

## **Структура и твердость углеродной керамики на основе аморфной фазы ударно-волнового синтеза**

А. В. Курдюмов, В. Ф. Бритун, А. В. Бочко, А. И. Даниленко,  
В. Б. Зелявский

*Образцы сверхтвердой углеродной керамики получены спеканием в условиях высоких статических давлений порошков ударно-волнового синтеза. Методами просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской дифрактометрии изучена структура углеродной керамики, прослежены изменения структуры, фазового состава и микротвердости образцов в зависимости от температуры спекания.*

**Ключевые слова:** сверхтвердые материалы, алмаз, аморфная фаза, структура, твердость.

### **Введение**

Получение и изучение свойств сверхтвердых углеродных материалов (СТУМ) различного назначения в настоящее время представляет интенсивно развивающуюся область научных исследований. Наиболее широкую по разнообразию структур и свойств группу СТУМ с твердостью более 40 ГПа составляют поликристаллические алмазные материалы, получаемые спеканием порошков алмаза при высоких статических давлениях. В последние годы предпринимаются значительные усилия расширить эту группу СТУМ за счет создания материалов с нанокристаллической структурой. В связи с этим отметим, что отдельную группу углеродных нанокристаллических материалов с высокой твердостью представляют объекты, полученные с использованием пленочных технологий. Однако в настоящей работе рассматриваются только объемные образцы, приготовленные спеканием высокодисперсных порошков.

Интенсивные исследования привели к значительным успехам в развитии методов синтеза нанокристаллических порошков алмаза [1—3]. Однако работы по консолидации таких порошков выявили серьезные трудности на пути получения высокопрочных поликристаллов с сохранением нанокристаллической зеренной структуры. Высокая удельная поверхность нанокристаллических порошков неизменно обусловлена высокой концентрацией адсорбированных газов, десорбция которых в процессе спекания не позволяет получать высокоплотные поликристаллы. Так, спеки, полученные из высокодисперсных порошков алмаза при давлениях до 8 ГПа и температурах до 1700 °С (в условиях, при которых не отмечается заметного роста зерна), имеют, как правило, плотность, не превышающую 3 г/см<sup>3</sup>, и невысокую твердость (порядка 30 ГПа). Подобное поведение при спекании наблюдается как для однофазных нанопорошков алмаза, так и для порошков, представляющих смесь алмаза и лонсдейлита [4—6]. Среди работ по спеканию дисперсных порошков

© А. В. Курдюмов, В. Ф. Бритун, А. В. Бочко, А. И. Даниленко,  
В. Б. Зелявский, 2010

алмаза можно выделить исследования по консолидации ультрадисперсных алмазов (УДА), полученных методами детонационного синтеза [7, 8]. В этих работах было показано, что сохранение исходной нанокристалличности УДА возможно только при изготовлении компактов с весьма высокой пористостью и низкими прочностными свойствами. Так, в работе [7] установлено, что при спекании УДА в условиях статического сжатия (8 ГПа) не удается получить спеки плотностью более  $2,9 \text{ г/см}^3$ , причем повышение температуры спекания от 1500 до 2300 °С приводит к развитию превращения алмаза в графит и снижению плотности компакта. Трудности получения плотных поликристаллов алмаза с высокими механическими свойствами из порошков взрывного синтеза пока не удалось преодолеть ни путем спецобработок исходных порошков, ни за счет использования при спекании различных добавок [9].

В отдельную группу следует выделить работы, в которых получить СТУМ с нанокристаллической структурой пытаются не спеканием нанодисперсных порошков алмаза или лонсдейлита, а реализуя фазовое превращение фуллерена в алмаз. Таким образом (при давлении 20 ГПа и температуре 2000 °С) удалось получить плотные образцы алмаза с нанокристаллической структурой и твердостью по Виккерсу на уровне 100 ГПа [10]. Подобные работы, проведенные при более низких давлениях, показали, что наряду с алмазом из фуллерена можно получить аморфную фазу твердостью выше 60 ГПа [11]. Отметим, что значения твердости выше 60 ГПа были получены на образцах плотностью порядка  $3,0 \pm 0,1 \text{ г/см}^3$ , что заметно ниже плотности алмаза.

