

УДК 621.762.4.045:621.921.34

А. А. Шульженко, чл.-корр. НАН Украины<sup>1</sup>; А. Н. Соколов, канд. техн. наук<sup>1</sup>;  
Г. С. Олейник, докт. физ.-мат. наук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,  
г. Киев, Украина

<sup>2</sup>Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича НАН Украины,  
г. Киев, Украина

## ПОЛУЧЕНИЕ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР НАНОСТРУКТУРНЫХ КОМПОЗИТОВ И ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

*The present paper reports the results of sintering statically synthesized nanopowders in the presence of sintering aids. The observed peculiarities of the sample grain structure allow a conclusion that the in sintering of diamonds, the recrystallization with participation of the liquid phase takes place. A combination of the mechanical preactivation of the initial reaction mixture by adding the sintering aids allows one to essentially increase physico-mechanical characteristics of the high pressure-high temperature sintered diamond nanocomposite. This is achieved first of all because of the homogeneity of the microstructure of the sintered composite and because of the microcracking is suppressed by sintering aids.*

### Введение

В современном машиностроении металлообработка продолжает оставаться ключевой сферой и этим объясняется неослабевающий интерес ко всем ее составляющим и, в частности, к созданию новых материалов инструментального назначения. При производстве режущего инструмента широко применяются сверхтвердые композиционные материалы, включая наноматериалы, новые плазменные и лазерные технологии упрочнения режущего инструмента, значительно продлевающие его ресурс.

Бурный рост nanoиндустрии в области производства наноматериалов связан с их уникальными физико-механическими свойствами, вытекающими из того факта, что наночастицы, размеры которых лежат в интервале 1–50 нм, в размерном масштабе находятся на границе квантового и классического микромира и это пограничное состояние вещества определяет его уникальные физические свойства [1]. В частности, снижение размера зерна до нанодиапазона приводит к существенному увеличению твердости и предела текучести материала, что непосредственно вытекает из экспериментально установленной зависимости твердости и предела текучести от размера зерна (соотношение Холла–Петча) [2].

Интерес к объемным нанокристаллическим материалам обусловлен тем, что их функциональные свойства значительно отличаются от свойств крупнозернистых аналогов. Особенности структуры нанокристаллических материалов (размер зерен, значительная доля границ раздела и их состояние, пористость и другие дефекты структуры) обусловлены методами получения и оказывают существенное влияние на их свойства [2].

Для получения объемных наноматериалов из порошков в основном используются методы холодного прессования с возможным последующим спеканием и методы спекания без давления и под давлением. Многообразие методов консолидации порошков обеспечивает достаточно широкие технологические возможности для получения высокоплотных материалов. На уплотнение дисперсных порошков значительное влияние оказывают распределение частиц по размерам, содержание примесей, состояние поверхности, форма частиц и способ прессования. Методы холодного прессования не позволяют получить беспористые материа-

лы из нанопорошков, а спекание нанопорошков без давления при высоких температурах приводит к получению более плотных образцов, но при этом увеличивается и размер зерна.

Перспективным способом получения объемных наноматериалов является спекание нанопорошков под давлением. С увеличением давления прессования температура спекания, при которой отсутствует пористость, уменьшается. При этом размер зерна (за счет его дробления) спеченных компактов также уменьшается. Для получения массивных однородных по плотности компактов с гомогенной наноструктурой успешно применяются методы горячего изостатического прессования и высокотемпературной газовой экструзии [3].

Одна из основных проблем при получении наноструктурных композитов, характеризуемых обычно размером зерен менее 100 нм, состоит, как уже выше отмечалось, в предотвращении рекристаллизации при консолидационных процессах (прессовании, спекании, горячих методах обработки). В этой связи высокотемпературные методы консолидации и, в частности, спекание при высоких давлениях представляется весьма перспективным [4, 5].

Ранее [6, 7] нами было показано, что наиболее эффективным подходом к улучшению физико-механических свойств поликристаллов алмаза на основе нанопорошков является поиск оптимального режима спекания шихты, содержащей активизирующие добавки, выполняющие роль как растворителей углерода (например, растворители углерода на основе оксидов переходных металлов и др.), так и ингибиторов роста зерен. При этом шихта должна пройти предварительный этап механической активации.

