

УДК 621.921.34-492.2:536.421.5:539.89

С. Н. Назарчук, асп.; **А. А. Бочечка**, докт. техн. наук;
Л. А. Романко, канд. техн. наук; **В. Л. Гвяздовская**, инж.

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

СПЕКАНИЕ АЛМАЗНЫХ НАНОПОРОШКОВ РАЗЛИЧНОГО ГЕНЕЗИСА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

Formation of diamond polycrystals by high pressure – high temperatures action on diamond nanopowders of various genesis is described. It is shown, that polycrystals sintered from a powder synthesized by great dispatch-wave processing of graphite have the highest values of density and wear resistance.

Введение

В настоящее время значительное внимание уделяется вопросу создания поликристаллических материалов на основе алмазных нанопорошков с высоким уровнем физико-механических свойств [1–5]. Перспективной областью применения таких материалов является их использование в качестве рабочих элементов в лезвийном инструменте для чистовой обработки широкого класса материалов, для чего сейчас используется, в основном, инструмент из монокристаллов природного алмаза.

Во время спекания алмазных нанопорошков, как правило, наблюдается графитизация алмазных частиц, вызванная их взаимодействием с кислородсодержащими соединениями, находящимися в порах образующегося поликристалла и на поверхности спекаемых частиц. Этот процесс препятствует формированию прочного и твердого поликристалла [6]. Значительный вклад поверхностной энергии системы частиц в общую свободную энергию Гиббса изменяет соотношение между основными движущими силами процесса спекания – внешним давлением и давлением Лапласа, возникающим на искривленных внутренних поверхностях спекаемого поликристалла [7]. В отличие от классических систем [8] при спекании алмазных нанопорошков не наблюдается суммирования внешнего и капиллярного давлений [7]. Кроме того, увеличение удельной поверхности вызывает рост взаимного трения между частицами в процессе уплотнения порошка при комнатной температуре. Настоящая работа посвящена исследованию влияния перечисленных факторов на процесс формирования поликристаллов при воздействии высоких давления и температуры на алмазные нанопорошки различного генезиса.

Методика исследования

Для исследования использовали алмазные нанопорошки динамического синтеза: ультрадисперсный порошок алмаза (УДА), полученный детонацией конденсированных взрывчатых веществ с отрицательным кислородным балансом, разлагающихся с выделением свободного углерода, из которого образуется алмазная фаза [1], а также алмазные нанопорошки, синтезированные путем ударно-волновой обработки графита (НА1) и сажи (НА2) [9, 10].

По данным электронно-микроскопических исследований в порошке УДА диапазон размеров единичных частиц составляет 1–6 нм, а в порошках НА1 и НА2 размеры субзерен могут изменяться от единиц до 20–30 нм и более [10]. В табл. 1 представлены данные по удельной поверхности $S_{уд}$ указанных порошков, полученные методом высокотемпературной адсорбции азота, и рассчитанные на их основе эффективные диаметры частиц D . Расчет проводили, предполагая, что частицы имеют сферическую форму, по формуле

$$D = \frac{6}{S_{уд} \rho},$$

где ρ – плотность частиц.

Таблица 1. Характеристики алмазных нанопорошков

Порошок	$S_{уд}$, м ² /г	ρ , г/см ³ ; ист. инф.	D, нм
УДА	143,36	3,35; [11]	12,5
НА1	5,93	3,49; [12]	290,0
НА2	7,08	3,14; [12]	270,0

Предварительное компактирование нанопорошков при комнатной температуре проводили в стальной пресс-форме диаметром 9 мм при давлении в гидросистеме прессы до 6 МПа.

Полученные компакты подвергали вакуумной обработке для удаления с поверхности алмазных наночастиц физически адсорбированных H₂O, O₂ и CO₂. Термообработку осуществляли в вакууме в течение 2-х ч при температуре 500 °С до давления остаточных газов 10⁻³ Па. Герметизацию рабочего объема перед спеканием осуществляли механически.

Спекание проводили в аппарате высокого давления (АВД) типа «тороид» при начальном давлении 8,0 ± 0,5 ГПа с заданной продолжительностью температурой. Температуру выдерживали с точностью ± 30 °С.

Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде [13]. Массу измеряли аналитическими весами с точностью 0,005 мг. Погрешность определения плотности составляла 0,01 г/см³ при надежности 0,95.

Твердость образцов определяли на приборе ПМТ-3 методом индентирования с нагрузкой на индентор Кнупа 4,86 Н и 9,8 Н. Величину твердости вычисляли по Мейеру как отношение нагрузки к площади проекции отпечатка на плоскость, перпендикулярную направлению приложения нагрузки [14]. Погрешность определения твердости составляла 4 ГПа при надежности 0,95.

Плотность алмазных компактов, сформированных в стальной пресс-форме, вычисляли как отношение массы порошка к высоте полученных дисков (компактов) и их площади (коэффициент калибровки). Измерение высоты проводили непосредственно в пресс-форме с помощью ноль-индикатора с точностью 0,01 мм. Для пресс-формы, которая использовалась в работе, коэффициент калибровки составляет 0,615 ± 0,004 см². Относительная погрешность определения плотности составляет около 4 %.

Испытание полученных поликристаллов на износостойкость проводили путем правки ими абразивного корундового круга. Величину износостойкости оценивали по высоте площадки износа. Поскольку не было осуществлено фиксации параметров обработки: скорости вращения круга, усилия прижима образца и времени правки, полученные данные имеют оценочный характер и нуждаются в уточнении на основе отработанных и тестированных методик.

Результаты и обсуждение

Прессование компактов из алмазных нанопорошков при комнатной температуре в стальных пресс-формах является начальным этапом процесса получения алмазных композиционных материалов в АД. Было проведено исследование зависимости плотности компактов, сформированных из нанопорошков алмаза в стальной пресс-форме, от давления в гидросистеме пресса (рис. 1).

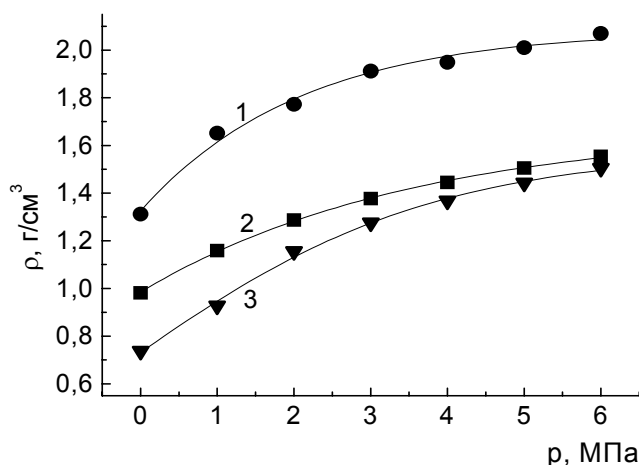


Рис. 1. Зависимость от давления в гидросистеме пресса плотности компактов, спрессованных в стальной пресс-форме из алмазных нанопорошков: 1 – НА1; 2 – НА2; 3 – УДА.

Как видно из рисунка, характер уплотнения для исследованных порошков существенно не отличается: плотность компактов увеличивается с увеличением давления прессования, ее существенное изменение происходит на начальном этапе, далее достигается максимальное значение, которое практически не изменяется при дальнейшем увеличении давления. Установлено, что полученные экспериментальные зависимости достаточно точно описываются сигмоидальной функцией

$$\rho = \frac{A_1}{1 + e^{-\frac{p-p_0}{d}}} + \frac{A_2}{1 + e^{-\frac{p-p_0}{d}}}, \quad (1)$$

где ρ – плотность компактов;

A_1, A_2, p_0, d – константы, значение которых для конкретных зависимостей приведены в табл. 2.

Таблица 2. Значения констант в уравнении (1)

Порошок	$A_1, \text{г/см}^3$	$A_2, \text{г/см}^3$	$p_0, \text{МПа}$	$d, \text{МПа}$
НА1	-19,89	2,084	-6,758	2,029
НА2	-31,338	1,672	-13,335	3,463
УДА	-0,305	1,576	-0,423	2,068

Отметим, что с увеличением размера частиц алмазного нанопорошка увеличивается граничное значение плотности компактов, сформированных при комнатной температуре. Очевидно, это связано с уменьшением трения между частицами, поскольку уплотнение алмазных порошков в данном случае может происходить только за счет взаимного проскаль-

зывания частиц, так как при действии давления 8 ГПа алмазные частицы размером меньше 2 мкм не разрушаются [15], а пластическая деформация алмаза при температуре 20 °С и давлении до 1 ГПа не происходит [16].

