

Значения этих линий отмечены в таблице жирным шрифтом и выделены курсивом;

— на рентгенограммах имеются линии, относящиеся к соединениям неизвестного состава и структуры. Значком + отмечены отражения, которые совпадают с отражениями, зарегистрированными нами в предыдущей работе [4] и также отнесенными к неизвестной фазе;

— в спектре пластин обнаружены очень слабые линии, которые можно отнести к  $\alpha$ - $C_3N_4$ . Интенсивность спектра исключительно слаба вследствие малого количества вещества на пластинах;

— наиболее интенсивные отражения, указывающие на присутствие кремния, обнаружены в порошке, полученном при растирании пластин.

Используя значения параметров кристаллической решетки  $a$  и  $c$ , опубликованные в [3], нами было показано, что ряд дополнительных полученных в настоящей работе отражений, по сравнению с опубликованными в [4], также относятся к  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазам  $C_3N_4$ . Эти отражения отмечены в таблице звездочкой. Для наглядности в таблице представлены результаты теоретических расчетов отражений для  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз  $C_3N_4$ , взятые из работы [5]. Отражений, соответствующих кубической, псевдокубической или графитоподобной фазам кристаллического  $C_3N_4$ , на наших рентгенограммах не обнаружено.

Из анализа полученных данных можно сделать вывод, что в вышеуказанных термобарических условиях

аморфный нитрид углерода, полученный в результате реакции термораспада роданида цинка, кристаллизуется в виде  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз, а также фаз неизвестного состава и строения. Использование в качестве исходного материала аморфного нитрида углерода, синтезированного из различных начальных веществ, приводит к образованию продукта с примерно равным содержанием  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз  $C_3N_4$ . Следует отметить, что содержание образовавшихся в результате термобарического синтеза кристаллических фаз весьма мало, что препятствует их выделению и проведению более детальных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 01-03-3284).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Liu A.Y., Cohen M.L. Science, 1989, v. 245, p. 841—843.
2. Корсунский В.Л., Пепекин В.И. Успехи химии, 1997, т. 66, № 11, с. 1003—1014.
3. Chen-Bao Cao e. a. Diamond and Relat. Mater., 2003, v. 12, p. 1070—1078.
4. Бурдина К.П. и др. Изв. АН. Сер. хим., 2002, № 9, с. 1501—1509.
5. Matsumoto S., Xie E.-Q., Izumi F. Diamond and Relat. Mater., 2000, v. 9, p. 94—101.
6. Картоотека ASTM.

УДК 546.26-162:539.53

## Сверхтвердый наноалмазный композит инструментального назначения

А. Н. Соколов, А. А. Шульженко, В. Г. Гаргин

*АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ СОКОЛОВ — кандидат технических наук, старший научный сотрудник отдела технологии синтеза и спекания сверхтвердых материалов Института сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины (ИСМ НАН Украины). Область научных интересов — получение сверхтвердых материалов при высоких статических давлениях.*

*АЛЕКСАНДР АЛЕКСАНДРОВИЧ ШУЛЬЖЕНКО — член-корреспондент НАН Украины, доктор технических наук, профессор, заведующий отделом технологии синтеза и спекания сверхтвердых материалов ИСМ НАН Украины. Область научных интересов: получение сверхтвердых материалов, физика высоких давлений.*

*ВЛАДИСЛАВ ГЕРАСИМОВИЧ ГАРГИН — кандидат технических наук, старший научный сотрудник отдела технологии синтеза и спекания сверхтвердых материалов ИСМ НАН Украины. Область научных интересов: спекание сверхтвердых материалов при высоких статических давлениях.*

04074 Киев-74, ул. Автозаводская, д. 2, ИСМ, Украина, тел. (+380-44)4303506, факс (+380-44)4303506, E-mail kybor@ism.kiev.ua

Получение поликристаллов и композитов на основе алмазных порошков с твердостью по Виккерсу HV выше 50 ГПа имеет большое практическое значение. Указанные материалы применяются для механической обработки точением цветных металлов и их сплавов.