В настоящей работе приведены результаты исследования формирования в условиях высоких давлений и температур структуры и физико-механических свойств композитов на основе алмаза.

Получение поликристаллов и композитов с высокой твердостью (твердость по Виккерсу  $HV \geq 50$  ГПа) на основе алмазных нанопорошков будет способствовать нахождению более дешевой альтернативы однокристалльному алмазному инструменту.

### **Методика эксперимента и исходные материалы**

Эксперименты по получению наноструктурных алмазных композитов в условиях высоких давлений и температур проводили с использованием аппарата высокого давления (АВД) типа тороид с диаметром центрального углубления 13 мм при следующих параметрах спекания: давление – 8,0 ГПа, температура – 2000 К, продолжительность спекания – 20–40 с.

Определение размеров зерен, их морфологических особенностей, субструктуры, структурного состояния границ зерен, однородности микроструктуры в целом выполняли методом просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с микродифракцией тонких фольг и откольных частиц.

Исходными материалами служили алмазные порошки статического синтеза АСМ5 0,1/0 и АСМ5 0,5/0, фракционный и примесный состав которых соответствовал ДСТУ 3292–95 [8]. Согласно данным, полученным нами ранее методом просвечивающей электронной микроскопии, исходный порошок полностью состоит из агрегатов частиц. Общий диапазон размеров частиц в агрегатах – 20–250 нм. Основная составляющая – это частицы размером 20–70 нм пластинчатой формы. Для частиц размерами 100–250 нм характерна огранка морфологически плоскими поверхностями; мелкие частицы имеют сильно разрыхленные поверхности огранки (в виде бахромы) [6].

Ранее [9] было показано, что эффективными активаторами процесса спекания алмазных нанопорошков выступают растворители углерода на основе переходных металлов и их соединений, таких, например, как оксиды, гидроксиды, карбонаты, хлориды и др. В этой связи в качестве добавок, активизирующих процесс спекания, нами были выбран порошок кобальта и его оксид. Примесный и фракционный состав оксида соответствуют ТУ 6–09–2645–73. Содержание активизирующей добавки в шихте составляло 2–15 % (по массе).

По данным электронной микроскопии порошок металла представлен в виде хлопьев нанодисперсных частиц размером 0,5–1,5 мкм; оксид кобальта представляет собой плотные и рыхлые сrostки размером 3–7 мкм (рис. 1).



Рис. 1. Типичная форма агрегатов частиц в исходных порошках CoO.

### Экспериментальные результаты и их обсуждение

В результате изучения полученных образцов методом просвечивающей электронной микроскопии установлено следующее (рис. 2 и 3).

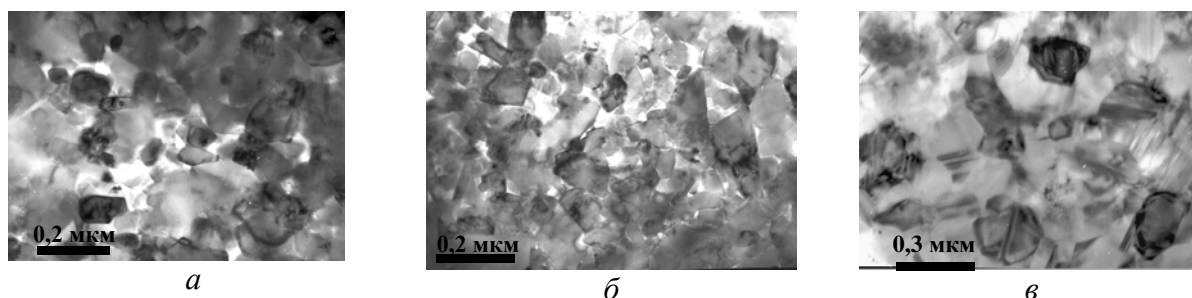


Рис. 2. Типичное электронно-микроскопическое изображение зеренной микроструктуры исследованных образцов алмазного нанокompозита с активирующей добавкой оксида кобальта (а); кобальта (б); смеси кобальта и оксида кобальта (в) (в зернах видны дефекты упаковки и двойники).

Общей особенностью исследованных образцов является отсутствие неалмазного углерода.

