

УДК 621.921.34-492.2:539.89:621.762.5

О. О. Бочечка, д-р техн. наук

Институт надтвердых материалов им. В.М. Бакуля НАН Украины, м. Київ

МЕХАНІЗМ УЩІЛЬНЕННЯ АЛМАЗНОГО НАНОПОРОШКУ ДЕТОНАЦІЙНОГО СИНТЕЗУ ПРИ ЙОГО СПІКАННІ ЗА ВИСОКОГО ТИСКУ

Наведено результати аналізу умов формування полікристалів з алмазних нанопорошків детонаційного синтезу під дією високого тиску та високої температури. Показано, що основною перешкодою для подальшого підвищення густини полікристалів, спечених з алмазних нанопорошків детонаційного синтезу при здійсненні заходів, що виключають їх графітизацію, є структура пор між монокристалами, сформованими з агломератів вихідних алмазних наночастинок, що призводить до протидії капілярних сил силам, що виникають через дію зовнішнього тиску.

Ключові слова: алмазні нанопорошки, високий тиск, спікання, механізм ущільнення.

Вступ

Як відомо, спіканню алмазних наночастинок детонаційного синтезу перешкоджають їх графітизація, що виникає через хімічну взаємодію алмазу з киснем і оксигенвмісними групами на поверхні алмазних частинок [1], і протитиск десорбованих газів у порах полікристалу, який спікається, що знижує ефективність зовнішньої дії на систему [2]. Проте максимальна густина полікристалів, спечених при здійсненні дегазації і модифікації поверхні частинок вихідного алмазного нанопорошку, не перевищує 88% густини алмазних наночастинок [1; 3], тоді як густина полікристалів з алмазних мікропорошків статичного синтезу досягає 97% густини монокристалів алмазу [4].

У цій роботі наведено результати аналізу механізму ущільнення під дією високого тиску та високої температури алмазних порошків статичного синтезу мікронного та субмікронного діапазонів, розглянуто особливості формування структури пор при спіканні зазначених порошків та визначальну роль вказаного чинника при спіканні нанопорошків алмазу детонаційного синтезу.

Теоретичний опис ущільнення алмазного порошку під дією високого тиску і високої температури

В роботі [5] показано, що основою опису кінетики ущільнення алмазного порошку під дією високого тиску і високої температури може служити найпростіша модель в'язкопластичного середовища, запропонована ще в [6], якщо провести більш строгі математичні рішення задачі про течіння в'язкопластичного сферичного шару під дією зовнішнього тиску σ і тиску Лапласа. Кінетика ущільнення описується рівнянням [5]

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{3}{4} \frac{\theta}{\eta} \left(\frac{2\gamma}{a} + \sigma + \frac{2}{\sqrt{3}} \tau_T \ln \theta \right), \quad (1)$$

де θ – пористість, t – тривалість спікання, γ – поверхнева енергія, a – радіус пори, τ_T – межа плинності алмазу при зсуві. Вираз $\frac{2\gamma}{a}$ – це тиск Лапласа p_L (капілярний тиск) на поверхні пори.

Ущільнення відбувається лише в разі виконання нерівності

$$\frac{2\gamma}{a} + \sigma > -\frac{2}{\sqrt{3}} \tau_T \ln \theta$$

Радіус пори a визначається пористістю θ , початковими радіусом a_0 і пористістю θ_0 :

$$a = a_0 \left[\frac{(1-\theta_0)\theta}{(1-\theta)\theta_0} \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (2)$$

Зв'язок між зовнішнім тиском для моделі пористого середовища і

тиском p в апараті високого тиску (АВТ) в [5] задається співвідношенням $\sigma = \frac{p}{1-\theta}$. З урахуванням цього співвідношення рівняння (1) набуває вигляду

$$\frac{d\theta}{dt} = -\frac{3}{4} \frac{\theta}{\eta} \left(\frac{2\gamma}{a} + \frac{p}{1-\theta} + \frac{2}{\sqrt{3}} \tau_T \ln \theta \right) \quad (3)$$

Мінімальні (граничні) значення пористості θ_l досягаються тоді, коли $\frac{d\theta}{dt} = 0$. У цьому разі з рівняння (3) випливає

$$\frac{2\gamma}{a} + \frac{p}{1-\theta} = -\frac{2}{\sqrt{3}} \tau_T \ln \theta \quad (4)$$