Известно, что высокий уровень физико-механических свойств алмазных порошков определяется высокодисперсной структурой зерен поликристалла, что, в частности, непосредственно вытекает из экспериментально установленной зависимости Холла—

Петча (1) твердости и предела текучести от размера зерна [1].

$$HV(\sigma_T) = H_0(\sigma_0) + k_y L^{-1/2} \quad (1)$$

где HV — твердость,  $\sigma_T$  — предел текучести,  $H_0$  — твердость тела зерна,  $\sigma_0$  — внутреннее напряжение, препятствующее распространению пластического сдвига в теле зерна,  $k_y$  — коэффициент пропорциональности,  $L$  — средний размер зерна.

Отсюда следует, что для получения качественного 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 стойкости к растрескиванию.

При разработке технологий получения новых сверхтвердых материалов с использованием компонентов нанометрического диапазона важной проблемой является сохранение нанодисперсного состояния материала в процессе спекания. Кроме того, необходимо помнить о высокой структурной чувствительности механических свойств, что особенно остро проявляется при использовании наноматериалов. Как известно [1], 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, присущих самим наноматериалам и привнесенным в процессе весьма сложной технологии их получения.

#### Спекание нанопорошков алмаза

В работах [2–4] показано, что различные виды воздействия на исходные нанопорошки алмазов и подготовленную шихту: химическое модифицирование поверхности частиц в сочетании с вакуумной очисткой и дегазацией, предварительная механическая активация, например, методом холодного изостатического прессования, а также использование активирующих процесс спекания добавок — позволяет улучшить физико-механические свойства спеченных материалов.

Наиболее эффективным подходом к улучшению физико-механических свойств поликристаллов алмаза на основе нанопорошков является поиск оптимального режима спекания шихты, содержащей активирующие добавки, выполняющие роль как растворителей углерода (Co, Ni, Fe, их сплавы и др.) так и ингибиторов роста зерен. При этом шихта должна пройти предварительный этап механической активации.

Целью данной работы было исследование влияния условий спекания на формирование структуры и свойства наноалмазных композитов.

В качестве исходного материала использовали смеси нанопорошков алмаза статического синтеза 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 [5]. В качестве активирующих процесс спекания добавок были выбраны растворители углерода на основе кобальта, которые в исходной шихте составляли 5–15% (масс.).

Подготовленную смесь активировали методом многократного изостатического прессования при давлениях от 1,1 до 5,0 ГПа. Спекание проводили в аппарате высокого давления (АВД) типа «тороид» с диаметром центрального углубления 13 мм, рассчитанном на проведение процессов при давлениях до 8,0 ГПа. Спекание шихты проводили при давлении 8,0 ГПа, тем-

пературе 2000 К, продолжительность спекания составляла 20–30 с.

#### Структура алмазных композитов

Рассмотрим некоторые особенности структуры полученных композитов. В образцах, полученных при спекании шихты, содержащей 15% (масс.) CoO, даже в микрообъемах не выявляется неалмазный углерод. На микроэлектроннограммах от различных участков образцов видны единичные точечные отражения, которые могут быть отнесены к кобальту и(или) его соединениям (рис. 1).

Зеренная микроструктура образцов однородна по всему объему. Основной составляющей микроструктуры являются зерна размерами 70–100 нм. На рис. 2 представлены типичные электронно-микроскопические изображения зеренной структуры образцов. Нанодисперсные зерна имеют в основном форму многогранников с сильно сглаженными вершинами. На светлопольных электронно-микроскопических изображениях между зернами всех размеров выявляются как тонкие линейные границы, так и широкие изгибные контуры (см. рис. 2, а). На темнопольных изображениях границы между сростками зерен видны часто в виде тонких линий. В объеме зерен всех размеров выявляются также изгибные контуры, что указывает на высокий уровень напряжений в них.

Установленные особенности структуры исследованных образцов позволяют заключить, что в условиях спекания нанодисперсного порошка алмаза происходят процессы структурных превращений как на границах, так и в объеме частиц. Поскольку между зернами имеются сплошные границы, то это является свидетельством того, что при спекании проходят процессы диффузионного массопереноса. Так как диффузионная подвижность алмазного углерода низка в исследованных термодинамических условиях спекания (8 ГПа, 2000 К), то можно предположить, что диффузионный массоперенос алмаза обусловлен главным образом присутствием жидкой фазы.