Таким образом, плотность стартовая для спекания в АД определяется равновесием между силами, вызванными действием внешнего давления, и силами трения, противодействующими им. Исходя из этого, можно предположить, что для дальнейшего спекания лучше всего подходит синтезированный из графита нанопорошок алмаза (НА1), так как граничная плотность компакта, сформированного из него, достигает самого большого значения. Также отметим, что для УДА и нанопорошка алмаза синтезированного из сажи (НА2), граничная плотность компактов практически одинакова, хотя начальная плотность компактов из УДА меньше.

По своему характеру зависимость плотности от длительности спекания в АД алмазных нанопорошков (рис. 2) практически не отличается от кинетических кривых для алмазных микропорошков [17].

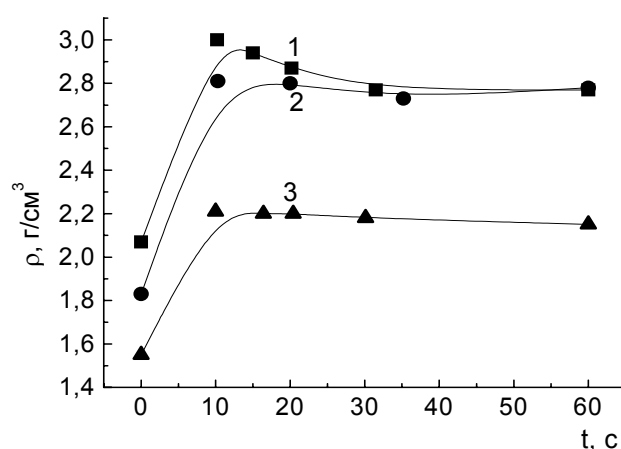


Рис. 2. Зависимость плотности поликристаллов, спекенных из алмазных нанопорошков, от длительности спекания: 1 – НА1, $T = 1650$ °С; 2 – УДА, $T = 1550$ °С; 3 – НА2, $T = 1600$ °С; начальное давление $p = 8$ ГПа.

Как и в указанных случаях, на первом этапе в течение 10 с происходит резкое увеличение плотности, вызванное, по-видимому, дальнейшим взаимным перемещением частиц порошка в сочетании с определенным изменением формы частиц за счет пластической деформации; на втором – при незначительном изменении плотности происходят процессы структурной перестройки.

Для исследованных нанопорошков на втором этапе характерно уменьшение плотности с увеличением времени спекания. В основном, это связано с процессами графитизации за счет газовой фазы [18]. С одной стороны, с уменьшением размера спекаемых алмазных частиц возрастает доля поверхностных атомов в общем количестве атомов, что увеличивает общее количество связанных с поверхностью гидроксил- и карбонилсодержащих групп [5], взаимодействие с которыми и вызывает графитизацию алмазного ядра. С другой стороны, в соответствии с гипотезой, которая высказана в работе [7], при спекании под действием давления порядка 8 ГПа и температуры 1400–1600 °С алмазных порошков с размером частиц меньше 100 нм давление на свободной поверхности пор соответствует термодинамической области стабильности алмаза. Это исключает графитизацию за счет перехода алмаза в графит деформационным путем.

Уменьшение плотности с ростом температуры спекания, очевидно, также связано с графитизацией поверхностного слоя частиц (рис. 3). Обращает на себя внимание то, что после прессования в стальной пресс-форме плотность компактов из УДА ниже плотности компактов из НА1 и НА2, в то время как после спекания в АД плотность поликристаллов, полученных из УДА, выше плотности поликристаллов, спекенных из порошка, синтезированного из сажи.

