на основе алмазных нанопорошков как детонационного, так и статического синтеза, по крайней мере в интервале 290–610 K, существенно не отличаются. Различия, причем большие, наблюдаются в абсолютных значениях микротвердости, даже с увеличением температуры разница в значениях H_μ для исследованных образцов, за исключением образца 5, не уменьшается. Температурно независимыми факторами, которые влияют на образование отпечатка под индентором, являются степень уплотнения в поликристалле и уровень связи между спеченными частицами. По этим показателям лучшим из исследованных в настоящей работе материалов является композит УДА–WC.

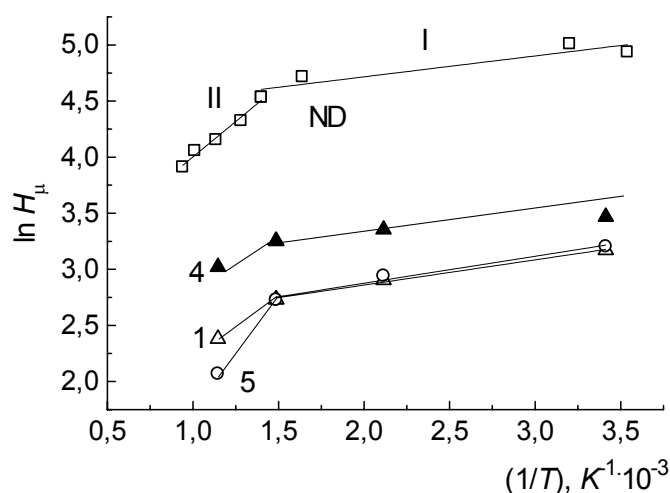


Рис. 3. Температурная зависимость микротвердости монокристалла природного алмаза (ND) и поликристаллических алмазных материалов в координатах $\ln H_\mu - 1/T$ (цифрами указаны номера образцов в табл. 1).

Резкое падение твердости для образца 5 на участке II свидетельствует, очевидно, о том, что взаимодействие алмазной составляющей с кобальтом в композите УДА–WC–Co при 600 °C и выше приводит к необратимой деградации материала.

Исследование структуры композита УДА–WC проведено методом просвечивающей электронной микроскопии тонких фольг и угольных реплик с естественных поверхностей изломов образцов, разрушенных ударом при комнатной температуре. Установлено, что во

всем объеме образцов зеренная структура алмазной матрицы является однородной: размеры зерен не превышают 20–30 нм. Неалмазная составляющая углерода в образцах не обнаружена. Типичная микроструктура алмазной составляющей образцов приведена рис. 4.

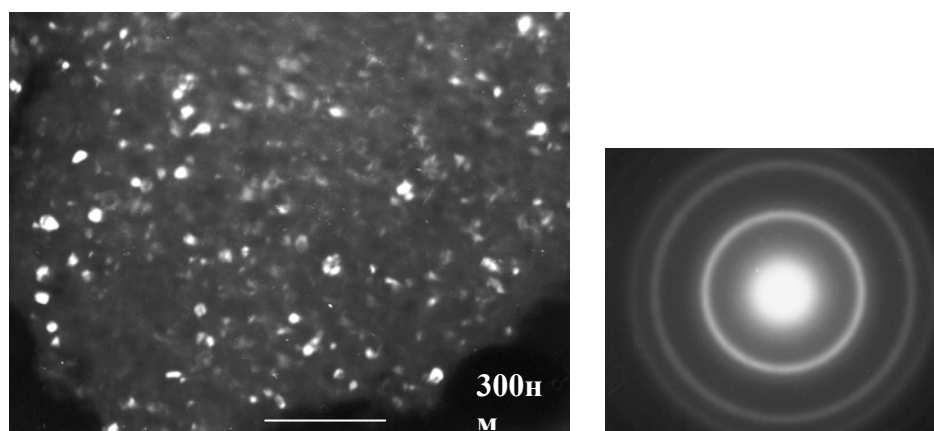


Рис. 4. Зеренная микроструктура алмазной матрицы в композите УДА–WC: темнопольное изображение в фрагменте кольца 111_a и микроэлектронограмма.

Частицы карбида вольфрама зернистости 0,5–0,3 мкм распределены по объему образцов в крайней степени неоднородно – они образуют отдельные локальные области, представляющие собой скопления зерен, в системе которых проходит собирательная рекристаллизация. Однако поверхности сопряжения алмазная матрица–карбид вольфрама являются сплошными, выделений графита и каких-либо других фаз не обнаружено. Выявляется некоторая тенденция к формированию более крупных зерен алмаза (до 50 нм) в приграничных зонах матрицы, контактирующей с частицами карбида вольфрама. Зерна карбида вольфрама являются сильно деформированными: в них наблюдаются скопления полных дислокаций и группы дефектов упаковки. Типичная деформационная субструктура таких зерен приведена на рис. 5.