З урахуванням співвідношення (2) рівняння (4) набуває вигляду

$$\frac{2\gamma}{a_0} \left[\frac{(1-\theta_0)\theta}{(1-\theta)\theta_0} \right]^{\frac{1}{3}} + \frac{p}{1-\theta} = -\frac{2}{\sqrt{3}} \tau_T \ln \theta, \quad (5)$$

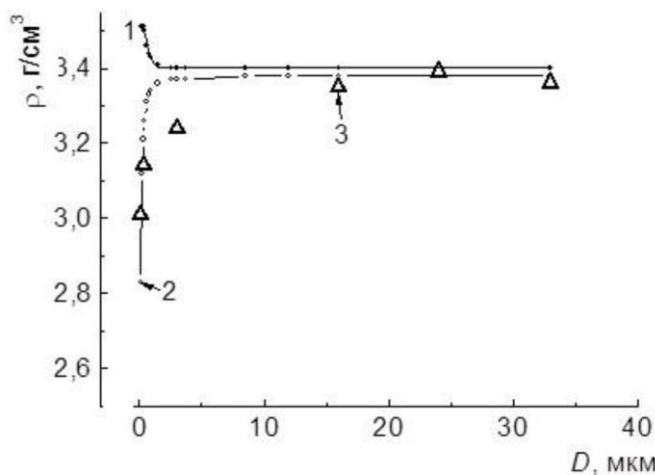


Рис. 1. Залежності граничної густини полікристалів, спечених при початковому тиску 8 ГПа і температурі 1550 °С, від середнього розміру частинок вихідного алмазного порошку [4]: 1 – розраховано за рівнянням (5), 2 – розрахованої за рівнянням (6), 3 – експериментальне визначення.

θ_l є коренем рівняння (5).

В реальності результати спікання прямо протилежні передбаченим теорією, причому густина полікристалів різко знижується саме там, де вона повинна бути практично стовідсотковою [4]. Слід зауважити, що спрямованість капілярних сил залежить від виду кривизни поверхні пор. Як показали результати моделювання форми пор, утворених алмазними частинками [7], при спіканні алмазних порошоків капілярні сили спрямовані проти зовнішніх сил. Для врахування цього факту в рівняннях (1) – (5) необхідно змінити знак біля доданка, що визначає тиск Лапласа. Після перетворення рівняння (5) набуває вигляду

$$\frac{p}{1-\theta} - \frac{2\gamma}{a_0} \left[\frac{(1-\theta_0)\theta}{(1-\theta)\theta_0} \right]^{\frac{1}{3}} = -\frac{2}{\sqrt{3}} \tau_T \ln \theta \quad (6)$$

коренем якого є гранично досяжна пористість θ_l .

Результати розрахунку густини полікристалів $\rho = (1-\theta_l)\rho_m$, де ρ_m – густина монокристала, за значеннями θ_l , отриманими з рівнянь (5) і (6), показано на рис. 1.

Як впливає з даних рис. 1, експериментальні значення густини алмазних полікристалів, спечених за температури 1550 °С з алмазних порошків статичного синтезу різної дисперсності, у межах похибки вимірювань добре описуються рівнянням (6). Таким чином, при спіканні в АВТ алмазних нанопорошків статичного синтезу з частинками розміром близько 100 нм має місце протидія капілярних сил зовнішньому тиску.

Особливості ущільнення нанопорошків алмазу детонаційного синтезу

Як зазначалось, максимальна густина полікристалів, спечених після дегазації і модифікації поверхні частинок вихідного алмазного нанопорошку детонаційного синтезу, не перевищує 88% густини алмазних наночастинок.

Для алмазних порошків статичного синтезу з розміром частинок 100–300 нм причиною цього є протидія капілярних сил ущільненню алмазних частинок за рахунок зовнішнього впливу. Якщо припустити, що між алмазними наночастинками розміром 2–20 нм пори утворюються так само, як для мікронних частинок, тобто їх діаметр становить приблизно одну десятку частку діаметра частинки, у такому разі тиск Лапласа на викривлених алмазних поверхнях радіуса 0,1–1 нм становить 14,0–140 ГПа. Це значно перевищує тиск, що досягається у промислових АВТ, які застосовують для синтезу монокристалів алмазу і спікання алмазних порошків. У разі протидії капілярних сил зовнішньому впливу ущільнення не повинно відбуватись.