По характеру температурной зависимости плотности полученных поликристаллов нанопорошки УДА и НА1, НА2 сильно отличаются. Резкое падение плотности в высокотемпературной области, характерное для поликристаллов на основе УДА, вызвано, вероятно, большей интенсивностью процессов, приводящих к графитизации алмазных частиц. Хотя механизм таких процессов заключается, в основном, в окислении алмазного ядра частиц указанных порошков при взаимодействии с O_2 ; H_2O ; CO_2 ; $=C=O$ и последующим выделением на поверхностях пор неалмазного углерода из продуктов окисления, количество кислородсодержащих соединений, которые остаются на поверхности алмазных наночастиц после вакуумной дегазации, в порошке УДА несомненно больше, так как величина его удельной поверхности на два порядка выше соответствующих величин порошков НА1 и НА2.

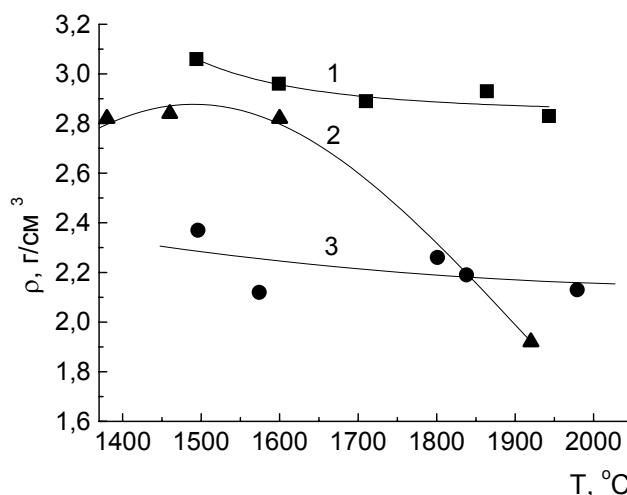


Рис. 3. Зависимость плотности поликристаллов, спеченных из алмазных нанопорошков, от температуры спекания: 1 – НА1; 2 – УДА; 3 – НА2; начальное давление $p = 8$ ГПа.

Таким образом, наиболее высокую плотность имеют поликристаллы, спеченные из нанопорошка, синтезированного из графита. Экспресс-испытания на износостойкость показали, что эти же поликристаллы обладают также лучшей износостойкостью. Несмотря на то, что и по плотности, и по износостойкости поликристаллы на основе НА1 превосходят поликристаллы из УДА, полученные значения твердости по Кнупу у них ниже (рис. 4). Однако следует заметить, что указанные поликристаллы отличаются не только значением твердости, но и характером отпечатков индентора. Если на образцах из УДА отпечаток представляет собой вершину пирамиды индентора с ровными гранями, то на образцах из НА1 в отпечатке, как правило, наблюдаются сколы, искажающие его форму. При этом индентор остается неповрежденным. Это свидетельствует об отличиях в механизмах формирования отпечатков и ставит под сомнение корректность сравнения полученных данных. Для установления механизма образования отпечатка на таких образцах нужны дальнейшие исследования – изучение структуры поликристаллов, температурной зависимости твердости, определение трещиностойкости.

Наиболее низкие значения плотности, твердости (5–6 ГПа) и износостойкости имеют поликристаллы на основе алмазного нанопорошка, синтезированного из сажи. Причины этого, вероятно, будут установлены после детального изучения примесного состава исходных порошков и структуры указанных поликристаллов.

Лучшие значения физико-механических свойств поликристаллов на основе порошка, синтезированного из графита, наблюдаются при наименьшей исследованной температуре спекания. Поэтому следует продолжить поиск ее оптимального значения в области 1200–1500 °С.

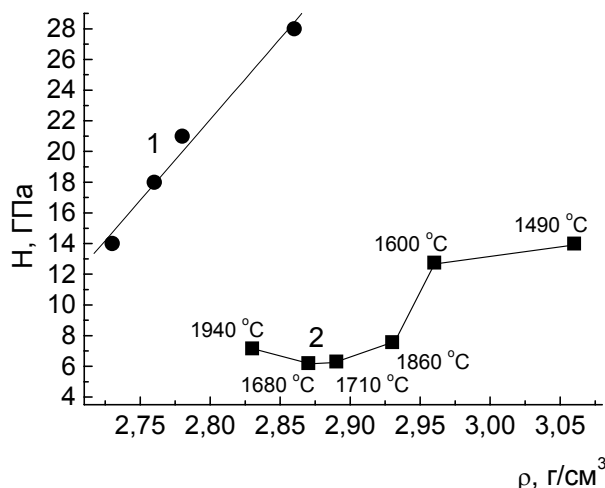


Рис. 4. Связь между плотностью и твердостью поликристаллов на основе алмазных нанопорошков: 1– УДА; 2 – НА1; для поликристаллов из НА1 указана температура спекания.