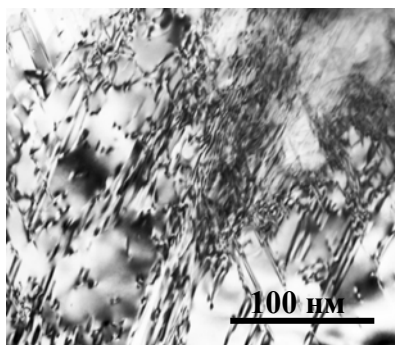


Рис. 5. Деформационная субструктура в частицах карбида вольфрама в композите.

На электронных микрофрактограммах образцов выявляется также однородная нанодисперсная структура алмазной матрицы и крупные зерна карбида вольфрама (рис. 6). Анализ микрофрактограмм большого количества участков позволяет заключить, что разрушение зерен карбида вольфрама проходит, главным образом, сколом, хотя имеется также некоторая доля участков разрушения по границам сопряжения алмазная матрица–карбид вольфрама. Эти особенности строения микроструктур поверхностей разрушения являются основанием для вывода, что в исследованных условиях спекания композита УДА–WC формируются прочные границы сопряжения между матрицей и армирующей составляющей.

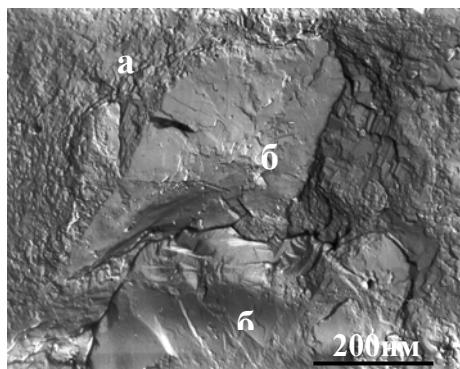


Рис. 6. Типичная электронная микрофрактограмма композита УДА–WC : а – алмазная матрица, б – зерна карбида вольфрама, разрушенные сколом.

Об образовании стойкой непроводящей оболочки на поверхности образцов композита УДА–WC свидетельствует исследование электрофизических свойств композита. На рис. 7 показаны результаты определения зависимости удельного электросопротивления композитов от температуры спекания. Из полученных данных следует, что удельное сопротивление поликристаллов, спеченных из порошка УДА без добавок, достигает максимального значения при температуре спекания ~ 1600 °С, с повышением температуры удельное сопротивление уменьшается. Добавка WC меняет характер зависимости. С увеличением температуры спекания величина удельного сопротивления образцов возрастает и может достичь значений $5 \cdot 10^6$ Ом/см.

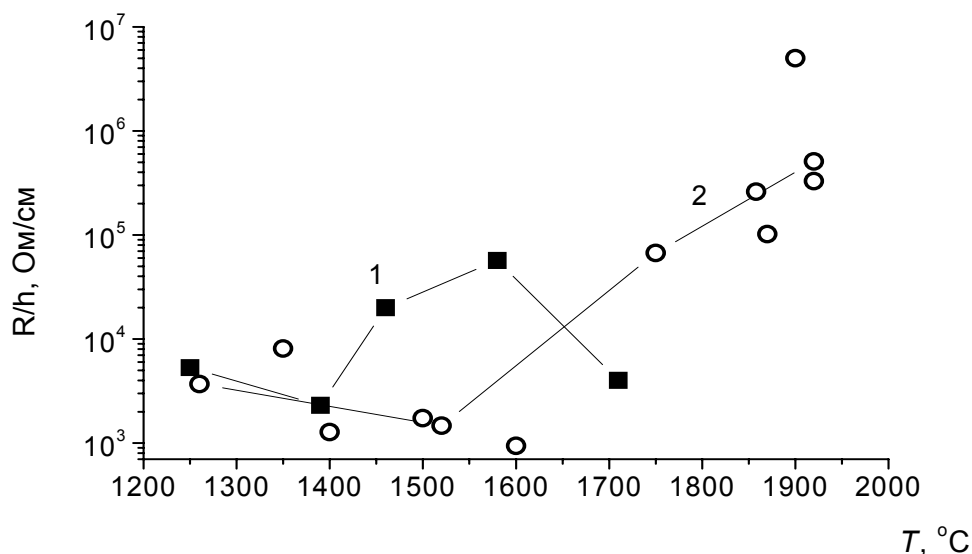


Рис. 7. Зависимость удельного электросопротивления композитов от температуры спекания: 1 – УДА; 2 – УДА–WC.

