

УДК 621.762.4.045:621.921.34

**А. А. Шульженко, А. Н. Соколов, М. Г. Лошак,
Л. И. Александрова, Н. И. Заика** (г. Киев)

**Физико-механические свойства и структура
алмазных поликристаллических
композиционных материалов, полученных
из порошков различной дисперсности**

С использованием нанотехнологий порошковых материалов получен наноструктурный алмазный композиционный материал со средним размером зерна 0,08 мкм и твердостью, соответствующей твердости алмазных композиционных материалов с размером зерен 30 мкм. Проведено сравнительное исследование температурной зависимости твердости алмазных наноструктурных композитов различной дисперсности. Показано, что термостабильность алмазного композита зависит не только от состава активирующей добавки, но и от размера алмазных порошков. Результаты исследования указывают на перспективность использования полученного материала для финишной обработки цветных металлов и сплавов вместо природных алмазов.

Ключевые слова: алмаз, высокое давление, нанокompозит, термостабильность.

Научно-технические исследования, направленные на создание перспективных инструментальных материалов, обладающих уникальным сочетанием физико-механических и эксплуатационных свойств (твердость, трещиностойкость, термостабильность), занимают особое место в современной цивилизации. Для промышленно развитых стран вопросы, связанные с созданием и использованием новых материалов, являются ключевыми не только для заданной области промышленности, но и научно-технического прогресса в целом.

За последние два десятилетия в материаловедении сформировалось новое направление, связанное с получением и использованием веществ в наносо-стоянии, т. е. когда размер конденсированной фазы хотя бы в одном направлении уменьшается до сотен и единиц нанометров.

Как отмечается в [1], во всех промышленно развитых странах направление “Нано: -частицы, -материалы, -технологии, -устройства”, которое сулит в XXI веке стать определяющим для всего научно-технического прогресса, стало одним из наиболее приоритетных.

Одной из актуальных задач является создание инструмента из алмазных поликристаллов и композитов с высокой твердостью на основе алмазных порошков, что имеет большое значение в применении на практике указанных материалов для финишной механической обработки точением цветных металлов и их сплавов, а также различных полимерных композиционных материалов.

Как известно, высокий уровень физико-механических свойств определяется высокодисперсной зеренной структурой поликристалла, что непосред-

венно вытекает из экспериментально установленной зависимости твердости и предела текучести от размера зерна (соотношение Холла-Петча) [2]. Отсюда следует, что для получения поликристаллического материала с плотной, однородной, мелкозернистой структурой перспективно использование алмазных порошков нанометрического диапазона. При соответствующих условиях в нанодисперсном поликристалле возможна реализация уникального комплекса механических свойств, например, сочетание очень высоких твердости и трещиностойкости.

Однако при разработке технологий получения новых сверхтвердых материалов с использованием исходных наноматериалов важной проблемой является сохранение нанодисперсного состояния в процессе спекания. Кроме того, необходимо помнить о высокой структурной чувствительности механических свойств, что особенно остро проявляется при использовании наноматериалов. Как известно [2], особенностями структуры таких материалов являются малая величина кристаллитов и, соответственно, большая объемная доля границ, приграничных областей и тройных стыков нанозерен; высокий уровень внутренних напряжений, наличие примесей и других дефектов как присущих собственно наноматериалам, так и внесенных в процессе весьма сложной технологии их получения.

Существенное влияние на физико-механические свойства нанокристаллических материалов оказывает пористость. Поры, как правило, располагаются по границам зерен и в областях тройных стыков. Для порошковых наноматериалов особенно неблагоприятно наличие крупных пор, возникающих в случае использования агломерированных нанопорошков [3].

Нами показано [4—7], что сочетание предварительной механической активации исходной шихты с введением в нее активирующих спекание добавок позволяет существенно повысить физико-механические характеристики (твердость — в 1,7, а трещиностойкость — почти в 2 раза) спеченного в условиях высоких давления и температуры алмазного нанокompозита. Этот результат, прежде всего, достигнут за счет однородности микроструктуры спеченного композита и подавления процесса зарождения микротрещин благодаря введению активирующих добавок.

Как уже отмечалось выше, одним из основных условий обеспечения эффективности обработки материалов является термостабильность физико-механических свойств режущего поликристалла.

Исходным сырьем для спекания алмазных поликристаллов служат порошки синтетических алмазов. Очевидно, что физико-механические характеристики этих порошков оказывают существенное влияние на свойства получаемого поликристалла.