Выводы

1. Процесс уплотнения исследованных алмазных нанопорошков в стальной пресс-форме описывается сигмоидальной функцией: плотность компактов увеличивается с увеличением давления прессования, ее существенное изменение происходит на начальном этапе, далее достигается максимальное значение, которое практически не изменяется при дальнейшем увеличении давления.

2. С увеличением температуры спекания в интервале 1500–2000 °C уменьшается плотность и твердость поликристаллов, спеченных из исследованных алмазных нанопорошков.

3. За счет высокой удельной поверхности алмазного нанопорошка УДА процесс консолидации алмазных частиц и препятствующий ему процесс графитизации при воздействии высоких давления и температуры происходят более интенсивно по сравнению с алмазными нанопорошками, синтезированными из графита и сажи.

4. Наиболее высокие значения плотности и износостойкости имеют поликристаллы, спеченные из алмазного нанопорошка, синтезированного путем ударно-волновой обработки графита.

Литература

1. Даниленко В. В. Синтез и спекание алмаза взрывом. – М: Энергоатом, 2003. – 271 с.
2. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. – С-Пб: Изд-во СПб-ГПУ, 2003. – 343 с.
3. Новиков Н. В., Богатырева Г. П., Волошин М. Н. и др. Наноструктурные пористые алмазные порошки и их поверхностные свойства // Сверхтв. материалы. – 2002. – № 6. – С. 4–9.
4. Олейник Г. С., Шульженко А. А., Бочечка А. А., Соколов А. Н., Быков А. И., Тимофеева И. И. Влияние дисперсности исходных порошков алмаза на особенности формирования микроструктуры материалов на их основе // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ АЛКОН НАНУ, 2005 – С. 205–215.
5. Shulzhenko A. A, Bochekha 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.

6. Бочечка А. А. Влияние дегазации на формирование поликристаллов из алмазных нанопорошков детонационного и статического синтеза // Физика твердого тела. – 2004. – 46, № 4. – С. 652–655.
7. 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.
8. Гегузин Я. Е. Физика спекания. – 2 изд. – М.: Наука, 1984. – 312 с.
9. De Carli P. S., Jamieson J. C. Formation of Diamond by Explosive Shock // Science. – 1961. – V. 133, № 3467. – P. 1821–1822.
10. Олейник Г. С., Быков А. И., Морозова Р. А., Морозов И. А., Тимофеева И. И., Томила Т. И., Верещака В. М. Роль предобработки в среде водорода порошка алмаза, полученного из графита, в его уплотнении при высоких давлении и температуре // Наноструктурное материаловедение. – 2005. – № 1. – С. 73–81.
11. Бочечка А. А., Романко Л. А., Гаврилова В. С. О плотности частиц алмазного нанопорошка динамического синтеза // Сверхтв. материалы. – 2001. – № 5. – С. 76–78.
12. Курдюмов А. В., Островская Н. Ф., Зелявский В. Б. и др. Структурные особенности нанодисперсных алмазов динамического синтеза // Сверхтв. материалы. – 1998. – № 4. – С. 23–29.
13. Кивилис С. С. Плотномеры. – М: Энергия, 1980. – 280 с.
14. Григорович В. К. Твердость и микротвердость металлов. – М.: Наука, 1976. – 230 с.
15. Бочечка А. А. Разрушение частиц алмазного порошка под воздействием высокого давления // Сверхтв. материалы. – 1993. – № 5. – С. 9–14.
16. De Vries R. C. Plastic deformation and «work-hardening» of diamond // Mat. Res. Bull. – 1975. – V. 10. – P. 1193–1200.
17. Бочечка А. А., Луценко А. Н. Кинетика уплотнения алмазного порошка при различных температурах под действием высокого давления // Сверхтв. материалы. – 2002. – № 1. – С. 67–81.
18. Шульженко А. А., Гаргин В. Г., Шишкин В. А., Бочечка А. А. Поликристаллические материалы на основе алмаза. – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с.

Поступила 09.07. 07.