

PACS numbers: 62.20.Qp, 62.23.Pq, 81.05.uj, 81.07.Wx, 81.20.Ka, 81.40.Np, 82.33.Vx

Температурная зависимость микротвёрдости композитов на основе алмазного нанопорошка детонационного синтеза

А. А. Бочечка, Л. И. Александрова, М. Г. Лошак, В. С. Гаврилова,
С. Н. Назарчук

*Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
ул. Автозаводская, 2,
04074 Киев, Украина*

Рассмотрены результаты изучения твёрдости, трещиностойкости и температурной зависимости микротвёрдости композитов на основе нанопорошков алмаза детонационного синтеза (УДА) и карбидов тугоплавких металлов в сравнении с поликристаллами на основе алмазного порошка статического синтеза. Показано, что композит УДА–WC имеет наиболее высокий из рассмотренных материалов уровень физико-механических характеристик.

Розглянуто результати вивчення твердості, тріщиностійкості і температурної залежності микротвердості композитів на основі нанопорошків діаманту детонаційної синтези (УДА) і карбідів тугоплавких металів у порівнянні з полікристаллами на основі діамантового порошку статичної синтези. Показано, що композит УДА–WC має найбільш високий з розглянутих матеріалів рівень фізико-механічних характеристик.

Results of the study of hardness, crack resistance, and temperature dependence of microhardness of composites based on diamond nanopowders fabricated under the detonation synthesis (UDD) and carbides of refractory metals in comparison with those of polycrystals synthesized from diamond nanopowder by means of the static synthesis are considered. As shown, the UDD–WC composite has the highest level of physical-mechanical properties.

Ключевые слова: алмазные нанокompозиты, твёрдость, высокая температура, деформация, индентор.

(Получено 18 октября 2010 г.)

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

В настоящей работе приведены результаты изучения температурной зависимости твердости композитов на основе алмазного нанопорошка УДА и карбидов переходных металлов, а также, для сравнения, поликристалла, спеченного из алмазного нанопорошка статического синтеза.

2. 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 — ультрадисперсный алмаз (УДА) [4], диапазон размеров частиц которого составляет 2–20 нм [5]. Для очистки от различного рода примесей выполнена химико-термическая обработка порошков.

Выполнение десорбции газов, физически адсорбированных поверхностью порошков АСМ5 0,1/0 и УДА, осуществлялось путем термообработки в вакууме при температуре 500°C 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 .

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

Герметизация рабочего объема АД осуществлялась механически.

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 г/см³.

Температурную зависимость микротвердости изготовленных композитов определяли с помощью установки ВИТ-2 [9]. В рабочей камере установки размещены нагревательное устройство с рубашкой охлаждения, узел перемещения образца с приводом и рычажное устройство с индентором, грузом, контактным устройством. Давление остаточных газов в вакуумной камере 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°C с точностью $\pm 0,5^\circ\text{C}$. Измерение температуры осуществляли с помощью вольфрам-рениевой термопары ВР-5/20. При фиксированной температуре индентором Виккерса при нагрузке 5 Н на образец наносили по три отпечатка. Размер диагонали отпечатков после извлечения образца из камеры измеряли с помощью оптического микроскопа «Неофот». Величину твердости вычисляли как отношение нагрузки к площади поверхности полученного пирамидального отпечатка. Доверительный интервал определения твердости при надежности 0,95 не превышал 6 ГПа.

Трещиностойкость определяли по Палмквисту при нагрузке 50 Н [10].

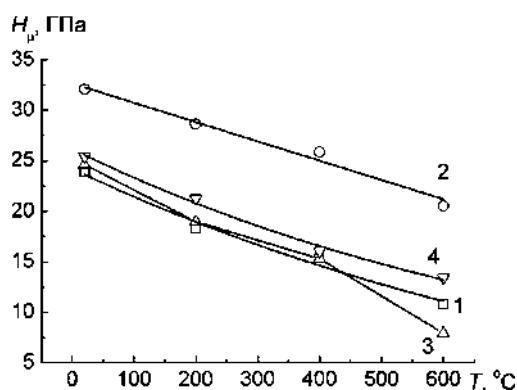
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В таблице 1 представлены условия получения поликристаллов и композитов на основе алмазных нанопорошков статического и детонационного синтеза: состав смеси для спекания, использование (+) 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 $H_{\text{н}}$ (нагрузка на индентор 5 Н), трещиностойкость K_{Ic} , определенные при комнатной температуре.

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. Несмотря на то, что по харак-

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

№ об.	Состав смеси		Вакуумная дегазация	Параметры спекания		HV_5 , ГПа	H_{11} , ГПа	K_{Ic} , 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	УДА	WC	+	1500	20	26,1	32,7	6,5
3	УДА	WC, Co	+	1500	20	18,6	24,6	не опр.
4	УДА	VC	+	1450	15	20,0	25,4	4,4

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

теру уплотнения композита добавка порошка карбида ванадия аналогична добавке карбида вольфрама [3], уровень достигнутых свойств композита УДА–VC несколько ниже чем УДА–WC. 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°C.