Зерна в образцах, полученные спеканием шихты, содержащей смесь нанопорошка алмаза АСМ5 зернистостей 0,5/0 и 0,1/0 и оксида кобальта, имеют преимущественно полиэдрическую огранку. В более крупных зернах наблюдаются: изгибные деформационные контуры, дислокации, двойники, субграницы; в области мелких зерен – поры размером 20–50 нм; в группах зерен – тонкие границы, перешейки между крупными зернами и их окружением.

В случае введения в исходную шихту с наноалмазами фракции 0,1/0 порошка кобальта вместо его оксида картина изменяется. Зерна приобретают скругленную форму. Это свидетельствует о том, что процесс спекания протекает на фоне растворения зерен алмаза, их распределение по объему становится более равномерным: поры – преимущественно округлые и имеют размер 20–50 нм. Характерными элементами субструктуры являются изгибные деформационные контуры, в основном в крупных зернах.

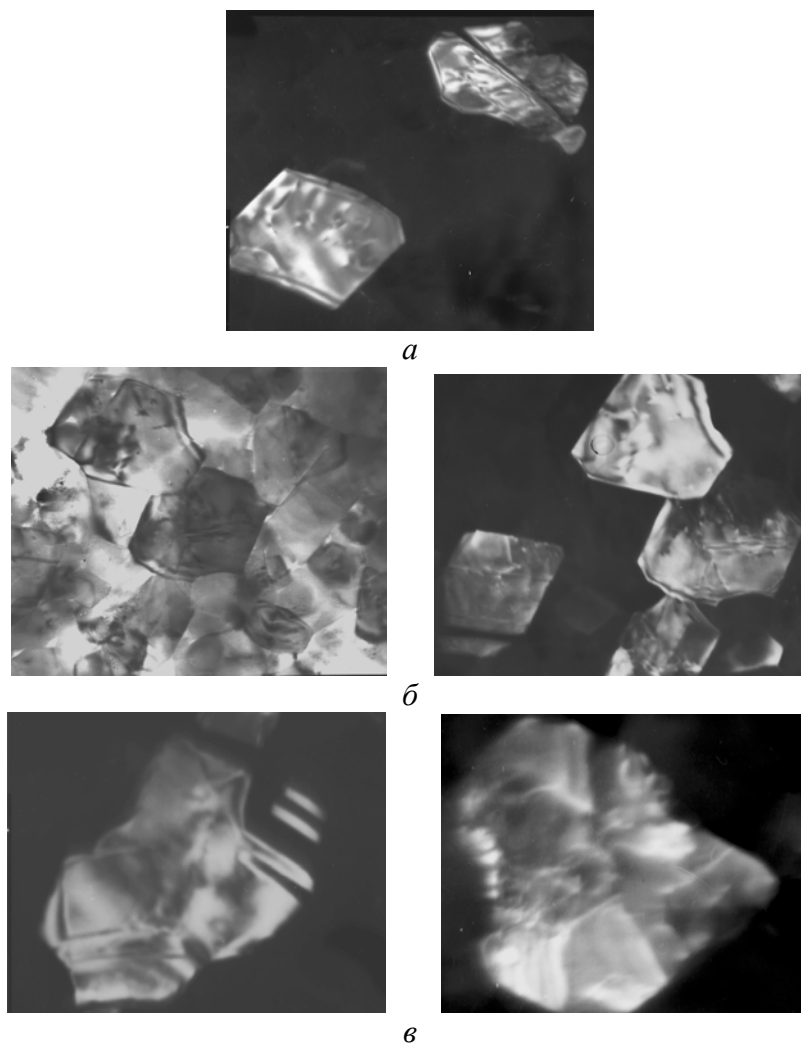


Рис. 3. Типичные элементы субструктуры зерен алмаза в образцах: темнопольное изображение зерен алмаза с двойником и изгибными контурами и дислокациями и изгибными контурами (а); сростки зерен с тонкими границами сопряжения между ними (светлопольное изображение, где видны тонкие границы, и темнопольное изображение зерен близкой ориентации с дислокациями и изгибными контурами (б)); сростки зерен близкой ориентации, содержащие двойники (в).

Границы зерен представляют собой прерывистые перешейки и локально тонкие границы.

Сравнивая рассмотренные выше образцы, можно сделать вывод, что при добавке порошка алмаза в виде крупной фракции 0,5/0 к порошку фракции 0,1/0 имеет место некоторое увеличение пористости и укрупнение пор, наблюдается неоднородность распределения зерен различных масштабов по объему образца, а также формирование между ними границ сопряжения только в отдельных объемах.