Экспериментальные данные по температурной зависимости твердости синтетических алмазов в широком интервале температур были получены, в частности, в [8]. Было установлено существенное снижение твердости алмазов при температурах выше 700 К. Как было показано в [9, 10], одной из причин этого снижения является присутствие в кристаллах синтетических алмазов включений сплава-растворителя, которые при высоких температурах являются источниками дополнительных напряжений в кристалле из-за существенных различий в величине коэффициента теплового расширения алмаза и составляющих сплава-растворителя.

Таким образом, исследование условий спекания, обеспечивающих получение термостабильных алмазных поликристаллов, является одной из ключевых задач получения высокоэффективного режущего инструмента.

Целью настоящей работы является исследование физико-механических свойств и структуры алмазных поликристаллических композиционных материалов, полученных из порошков различной дисперсности.

В качестве исходного материала использовали смеси нанопорошков алмаза статического синтеза марок АСМ5 0,1/0 и АСМ5 0,5/0, не подвергавшиеся предварительной химической очистке и термообработке в вакууме, фракционный и примесный состав которых соответствовал ДСТУ 3292—95 [11].

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 — частицы размером 20—70 нм пластинчатой формы. Для частиц размерами 100—250 нм характерна огранка морфологически плоскими поверхностями, мелкие частицы имеют сильно разрыхленные (в виде бахромы) поверхности огранки [4].

Спекание при высоких давлениях проводили с использованием аппарата высокого давления (АВД) типа “тороид” с диаметром центрального углубления 13 мм, который обеспечивает спекание при давлениях до 8,0 ГПа. В качестве активизирующей процесс спекания добавки был выбран оксид кобальта [12]. Подготовленную смесь активировали методом многократного изостатического прессования при давлениях от 1,1 до 5,0 ГПа. Спекание шихты проводили при давлении 8,0 ГПа, температуре 2000 К и продолжительности 20—30 с.

Для изучения микроструктуры материала и определения его физико-механических характеристик на одной из плоских поверхностей образцов после снятия поверхностного слоя были изготовлены шлифы, качество которых позволяло проводить исследования микроструктуры и обеспечивало минимальную погрешность при замерах на оптическом микроскопе величины отпечатка индентора при определении твердости, а также длины трещин, образовавшихся в углах отпечатка при вдавливании индентора, по величине которых рассчитывали трещиностойкость материала K_{Ic} .

Твердость образцов определяли на приборе ПМТ при вдавливании четырехгранной алмазной пирамиды Виккерса при нагрузках от 5 до 50 Н. Для контроля состояния алмазного индентора в обоих случаях использовали соответствующие эталоны.

Твердость при высоких температурах определяли на установке для измерения микротвердости алмазов и других сверхтвердых материалов, разработанной в Институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины [13]. Установка позволяет измерять микротвердость в диапазоне температур 20—1000 °С в вакууме $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па при нагрузках 0,1—10 Н. Испытания композитов выполнены при нагрузке 5 Н с выдержкой 30 с.

В большинстве образцов, полученных при спекании шихты, содержащей в качестве растворителя углерода оксид кобальта, даже в микрообъемах неалмазный углерод не выявляется. На микроэлектронограммах от различных участков образцов обнаружены единичные точечные отражения, которые могут быть отнесены к соединениям кобальта [6].

Установленные особенности структурного состояния исследованных образцов позволяют заключить, что в условиях их спекания происходят процессы структурных превращений как на границах, так и в объеме частиц. Сплошные границы между зернами являются свидетельством того, что при спекании проходят процессы диффузионного массопереноса. Так как диффузионная подвижность алмазного углерода низка в исследованных термоди-

намических условиях спекания ($p = 8$ ГПа, $T = 2000$ К), то можно предположить, что диффузионный массоперенос алмаза обусловлен главным образом присутствием жидкой фазы.

Рентгеноструктурный анализ образцов, спеченных в условиях высоких давлений и температур в системе $C_{алм} + CoO$, указывает на полное отсутствие чистого кобальта, который мог бы выступать в качестве жидкой фазы. Результаты исследований установлено, что большая часть добавки CoO после спекания остается без изменений, а примерно 1/4 ее часть при взаимодействии с углеродом образует карбонат кобальта ($CoCO_3$), который в условиях высоких давлений и температур является растворителем углерода и, по мнению авторов, является источником жидкой фазы в системе $C_{алм} + CoO$.

В таблице приведены сравнительные данные физико-механических свойств полученных поликристаллов. Как видно, наиболее высокими значениями твердости и трещиностойкости обладает образец, полученный спеканием шихты, содержащей 5 % (по массе) активирующей добавки.