Своеобразное объединение методов спекания нанопорошка и фазового превращения представляет работа по получению СТУМ, проводимая в ИПМ НАНУ. В этой работе сверхтвердый материал был получен сжатием смеси аморфной углеродной фазы и нанодисперсного алмаза, образующихся при ударном сжатии сажи. В процессе квазистатического сжатия до давления 13 ГПа происходит спекание частиц исходного порошка, сопровождающееся фазовым превращением аморфного углерода в алмаз. Далее приведены результаты по консолидации такой смеси и данные о структуре и твердости полученных компактов.

### Экспериментальная часть

Порошки для спекания синтезированы из сажи методом высокотемпературного ударного сжатия (ВТУС), который подробно описан в работе [12]. Основные закономерности образования плотных фаз из сажи при ВТУС приведены в работе [13]. В настоящей работе для спекания использовали обогащенные продукты ударного сжатия, содержащие 80—90% (об.) аморфной фазы (АФ) и 20—10% (об.) алмаза. Для сравнения спекали также порошок с более высокой концентрацией алмаза — 60% (об.). Разные соотношения алмаз—аморфная фаза в смесях удалось получить в экспериментах по ударному сжатию подбором количества добавки к саже (влияющей на температурный режим сжатия) и с использованием разных взрывчатых веществ. При этом параметры сжатия, достигаемые в экспериментах, составляли: давление — 30—33 ГПа, температура — 2700—3200 °С.

Спекание порошков осуществляли в Институте физики высоких давлений (Россия) в камере высокого давления “Двойной тороид”, описанной в работе [14]. Порошки перед спеканием предварительно очищали термообработкой в потоке аргона при температуре 300—400 °С в течение 45 мин. Давление при спекании составляло 13 ГПа, температуру варьировали от 1200 до 1700 °С, время изотермической выдержки — от 15 до 60 с. Образцы получены в виде цилиндров диаметром около 4 мм и высотой 4—5 мм. Твердость по Виккерсу измеряли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 2 Н. Структуру спеков исследовали методами рентгеновской дифракции на дифрактометре HZG-4A и методами просвечивающей электронной микроскопии по тонким фольгам на микроскопе JEM-100CX. Определяли также плотности спеков методом гидростатического взвешивания. Данные по плотности, твердости и фазовому составу полученных образцов приведены в таблице.

Как показали исследования исходных порошков и компактных образцов, особенности формирования структуры в процессе получения поликристалла заключаются в следующем. На этапе ударно-волнового сжатия сажа превращается в смесь более плотных фаз: алмаза и аморфной фазы. Электронно-микроскопические изображения продуктов ударного сжатия после их обогащения (очистки от остаточной графитоподобной фазы) приведены на рис. 1, *а, б*. Видно, что продукты ударного сжатия состоят из рыхлых агломератов, в которых алмаз присутствует в нанокристаллическом состоянии. После спекания обогащенных порошков в условиях статического сжатия при температурах 1200—1300 °С в спеках встречаются два вида аморфных областей: беспористые области и области, содержащие нанопоры (рис. 2, *а*). Как показал рентгенофазовый анализ образцов, спекание при температуре 1200 °С не приводит к существенному изменению фазового состава, то есть аморфная фаза не испытывает превращений в другие фазы. При температуре спекания 1400 °С зафиксировано начало превращения аморфной фазы в алмаз, при 1500 °С такой переход еще более выражен, а при температуре 1700 °С наблюдался полный переход аморфной фазы в алмаз.