На основе анализа особенностей кристалломорфологии зерен и структурного состояния границ их сопряжения можно сделать вывод, что причиной неоднородности зеренной структуры и пористости в исследованных образцах является, прежде всего негетогенное распределение компонентов в исходной порошковой смеси.

В образцах, полученных спеканием шихты, содержащей смесь нанопорошка алмаза и смесь кобальта с оксидом кобальта, зерна имеют полиэдрическую огранку, а наиболее мелкие – округлую форму. Существенное отличие данных образцов от рассмотренных выше заключается в отсутствии пористости. По-видимому, именно смесь фаз активирует в наибольшей степени уплотнение образцов.

Характерными элементами субструктуры зерен являются двойники, дефекты упаковки, изгибные деформационные контуры. Между зернами наблюдаются тонкие границы в форме широких изгибных контуров. Из-за наличия высокой доли сплошных контактов между зернами в этом случае формируются межзеренные границы и имеет место начальная стадия собирательного роста зерен.

В целом по особенностям структуры образцов можно заключить, что спекание алмаза с добавками CoO проходит с участием жидкой фазы. Подтверждением этого является, прежде всего, наличие мостиков срастания между зернами, а также формирование правильной огранки зерен.

Анализ наиболее сильных отражений фаз на микроэлектроннограммах показывает наличие в спеченных нанокompозитах следов Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. По данным рентгенофазового анализа в образцах присутствует также примесь CoCO<sub>3</sub> (рис. 4).

Таким образом, фазовый анализ образцов, спеченных в условиях высоких давлений и температур в системе C<sub>алм</sub> + CoO, свидетельствует о полном отсутствии металлического кобальта, который мог бы выступать в качестве жидкой фазы.

Из полученных экспериментальных данных можно сделать следующий вывод. В процессе спекания большая часть добавки (CoO) после спекания переходит в Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, а некоторая ее часть при взаимодействии с углеродом образует карбонат кобальта (CoCO<sub>3</sub>), который в условиях высоких давлений и температур является растворителем углерода и, по нашему мнению, является источником жидкой фазы в системе C<sub>алм</sub> + CoO [10].

Механические свойства нанокompозитов изучали методом индентирования материала пирамидой Виккерса при нагрузке 50 Н.

Результаты исследования механических свойств полученных композитов приведены в таблице.

Таблица. Физико-механические свойства наноструктурных алмазных композитов

Состав исходной шихты		Твердость, HV5, Н	Трещиностойкость, K <sub>IC</sub> , МПа·м <sup>-1/2</sup>
Фракция алмазного нанопорошка	Активирующая добавка, % (по массе)		
0,1/0	Co – 5	27,0–30,0	~8,0
0,1/0	CoO – 5	33,0–34,0	~5,8
0,1/0	Co – 5; CoO – 5	30,6–32,0	~7,6
Смесь 0,1/0 и 0,5/0	CoO – 5	37,0–42,0	10,0–12,0

Из таблицы видно, что использование в качестве активирующей добавки оксида кобальта вместо металлического кобальта позволяет получать композиты с более высокой твердостью.

В случае введения в исходную шихту активирующей добавки, представляющей собой смесь кобальта и его оксида, механические свойства композита повышаются. Однако, недостаточно высокая трещиностойкость материала является следствием конкурирующих процессов: с одной стороны, формирования границ в процессе спекания, с другой – процессов растворения благодаря присутствию в шихте металлического кобальта, что следует из анализа микроструктуры полученных композитов.