Физико-механические свойства поликристаллических сверхтвердых материалов

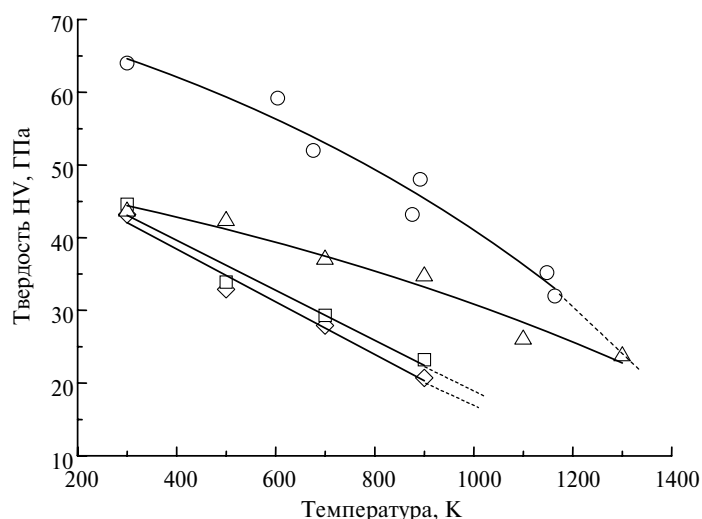
Образец	Содержание растворителя углерода на основе кобальта, % (по массе)	Размер зерен, нм	Твердость HV , ГПа, при нагрузке на индентор 10 Н	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}
Алмазный наноструктурный поликристалл	0	50—80	32,5	3,8
Алмазный наноструктурный композит	2	50—80*	30,5	6,0
Алмазный наноструктурный композит	3	50—80*	44,8	6,5
Алмазный наноструктурный композит	5	50—80*	44,0	8,3
Алмазный наноструктурный композит	15	70—100	32,1	При нагрузке 10 Н трещины в углах отпечатка практически отсутствуют

* Встречаются также зерна размером 100—200 нм

На рисунке приведены результаты изучения температурной зависимости твердости алмазного наноструктурного композита, полученного спеканием алмазных нанопорошков статического синтеза с активирующей добавкой CoO в количестве 5 % (по массе). Для сравнения приведены температурные зависимости твердости монокристалла синтетического алмаза [10], алмазного композиционного материала и алмазного композита с элементами наноструктуры [14].

Алмазный композиционный материал изготавливали из порошка зернистостью 28/20 пропиткой его кремнием при высоких давлениях и температу-

рах. Структура такого композита представляет собой каркас из алмазных частиц (80—85 % от общего объема), между которыми находится карбид кремния, образовавшийся в процессе спекания композита, и небольшое количество несвязанного кристаллического кремния. Алмазный композит с элементами наноструктуры получали спеканием при высоких давлениях и температурах шихты, состоящей из порошка алмаза зернистости 1/0, оксида кобальта и кобальта [14] в количестве, % (по массе), 90, 5 и 5 соответственно.



Температурная зависимость твердости монокристалла синтетического алмаза (о), наноструктурного алмазного композита со средним размером частиц 0,08 мкм (Δ), алмазного композита со средним размером частиц 0,5 мкм (□) и алмазного композита со средним размером частиц 25 мкм (◇).

Как следует из приведенных экспериментальных данных, полученный нами алмазный нанокомпозит отличается высокой термостабильностью — при температуре 1000 К его твердость снижается в 1,4 раза, в то время, как для алмаза, алмазного композита с элементами наноструктуры и алмазного композиционного термостойкого материала снижение твердости составляет соответственно 1,6, 2,4 и 2,5 раза.

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод, что термостабильность спеченного алмазного композита обеспечивается не только благодаря введению активирующих процесс спекания добавок, но и за счет уменьшения размера зерен алмазов в исходной шихте.

Высокая термостабильность алмазного наноструктурного композита достигается за счет увеличения доли прочных контактов между зернами при спекании нанопорошков алмаза при высоких p , T -параметрах. Вторая причина высокой термостабильности композита связана с примесным составом спекаемых алмазных порошков. Как известно, с ростом размера зерен растет и содержание в них примесей и включений. Основным технологическим приемом получения микро- и субмиропорошков (нанопорошков) статического синтеза является дробление более крупных фракций [15]. В процессе дробления значительная часть находящаяся внутри кристалла включений металла-растворителя вскрывается и либо удаляется, либо переходит в оксиды при последующей химической очистке порошков, что в конечном итоге

приводит к значительному снижению содержания примесей в порошках более мелких фракций [16].

Испытания полученного алмазного наноструктурного композита в лезвийном инструменте показали его высокую эффективность, в частности, при прецизионном точении алюминиевого сплава АМГ-6. Его применение позволяет снизить шероховатость обработанной поверхности до уровня $Ra = 0,015—0,018$ мкм [17].