#### Характеристики спеков, полученных из смесей аморфной фазы и алмаза

Номер и состав* образца	$T$ , °С спекания	Время выдержки, с	$H$ (2 Н), ГПа	Плотность, г/см <sup>3</sup>
1	1200	60	45±5	2,8±0,1
2	1300	60	55±10	2,9±0,1
3	1400	60	62±8	3,0±0,2
4	1500	60	63±20	3,0±0,1
5	1700	15	37±5	2,9±0,1
6	1700	60	60±20	3,1±0,2
7	1700	60	78±18	3,2±0,2

\*Состав исходного порошка для образцов № 1—6: 90% (об.) АФ + 10% (об.) алмаза; для образца № 7 — 40% (об.) АФ и 60% (об.) алмаза.

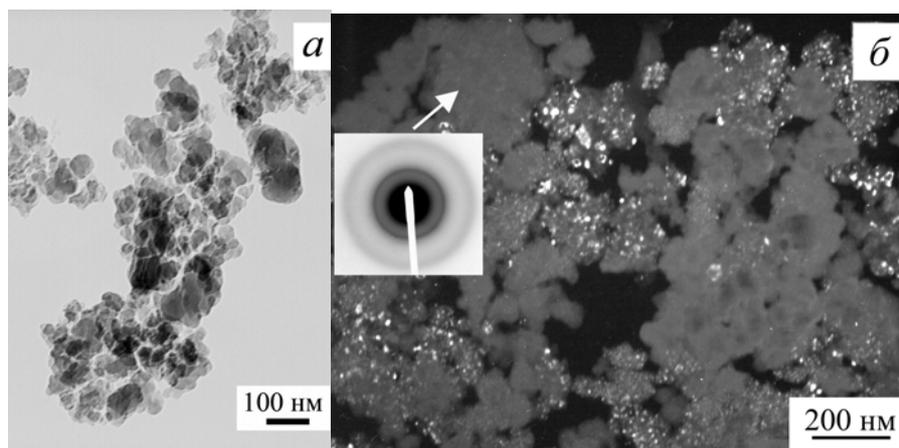


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения порошков, использованных для получения компактов: *a* — частицы аморфной фазы, полученные сжатием сажи в ударной волне; *б* — смесь аморфной фазы и взрывного алмаза (темнопольное изображение в рефлексе 111 алмаза). Микроэлектроннограмма соответствует аморфной фазе.

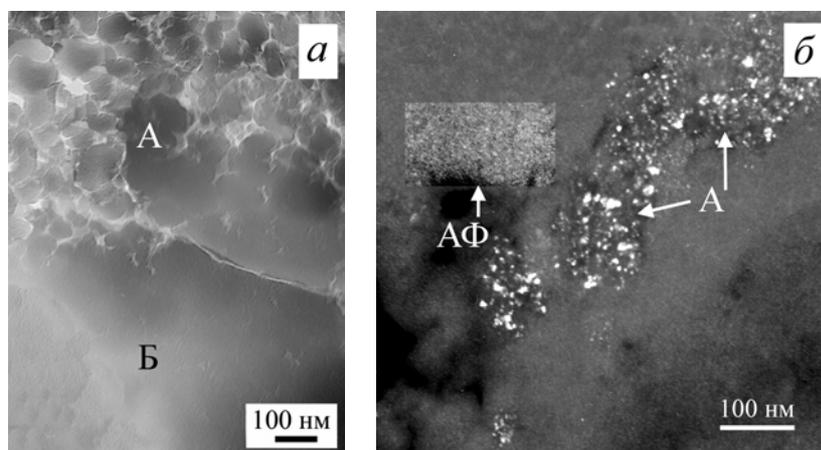
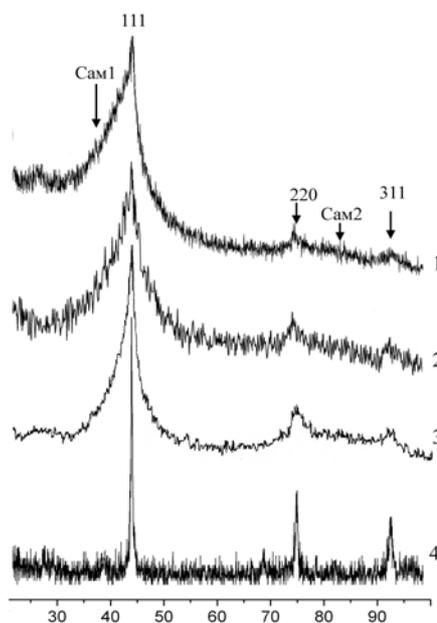