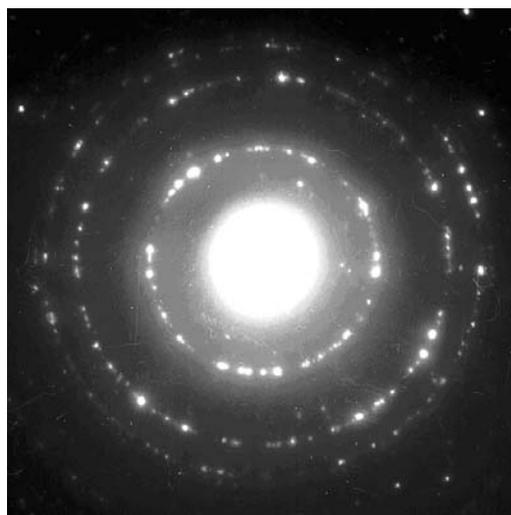


Рис. 1. Типичная микроэлектроннограмма образцов, спеченных из шихты с 15% (масс.) CoO.

Область площадью ~0,5 мкм<sup>2</sup>

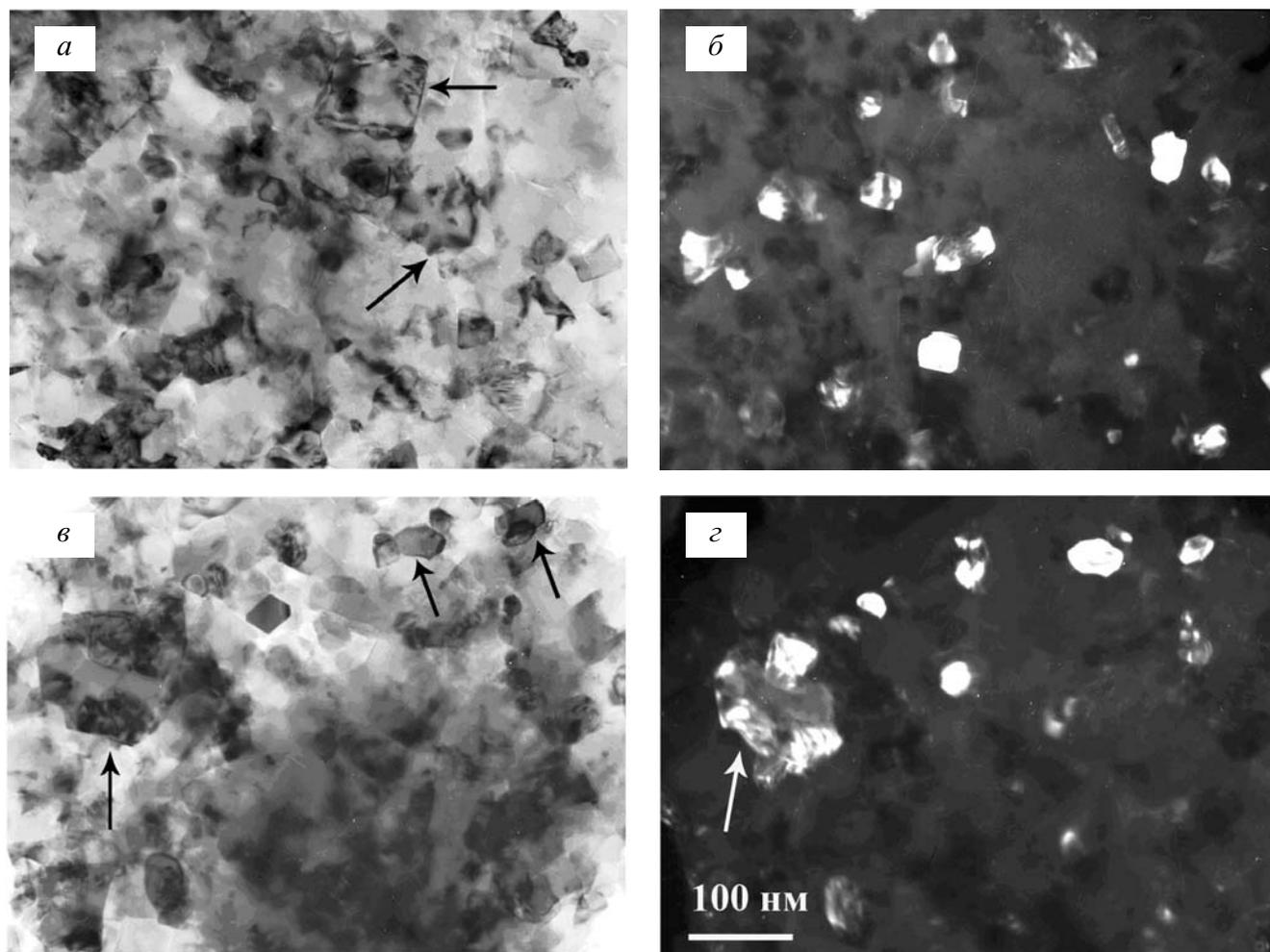


Рис. 2. Электронно-микроскопические светлопольные (а, в) и темнопольные (б, г) изображения зерновой структуры образца в фрагменте кольца 111<sub>а</sub>.

Содержание CoO в шихте — 15% (масс.). Стрелкой отмечены зерна, окаймленные границами в виде участков широких изгибных контуров и тонких линейных (а) и сростки зерен алмаза (в, г)

Таблица

Физико-механические свойства сверхтвердых поликристаллов и композита

Материал	Условия получения	Твердость HV (ГПа), при нагрузке на индентор (н)			Нанотвердость HF, ГПа	Трещиностойкость, МПа • м <sup>-1/2</sup>
		5	10	50		
Алмазный композит	8 ГПа 2000 К	64,8	47,0	43,6	71,3	14,5
Алмазный поликристалл	8 ГПа 2000 К	46,2	35,4			6,8

Рентгеноструктурный анализ образцов, спеченных в условиях высоких давлений и температур в системе C<sub>алм</sub> + CoO, показывает полное отсутствие чистого кобальта, который мог бы выступать в качестве жидкой фазы.

В результате исследований установлено, что большая часть композитной добавки (CoO) после спекания остается без изменений, а примерно 1/4 ее часть при

взаимодействии с углеродом образует карбонат кобальта (CoCO<sub>3</sub>), который в условиях высоких давлений и температур растворяет углерод и, вероятно, является источником жидкой фазы в системе C<sub>алм</sub> + CoO.

В таблице приведены физико-механические свойства полученных поликристаллов.