Выводы

1. Самый высокий уровень физико-механических свойств исследованных композитов на основе УДА достигается при использовании в качестве добавки к УДА субмикронного порошка карбида вольфрама. По микротвердости и по трещиностойкости полученные композиты превышают другие композиты на основе УДА и поликристаллы на основе алмазного нанопорошка статического синтеза АСМ5 0,1/0.

2. Температурно зависимые составляющие течения под индентором в монокристалле алмаза и в поликристаллических материалах на основе алмазных нанопорошков как детонационного, так и статического синтеза в интервале $290\text{--}610$ К существенно не отличаются.

3. Добавка Со в смесь УДА–WC существенно снижает величины твердости и микротвердости полученного композита как при комнатной температуре, так и при нагреве. Взаимодействие алмазной составляющей с кобальтом в композите УДА–WC–Со при 600 °С и выше приводит к необратимой деградации материала.

4. В исследованных условиях спекания композита УДА–WC формируются прочные границы сопряжения между матрицей и армирующей составляющей. Об образовании стойкой непроводящей оболочки на поверхности образцов этого композита свидетельствуют результаты определения его электрофизических свойств.

Авторы выражают благодарность доктору физ. мат. наук Олейник Г. С. за исследования структуры образцов методом просвечивающей электронной микроскопии.

Литература

1. Шульженко А. А., Бочечка А. А., Романко Л. А. и др. Особенности спекания нанометрических алмазных порошков, термообработанных в вакууме // Сверхтв. материалы. – 2000. – № 6. – С. 50–56.
2. Бочечка А. А., Романко Л. А., Гаврилова В. С., Коновал С. М., Назарчук С. Н. Особенности спекания алмазных порошков различной дисперсности в условиях высокого давления // Сверхтв. материалы. – 2007. – № 1. – С. 24–31.
3. Бочечка А. А., Романко Л. А., Шаповалов Д. Ю., Назарчук С. Н. Влияние карбидов переходных металлов на получение композитов на основе алмазного нанопорошка детонационного синтеза // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – Сб. науч. тр. – Вып. 9. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2006. – С. 190–196.
4. 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.
5. Даниленко В. В., Петруша И. А., Олейник Г. С., Даниленко Н. В. Эволюция структуры компакта при спекании нанодисперсных алмазов в условиях высоких давлений // Сверхтв. материалы. – 1998. – № 4. – С. 53–61.
6. Ножкина А. В., Колчечанов Н. А., Карданов А. А., Детков П. Я. Физико-химические свойства алмазов динамического синтеза // Сверхтв. материалы. – 2000. – № 1. – С. 78–84.
7. Шульженко А. А., Гаргин В. Г., Шишкин В. А., Бочечка А. А. Поликристаллические материалы на основе алмаза. – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с.
8. Кивилис С. С. Плотномеры. – М: Энергия, 1980. – 280 с.
9. Бакуль В. Н., Евдокименко В. В., Литвинова Л. И. и др. Установка для измерения микротвердости алмаза при высоких температурах // Синтетические алмазы. – 2000. – Вып. 1. – С. 20–21.
10. Дуб С. Н., Мальнев В. И. Особенности испытаний кристаллов алмаза и кубонита на трещиностойкость // Методы исследования свойств сверхтвердых материалов. – К.: ИСМ АН УССР, 1981. – С. 21–25.
11. Богатырева Г. П., Волошин М. Н. Характеристики и некоторые свойства алмазных порошков, полученных с использованием технологии взрыва / Сверхтв. материалы. – 1998. – № 4. – С. 82–87.
12. Shulzhenko A. A, Bochechka O. O., Sokolov A. N., Gargin V. G. The Physiko-Mechanical Properties of Polycrystals Produced by HP – HT Sintering of Diamond Nanopowders // Deformation and Fracture in Structural PM Materials. Proceedings of the International Conference, Stará Lesná, Slovak Republic, September 27–30, 2005. – Košice: Emilena, 2005. – P. 124–130.
13. Humble P., Hannink R. H. J. Plastic Deformation of Diamond at Room Temperature // Nature. – 1978. – V. 273, N 5657. – P. 37–39.
14. Борисенко В. А., Григорьев О. Н., Мильман Ю. В. и др. Температурная зависимость микротвердости алмаза // Синтетические алмазы. – 1973. – Вып. 6. – С. 12–13.

Поступила 16.07.07.