Рис. 2. Структура керамики, сформировавшаяся при температурах 1200—1500 °С: *a* — пористая (А) и беспористая (Б) области спека, полученного при 1200 °С; *б* — темнопольное изображение структуры спека, полученного при 1500 °С, А — скопления нанокристаллов алмаза, АФ — аморфная фаза. Стрелкой АФ указан участок, на котором усилен контраст и видны неоднородности аморфной фазы.

Рентгеновские дифрактограммы некоторых спеков, полученных при разных температурах, приведены на рис. 3. Отметим, что в некоторых образцах, спеченных при температурах выше 1500 °С, наблюдалось образование небольшого количества графита. Исследование структуры спеков методами оптической и электронной микроскопии позволяет считать, что графитоподобная фаза (ГФ) присутствует в спеках в двух структурно-морфологических формах. Первая форма — ГФ-1 представляет дисперсное сильно разупорядоченное состояние и находится в нанопорах аморфной фазы или наноалмаза. Вторая форма — ГФ-2 представляет более упорядоченную структуру и наблюдается в виде включений микронных размеров. На шлифах ГФ-2 присутствует в виде серых точек.

Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы спеков, полученных при разных температурах (°C): 1 — исходный порошок; 2 — 1200; 3 — 1500; 4 — 1700. Стрелками Сам1 и Сам2 указано положение двух гало, соответствующих аморфной фазе.



Значения твердости спеков, приведенные в таблице, соответствуют данным, полученным на областях, свободных от ГФ-2.

По данным ПЭМ, в образцах, спеченных при 1500 °C, в аморфных областях (на электронограммах этих областей наблюдаются гало) появляется контраст в виде ряби, наличие которого можно объяснить началом превращения АФ в алмаз

(участок с таким контрастом отмечен стрелкой на рис. 2, б). В спеках, полученных при 1700 °C, можно выделить две структурные формы алмаза: первая представлена областями, в которых средний размер зерна алмаза составляет ~10 нм, а вторая представлена скоплениями зерен размерами до 100 нм.

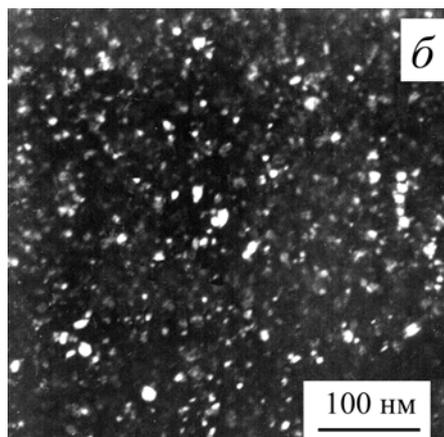
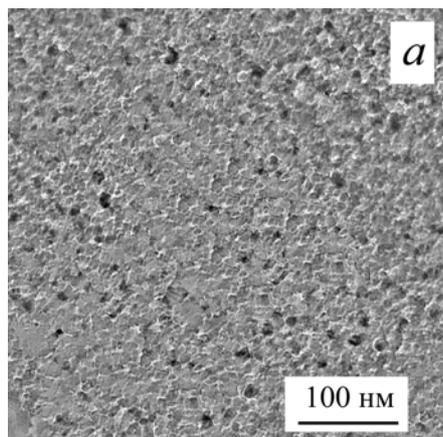
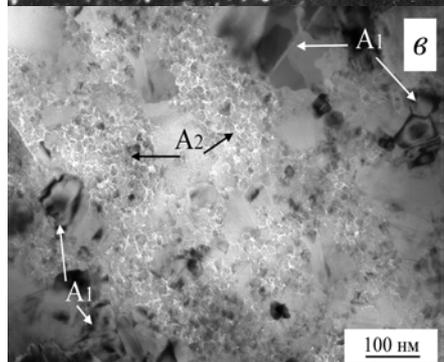