Спрямованість капілярних сил залежить від форми пор. Якщо остання така, що капілярні сили спрямовано всередину пори, за такого тиску на викривлених ділянках повинна здійснюватися консолідація алмазних наночастинок. Як було показано в роботі [8], вихідний нанопорошок алмазу складається з клаптеподібних пухких утворень частинок. Розмір основної частки частинок становить 3-5 нм, є також більші частинки розміром 15-20 нм. У свою чергу, частинки складаються з розорієнтованих фрагментів (субзерен) розміром 2–3 нм. Спікання зазначеного порошку при тиску 8 ГПа і температурі 1500 °С приводить до формування безпористих агрегатів частинок розміром 10–15 нм, потім відбувається збірна рекристалізація в агрегатах, що спричиняє утворення монокристалічних зерен розміром 10–50 нм; наступний етап – збірна рекристалізація в системі монокристалічних зерен, у результаті чого вони укрупнюються до 50–150 нм. У цьому разі середній діаметр частинок становить 100 нм, отже, середній діаметр пор $d_0 = 10$ нм, радіус $a_0 = 5$ нм. Відповідно до [9] середнє значення поверхневої енергії для алмазу $\gamma = 7,0$ Дж/м², тому тиск Лапласа $\frac{2\gamma}{a_0} = 2,8$ ГПа.

Припустимо, консолідація за рахунок капілярних сил припиняється тоді, коли формується форма пор, за якої капілярні сили протидіють зовнішнім силам, які діють на систему, і справджується рівність

$$\sigma - \frac{2\gamma}{a_0} = -\frac{2}{\sqrt{3}} \tau_T \ln \theta_0 \quad (7)$$

де θ_0 – пористість сформованої системи.

Для того щоб алмазні частинки не перетворювались в графітові, термобаричні параметри повинні відповідати області термодинамічної стабільності алмазу. За температури

1550 °С необхідний для цього мінімальний тиск відповідно до лінії фазової рівноваги алмаз – графіт [9] $\sigma = 5,592$ ГПа. З рівняння (7) випливає, що за такого тиску $\theta_0 = 0,289$. Для моделювання ущільнення цієї системи при її спіканні в АВТ за початкового тиску 8 ГПа і температури 1550 °С слід врахувати також вплив протитиску газу p_r , що міститься в порах. У цьому разі рівняння (6) набере вигляду

$$\frac{p}{1-\theta} - \frac{2\gamma}{a_0} \left[\frac{(1-\theta_0)\theta}{(1-\theta)\theta_0} \right]^{-\frac{1}{3}} - p_r = -\frac{2}{\sqrt{3}} \tau_f \ln \theta \quad (8)$$

Значення p_r знаходимо з емпіричного рівняння стану порохових газів при високому тиску [10]:

$$\frac{p_r V_M}{RT} = 1 + \frac{B(T)}{V_M} + \frac{0,625b_0^2}{V_M^2} + \frac{0,2869b_0^3}{V_M^3} + \frac{0,1928b_0^4}{V_M^4},$$

де V_M – приведений молярний об'єм газу; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура; $B(T)$ – другий віріальний коефіцієнт; b_0 - стала Ван дер Ваальса. Обчислене за потенціалом Леннарда–Джонса значення $b_0 = 55,11$ см³/моль, $B(T)$ неістотно змінюється в широкому інтервалі температур і дорівнює $0,527 b_0$ [10].