### Выводы

Сочетание предварительной механической активации исходной шихты с введением в нее активирующих добавок позволяет существенно улучшить физико-механические характеристики. Твердость алмазного нанокompозита, спеченного в условиях высоких давления и температуры, выросла в 1,7 раза, а трещиностойкость почти в 2 раза. Этот результат достигнут, прежде всего, за счет однородности микроструктуры спеченного композита и подавления процесса формирования микротрещин благодаря введению активирующих добавок.

Разработанная технология позволяет спекать композиты нанопорошков алмаза, которые могут успешно конкурировать с однокристалльным алмазным инструментом из природных алмазов. Они могут применяться для изготовления режущего, деформирующего или мерительного инструмента многократного использования. Благодаря высоким значениям трещиностойкости композиты пригодны и для бурового инструмента, в том числе ударно-вращательного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Украинского научно-технологического центра (проект № 1745).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Физика металлов и металлосведение, 1999, № 1, с. 50—73.
2. Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Т. 1: Синтез алмаза и подобных материалов. Отв. ред. А.А. Шульженко. Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН», 2003, 320 с.
3. Шульженко А.А., Соколов А.Н., Гаргин В.Г. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника, технология его изготовления и применения, 2004, вып. 7, с. 101—106.
4. Сенють В.Т., Мосунов Е.И. Физика твердого тела, 2004, т. 46, № 4, с. 746—748.
5. Порошки алмазні синтетичні. Загальні технічні умови. ДСТУ 3292-95, Київ: Держстандарт України, 1995, 71 с.