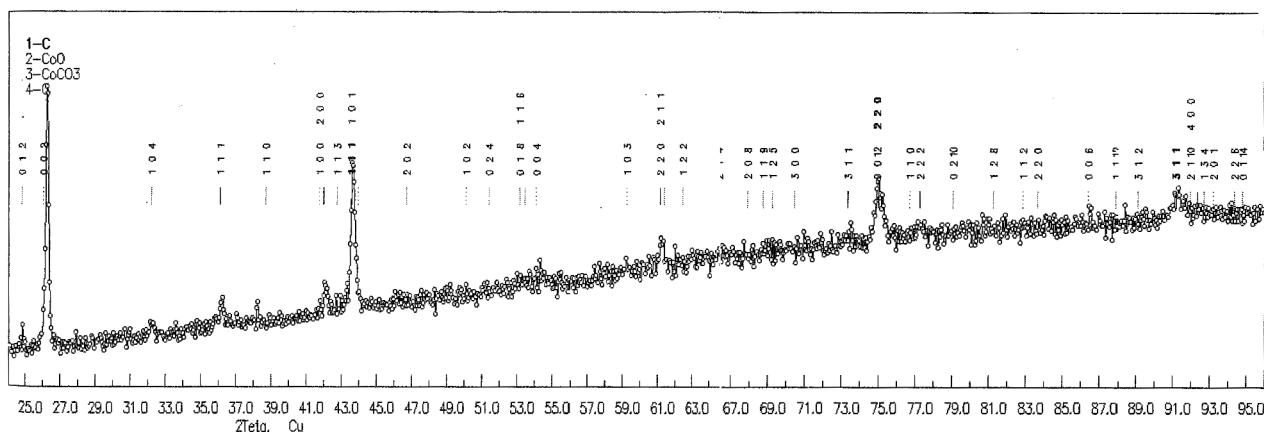


Рис. 4. Рентгеновские спектры нанокompозита, полученного в условиях высоких давлений и температур в системе  $C_{алм} + CoO$ .

### Выводы

Оптимальным является спекание композита из шихты содержащей нанопорошки различных фракций с кобальтом и его оксидом в качестве активирующей добавки (см. таблицу). Следует отметить, что трещиностойкость некоторых образцов композита достигала  $14 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{-1/2}$ . Оптимизация состава шихты и параметров спекания с целью получения материала с минимальной пористостью позволит, на наш взгляд, существенно повысить как твердость, так и трещиностойкость спеченного композита.

Авторы приносят искреннюю благодарность к. т. н. Александровой Л. И. и к. т. н. Дубу С. Н. за помощь при исследовании механических свойств образцов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Украинского научно-технологического центра (УНТЦ, проект 1745).

### Литература

1. Чеховой А. Н. Машиностроение. Ресурсосберегающие нанотехнологии для машиностроения //Internet, [www.hitechno.ru/machinery-4.doc](http://www.hitechno.ru/machinery-4.doc).
2. Андриевский Р. А., Глезер А. М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. I. Особенности структуры. Термодинамика. Фазовые равновесия. Кинетические явления // Физика металлов и металловедение. – 1999. – № 1. – С. 50–73.
3. Лякишев Н. П., Алымов М. И., Добаткин С. В. Объемные наноматериалы конструкционного назначения //Наноструктурные материалы – 2002: Беларусь – Россия. Тезисы докладов 2-ого научно-технического семинара. 24–25 октября 2002 г. Москва, ИМЕТ РАН. – Internet, [www.imet.ac.ru/nano2002/thesis](http://www.imet.ac.ru/nano2002/thesis).
4. Урбанович В. С., Андриевский Р. А. Структура и свойства нитридооксидных и нитридоборидных нанокompозитов, спеченных при высоких давлениях // Там же.
5. Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография в 6 т./ Под общей ред. Н. В. Новикова. Т. 1: Синтез алмаза и подобных материалов / Отв. ред. А. А. Шульженко. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН», 2003. – 320 с.
6. Шульженко А. А., Соколов А. Н., Гаргин В. Г. Активированное спекание алмазных нанопорошков в условиях высоких давления и температуры // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – Вып. 7. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2005. – С. 101 – 106.

7. Шульженко А. А., Соколов А. Н., Олейник Г. С., Гаргин В. Г. Исследование влияния условий спекания на формирование структуры и свойства наноструктурных алмазных композитов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – Вып. 8. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2005. - С. 149–155.
8. Порошки алмазні синтетичні. Загальні технічні умови. ДСТУ 3292–95, Київ: Держстандарт України, 1995, 71 с.
9. Деклараційний патент на корисну модель № 12204 Україна, С22С 26/00. Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі нанопорошків алмазу / О. О. Шульженко, О. М. Соколов, В. Г. Гаргін – Опубл. 16.01.06. Бюл. № 1.
10. Шульженко А. А., Соколов А. Н., Гаргин В. Г. Сверхтвердый наноалмазный композит инструментального назначения // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. – 2006. – 50, № 6. – С. 50–53.

*Поступила 14.06.2006 г.*