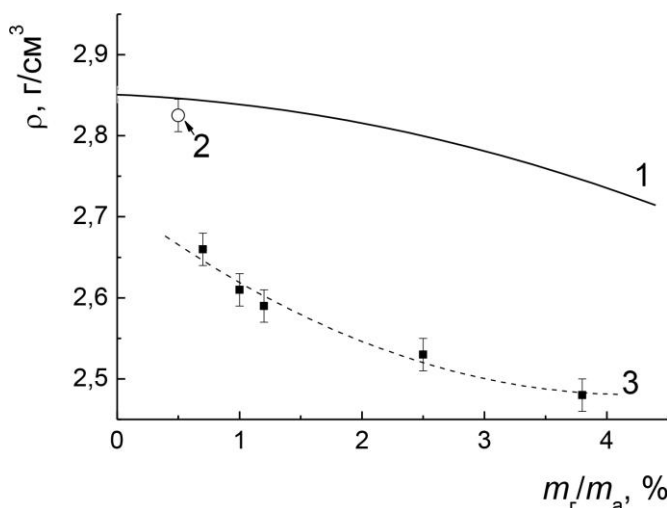


Рис. 2. Залежності густини полікристалів, спечених з алмазного нанопорошку детонаційного синтезу при $p = 8$ ГПа, $T = 1550$ °С, від обсягу повітря в порах: 1 – теоретичний розрахунок з рівняння (8); 2 – експериментальні значення [1] для нанопорошків із застосуванням модифікації поверхні наночастинок, термообробки у вакуумі, механічної герметизації робочого об'єму; 3 – без застосування зазначених операцій [1]

Якщо позначити масу алмазного порошку m_a , масу газу в порах m_r , молярну масу газу μ , то при пористості θ

$$V_M = \frac{m_a}{m_r} \frac{\mu \theta}{\rho_m (1 - \theta)},$$

де ρ_m – густина монокристалічних частинок.

У підсумку маємо всі необхідні дані для визначення гранично досяжної пористості θ_l залежно від обсягу повітря в порах при спіканні, тобто для розв'язання рівняння (8), коренем якого є θ_l . Таке розв'язання було проведено чисельним методом за допомогою програми Microsoft Excel 2010.

Залежності від обсягу повітря в порах густини спечених полікристалів, обчисленої за отриманими значеннями θ_l – $\rho = \rho_m(1 - \theta_l)$ – показано на рис. 2. Як випливає з даних рис. 2, результати розрахунку в межах похибки експерименту близькі до експериментальних для нанопорошку, на поверхні частинок якого відсутні оксигенвмісні функціональні групи. Це підтверджує зроблене припущення про

протидію капілярних сил зовнішньому впливу після формування монокристалічних зерен внаслідок рекристалізаційних процесів в агломератах, утворених наночастинами алмазу.

Звертає на себе увагу те, що протитиск, який виникає через наявність повітря в порах, за відсутності хімічної взаємодії кисню з алмазом несуттєво зменшує густину полікристалу

порівняно з графітизацією алмазних наночастинок внаслідок зазначеної взаємодії. При цьому протитиск p_r істотно нижчий від тиску Лапласа. Так, якщо $\frac{m_r}{m_a} = 4\%$, то $p_r = 1,18$ ГПа, тиск Лапласа становить 3,51 ГПа. Отже, основною перешкодою подальшого підвищення густини полікристалів, одержуваних з алмазних порошків детонаційного синтезу, що підготовлені до спікання шляхом модифікації поверхні алмазних частинок, дегазації термообробкою в вакуумі при герметизації робочого об'єму АВТ, є структура пор між монокристаллами, сформованими з агломератів вихідних алмазних наночастинок, що зумовлює протидію капілярних сил силам, що виникають через дію зовнішнього тиску.

Одним зі способів підвищення в розглянутих умовах густини, а відповідно й рівня фізико-механічних властивостей полікристалів є істотне підвищення робочого тиску в АВТ, що пов'язано із застосуванням АВТ іншого класу і спричиняє як збільшення собівартості продукту, так і зменшення його розмірів.

Без підвищення тиску в АВТ безальтернативним способом поліпшення фізико-механічних властивостей полікристалічних матеріалів, що спікаються з алмазних нанопорошків детонаційного синтезу, є пошук добавок, які сприяють формуванню необхідної структури композиту, а також термобаричних і технологічних умов її реалізації.

Висновки

Максимальна густина полікристалів, спечених за дегазації і модифікації поверхні частинок вихідного алмазного нанопорошку детонаційного синтезу, становить 88% густини алмазних наночастинок.

Основною перешкодою подальшого підвищення густини полікристалів, одержуваних з алмазних нанопорошків детонаційного синтезу, при здійсненні заходів, що виключають їх графітизацію, є структура пор між монокристаллами, сформованими з агломератів вихідних алмазних наночастинок, що спричиняє протидію капілярних сил силам, які виникають через дію зовнішнього тиску.

Для підвищення рівня фізико-механічних властивостей полікристалічних матеріалів, які спікаються при тиску 8 ГПа з алмазних нанопорошків як детонаційного, так і статичного, крім проведення заходів запобігання графітизації, необхідно здійснити пошук добавок, що сприяють формуванню необхідної структури композиту, а також термобаричних і технологічних умов її реалізації.