Рис. 4. Структура спеков, полученных при 1700 °C: светло- (а) и темнопольное (б) изображения нанокристаллического алмаза, образовавшегося из АФ в процессе спекания исходного порошка с 90% (об.) АФ; в — смесь двух морфологических форм алмаза в спеке, полученном из порошка с 40% (об.) АФ: А1 — зерна, сформированные из зерен алмаза взрывного синтеза, А2 — зерна алмаза, образовавшиеся из АФ.



Относительная объемная доля каждой структурной формы соответствует долям двух фаз исходного порошка, и это позволяет считать, что первая структурная форма представляет алмаз, образовавшийся из аморфной фазы, а вторая — структуру, которая сформировалась за счет роста алмазных зерен, присутствовавших в исходном порошке. Оба типа структуры показаны на рис. 4: на рис. 4, *а*, *б* — структура, образовавшаяся при 1700 °С из аморфной фазы (исходный порошок содержал 90% (об.) АФ), а на рис. 4, *б* — структура образца, сформированная при таких же режимах спекания, но из исходного порошка с 40% (об.) аморфной фазы.

### Обсуждение результатов и выводы

Результаты измерения микротвердости спеков приведены в таблице. Анализ этих данных показывает, что твердость спеков закономерно растет с увеличением температуры спекания и времени изотермической выдержки. Твердость спеков, полученных при 1200 °С, составляет  $45 \pm 5$  ГПа и поскольку в этом образце доля АФ составляла 90% (об.), то можно считать, что твердость аморфной фазы должна быть такого же порядка (отклонения в сторону снижения твердости в таких образцах, очевидно, обусловлены наличием нанопористости). Отметим, что образцы, полученные при температурах 1500—1700 °С, показали существенный разброс значений микротвердости. Такой разброс определяется несколькими факторами. Прежде всего, двумя морфологическими формами алмаза, описанными ранее. Кроме того, на разброс значений твердости влияют неоднородная пористость и неоднородное распределение по объему графитоподобной фазы. Нанопоры сосредоточены в областях алмаза, сформированного из АФ, а в областях, образовавшихся из взрывного алмаза, пористость практически отсутствует. Такое распределение пористости позволяет полагать, что максимальные значения твердости соответствуют беспористым областям, которые сформированы в процессе роста зерен алмаза, присутствовавшего в исходном порошке. Несмотря на нанопористость и наличие дисперсной графитоподобной фазы, образцы, полученные из смесей аморфной углеродной фазы и наноалмаза, показали значительно более высокую твердость, чем образцы, спеченные из других дисперсных порошков алмаза (например, УДА или алмазо-лонсдейлитных смесей) [8, 9]. Вместе с тем твердость наших образцов ниже, чем образцов, полученных из фуллерена в работе [11], при близких плотностях.

1. Курдюмов А. В., Островская Н. Ф., Пилянкевич А. Н. Реальная структура алмазов динамического синтеза // Порошковая металлургия. — 1988. — № 1. — С. 34—40.
2. Новиков Н. В., Богатырева Г. П., Волошин М. Н. и др. Наноструктурные алмазные поликристаллические порошки // Инструментальный світ. — 2002. — 13, № 1. — С. 13—15.
3. Дробышев В. Н., Ананьин А. В., Дремин А. Н. и др. Исследование процесса синтеза алмаза в детонационной волне // Физика импульсной обработки материалов. — Днепропетровск: изд-во АРТ-Пресс, 2003. — С. 45—70.
4. Бочечка А. А. Влияние десорбированных газов на спекание алмазных порошков под действием высокого давления // Сверхтвердые материалы. — 1998. — № 4. — С. 10—16.