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 ра-

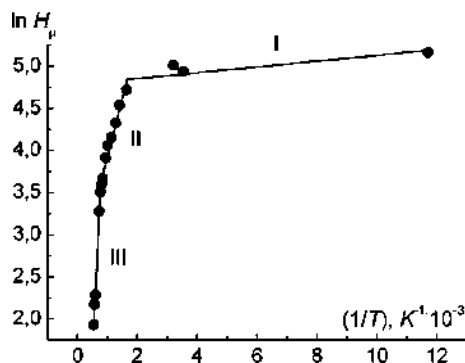


Рис. 2. Температурная зависимость микротвердости природного алмаза (грань (001)) в координатах $\ln H_\mu - 1/T$ (экспериментальные значения взяты из работы [14]).

боты [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 К (рис. 2), то можно утверждать, что эта зависимость характеризуется тремя участками, которые описываются экспоненциальной функцией

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

где H_0 — константа; R — универсальная газовая постоянная.

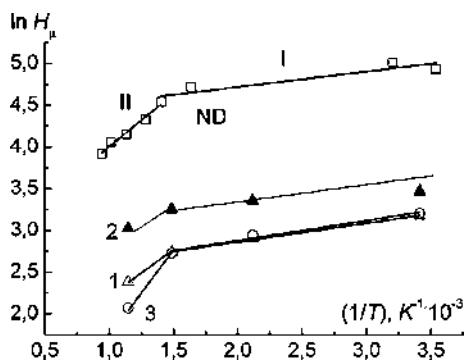
Отмеченные участки различаются энергией активации E_a (табл. 2), и, соответственно, ход кривой на каждом из них определяется различным механизмом течения алмаза под индентором. На участке III механизм течения алмаза под индентором достаточно изучен и в соответствии с работой [14] связан с дислокационным 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 температурную зависимость микротвердости поликристаллических материалов, показанную на рис. 1, в координатах $\ln H_\mu - 1/T$ (рис. 3), то можно заметить, что по наклону линий, т.е. по величине энергии активации, они близки к зависимости на участках I и II для природного алмаза.

Это означает, что температурнозависимые составляющие механизма течения под индентором в монокристалле алмаза и в поли-

ТАБЛИЦА 2. Энергия активации, характеризующая механизм течения алмаза под индентором (на основе зависимости, полученной в работе [14]).

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

**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).

кристаллических материалах на основе алмазных нанопорошков как детонационного, так и статического синтеза, по крайней мере, в интервале 290–610 К существенно не отличаются. Различия наблюдаются в абсолютных значениях микротвердости. Даже с увеличением температуры разница в значениях H_μ для исследованных образцов, за исключением образца 3, 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.

Резкое падение твердости для образца 3 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.

4. ВЫВОДЫ

1. Самый высокий уровень физико-механических свойств исследо-

ванных 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 290–610 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°C и выше приводит к необратимой деградации материала.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Шульженко, А. А. Бочечка, Л. А. Романко и др., *Сверхтв. материалы*, № 6: 50 (2000).
2. А. А. Бочечка, Л. А. Романко, В. С. Гаврилова, С. М. Коновал, С. Н. Назарчук, *Сверхтв. материалы*, № 1: 24 (2007).
3. А. А. Бочечка, Л. А. Романко, Д. Ю. Шаповалов, С. Н. Назарчук, *Породо-разрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения* (Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины: 2006), вып. 9, с. 190.
4. К. В. Волков, В. В. Даниленко, В. И. Елин, *Физика горения и взрыва*, № 3: 123 (1990).
5. В. В. Даниленко, И. А. Петруша, Г. С. Олейник, Н. В. Даниленко, *Сверхтв. материалы*, № 4: 53 (1998).
6. А. В. Ножкина, Н. А. Колчеганов, А. А. Карданов, П. Я. Детков, *Сверхтв. материалы*, № 1: 78 (2000).
7. А. А. Шульженко, В. Г. Гаргин, В. А. Шишкин, А. А. Бочечка, *Поликристаллические материалы на основе алмаза* (Киев: Наукова думка: 1989).
8. С. С. Кивилис, *Плотномер* (Москва: Энергия: 1980).
9. В. Н. Бакуль, В. В. Евдокименко, Л. И. Литвинова и др., *Синтетические алмазы*, вып. 1: 20 (1978).
10. С. Н. Дуб, В. И. Мальнев, *Методы исследования свойств сверхтвердых материалов* (Киев: ИСМ АН УССР: 1981), с. 21.
11. Г. П. Богатырева, М. Н. Волошин, *Сверхтв. материалы*, № 4: 82 (1998).
12. A. A. Shulzhenko, A. A. Bochechka, A. N. Sokolov, and V. G. Gargin, . *Proc. of the International Conference 'Deformation and Fracture in Structural PM Materials' (September 27–30, 2005, Stará Lesná, Slovak Republic)*, p. 124.
13. P. Humble and R. Hannink, *Nature*, **273**, No. 5657: 37 (1978).
14. В. А. Борисенко, О. Н. Григорьев, Ю. В. Мильман и др., *Синтетические алмазы*, вып. 6: 12 (1973).