Выводы

Впервые с использованием нанотехнологий порошковых материалов получен наноструктурный алмазный композиционный материал со средним размером зерна 0,08 мкм и твердостью, которая соответствует твердости алмазных композиционных материалов с размером зерен 30 мкм. Материал сохраняет твердость выше 23 ГПа при нагреве до температуры 1200 К.

Впервые показано, что термостабильность алмазного композита зависит не только от состава активирующей добавки, но и от размера алмазных порошков.

Полученные результаты указывают на перспективность использования наноконпозиционного материала для финишной обработки цветных металлов и сплавов вместо природных алмазов.

1. *Научно-техническая* программа “Научные исследования высшей школы в области приоритетных направлений науки и техники”. Концепция подпрограммы “Новые материалы”. — М.: МИСиС, 2002. — 19 с.
2. *Андреевский Р. А., Глезер А. М.* Размерные эффекты в нанокристаллических материалах. II. Механические и физические свойства // *Физика металлов и металловедение*. — 2000. — **89**, № 1. — С. 91—112.
3. *Mayo M. J.* Synthesis and application of nano-ceramics // *Mater. Design*. — 1993. — **29**. — P. 323—329.
4. *Шульженко А. А., Соколов А. Н., Гаргин В. Г.* Активированное спекание алмазных нанопорошков в условиях высоких давления и температуры // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника, технология его изготовления и применения*. — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2004. — Вып. 7. — С. 101—106.
5. *Shulzhenko A. A., Bochechka O. O., Sokolov A. N., Gargin V. G.* The physico-mechanical properties of polycrystals produced by HP-TP sintering of diamond nanopowders // *Proc. of the Int. Conf. DF PM 2005 “Deformation and Fracture in Structural PM Materials”*, Stara Lesna, Slovakia, 27—30 Sept., 2005 / Ed. L. Parilak, H. Danninger. — Košice, Slovakia: IMR SAS, 2005. — P. 124—130.
6. *Соколов А. Н., Шульженко А. А., Гаргин В. Г.* Сверхтвердый наноалмазный композит инструментального назначения // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева)*. — 2006. — **50**, № 1. — С. 50—53.
7. *Шульженко А. А., Соколов А. Н., Олейник Г. С.* Получение в условиях высоких давлений и температур наноструктурных композитов инструментального назначения // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника, технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2006. — Вып. 9. — С. 132—138.
8. *Бакуль В. Н., Лошак М. Г., Мальнев В. И.* Зависимость микротвердости синтетического алмаза от температуры // *Всесоюз. конф. “Новое в теории и практике создания и применения синтетических сверхтвердых материалов”*: Тез. докл. — Ч. 1. Синтез и исследование свойств сверхтвердых материалов. — Киев, 1977. — С. 25—28.
9. *Гаргин В. Г.* Термическое разрушение синтетических алмазов // *Сверхтв. материалы*. — 1982. — № 2. — С. 17—20.
10. *Shulzhenko A. A., Varga L., Hidasi B.* Strength and thermal resistance of synthetic diamonds // *Int. J. Refract. Met. and Hard Mater.* — 1992. — **11**, N 5. — P. 285—294.
11. *Порошки алмазні синтетичні. Загальні технічні умови.* ДСТУ 3292—95. — Київ: Держстандарт України, 1995. — 71 с.

12. Пат. 21463 Україна, МПК7 C 22 C 26/00. Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі нанопорошків алмазу / О. О. Шульженко, О. М. Соколов, В. Г. Гаргін, Н. О. Русінова. — Оубл. 15.03.07, Бюл. № 3.
13. Бакуль В. Н., Евдокименко В. В., Литвинова Л. И. и др. Установка для измерения микротвердости алмаза при высоких температурах // Синт. алмазы. — 1978. — Вып. 1. — С. 20—21.
14. Шульженко А. А., Лошак М. Г., Девин Л. Н. и др. Механические характеристики алмазных композиционных материалов, полученных с использованием алмазов различных размеров // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника, технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2006. — Вып. 9. — С. 139—145.
15. Никитин Ю. И. Технология изготовления и контроль качества алмазных порошков. — Киев: Наук. думка, 1984. — 264 с.
16. Богатырева Г. П., Крук В. Б., Невструев Г. Ф., Билоченко В. А. Термохимическая очистка алмазных микропорошков // Сверхтв. материалы. — 1982. — № 3. — С. 29—32.
17. Розенберг О. А., Шульженко А. А., Сохань С. В. и др. Прецизионное точение алюминиевого сплава АМГ-6 алмазным наноструктурным инструментом // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника, технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2006. — Вып. 9. — С. 324—330.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 23.04.07