5. Шульженко А. А., Бочечка А. А., Гаргин В. Г. и др. Влияние десорбции газов на структуру и свойства поликристаллов, спеченных из нанометрических алмазных порошков // Сверхтвердые материалы. — 1998. — № 4. — С. 46—52.
6. Бритун В. Ф., Курдюмов А. В. Структура поликристаллов, полученных спеканием алмазных порошков динамического синтеза // Там же. — 1998. — № 4. — С. 36—40.
7. Даниленко В. В., Петруша И. А., Олейник Г. С., Даниленко Н. В. Эволюция структуры компакта при спекании нанодисперсных алмазов в условиях высоких давлений // Там же. — С. 53—61.
8. Шульженко А. А., Бочечка А. А., Гаргин В. Г. Спекание наноструктурных алмазных материалов // Сверхтвердые материалы. Получение и применение. — К.: Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2003. — Т. I. — С. 276—297.
9. Витязь П. А., Сеньюк В. Т. Компактирование наноалмазов детонационного синтеза и свойства композиционных и поликристаллических материалов на их основе // Физика тв. тела. — 2004. — 46, № 4. — С. 743—745.
10. Dubrovinskaya N., Dubrovinsky L., Langenhorst F. et al. Nanocrystalline diamond synthesized from C60 // Diamond and Related Materials. — 2005. — 14. — P. 16—22.
11. Бражкин В. В., Ляпин А. Г., Волошин Р. Н. и др. Механизм формирования алмазного нанокompозита в процессе превращений фуллерита C60 при высоком давлении // Письма в ЖЭТФ. — 1999. — 69, № 11. — С. 822—827.
12. Курдюмов А. В., Бритун В. Ф., Боримчук Н. И., Ярош В. В. Мартенситные и диффузионные превращения в углероде и нитриде бора при ударном сжатии. — К.: изд-во Куприянова, 2005. — С. 192.
13. Курдюмов А. В., Бритун В. Ф., Ярош В. В. и др. Фазовые превращения сажи при высокотемпературном ударном сжатии // Сверхтвердые материалы. — 2009. — № 5. — С. 36—43.
14. Burkhanov G. S., Kirillova V. M., Kuzin N. N., Bochko A. V. Compacting and sintering of carbon and boron nitride dispersive phases using HPA “The double toroid-15” // Rare Metals. — 2009. — 28, sp. Issue. — P. 846—848.

### **Структура і твердість вуглецевої кераміки на основі аморфної фази ударно-хвильового синтезу**

О. В. Курдюмов, В. Ф. Бритун, А. В. Бочко, А. И. Даниленко, В. Б. Зелявський

*Зразки надтвердої вуглецевої кераміки отримано спіканням в умовах високого статичного тиску порошків ударно-хвильового синтезу. Методами електронної мікроскопії і рентгенівської дифрактометрії вивчено структуру вуглецевої кераміки, прослідковано зміни структури, фазового складу і мікротвердості зразків залежно від температури спікання.*

**Ключові слова:** надтверді матеріали, алмаз, аморфна фаза, структура, твердість.

### **Structure and hardness of carbon ceramics on the basis of amorphous phase obtained by shock wave synthesis**

A. V. Kurdyumov, V. F. Britun, A. V. Bochko, A. I. Danilenko, V. B. Zelyavskiy

*The samples of superhard carbon ceramics were obtained by sintering in the conditions of high static pressures of powders synthesized in shock wave. The methods of transmission electron microscopy and x-ray diffractometry are used for study of the structure of carbon ceramics. The dependences of structure, phase composition and microhardness of ceramic on the temperature of sintering were investigated.*

**Keywords:** superhard materials, diamond, amorphous phase, structure, hardness.