Приведены результаты анализа условий формирования поликристаллов из алмазных нанопорошков детонационного синтеза под воздействием высокого давления и высокой температуры. Показано, что основным препятствием для дальнейшего повышения плотности поликристаллов, спеченных из алмазных нанопорошков детонационного синтеза при осуществлении мероприятий, исключающих их графитизацию, является структура пор между монокристаллами, сформированными из агломератов выходных алмазных наночастиц, которая ведет к противодействию капиллярных сил силам, возникающим из-за действия внешнего давления.

Ключевые слова: алмазные нанопорошки, высокое давление, спекание, механизм уплотнения.

MECHANISM OF COMPACTING THE DIAMOND NANOPOWDER OF DETONATION SYNTHESIS AT ITS HIGH PRESSURE SINTERING

The results of the analysis of conditions for the formation of polycrystals from diamond nanopowders of detonation synthesis under the action of high pressure and high temperature are given. It is shown that the main obstacle to the further density increasing of polycrystals sintered from diamond nanopowders of detonation synthesis in the implementation of measures that exclude their graphitization, is the pore structure between single crystals formed from agglomerates of diamond nanoparticle output. The formed pore structure is the cause of the counteraction of capillary forces to forces arising from action of external pressure.

Key words: *diamond nanopowders, high pressure, sintering, compaction mechanism.*

Література

1. Шульженко А. А., Бочечка А. А., Романко Л. А. и др. Особенности спекания нанометричных алмазных порошков, термообработанных в вакууме // Сверхтвердые матер. - 2000. - № 6. - С. 50-56.
2. Бочечка А. А. Влияние давления десорбированных газов на уплотнение алмазных порошков при высоких давлениях и температурах // Сверхтвердые матер. – 1998. – № 4. – С. 10–16.
3. Бочечка А. А., Романко Л. А., Гаврилова В. С. О плотности частиц алмазного нанопорошка динамического синтеза // Сверхтвердые матер. – 2001. – № 5. – С 76–78.
4. Бочечка А.А., Романко Л.А., Гаврилова В.С. и др. Особенности спекания алмазных порошков различной дисперсности в условиях высокого давления // Сверхтвердые матер. - 2007. - № 1. - С.24-31.
5. Головчан В. Т. Анализ применимости простейшей модели вязкопластической среды для исследования кинетики уплотнения при спекании алмазных поликристаллов // Сверхтвердые матер. – 2000. – № 2. – С. 8–18.
6. Mackenzie J. K., Shuttleworth R. A phenomenological theory of sintering // Proc. Phys. Soc. – 1949. – V 62. – N 12B. – P. 833–852.
7. Bochechka A. A. Analysis of the motive forces of sintering micro- and nanosized diamond powders at high pressure // J. of Superhard Mater. – 2009. – N 5. – P. 12–21.
8. Даниленко В. В., Петруша И. А., Олейник Г. С., Даниленко Н. В. Эволюция структуры компакта при спекании нанодисперсных алмазов в условиях высоких давлений // Сверхтвердые матер. – 1998. – № 4. – С. 53–61.
9. Федосеев Д. В., Новиков Н. В., Вишневский А. С., Теремецкая И. Г. Алмаз: Справочник. – К: Наук. думка, 1981. – 78 с.
10. Ковальченко М. С., Джамаров С. С. Кинетика уплотнения порошка вюрцитного нитрида бора при горячем прессовании под высоким давлением // Порошковая металлургия. – 1984. – № 2. – С. 31–36.

Надійшла 15.05.17

УДК 621.921.34-492.2

Г. А. Петасюк, О. О. Бочечка, В. І. Лавріненко, доктори технічних наук, О. І. Чернієнко, Г. Д. Ільницька, кандидат технічних наук, В. П. Білоченко, А. В. Смирнова

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ЕЛЕМЕНТНОГО СКЛАДУ СИСТЕМ КРИСТАЛІЗАЦІЇ НА ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ, МОРФОМЕТРИЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ, ФОРМУ ПРОЕКЦІЇ ЗЕРЕН ТА ОДНОРІДНІСТЬ ШЛІФПОРОШКІВ СИНТЕТИЧНОГО АЛМАЗУ

Розглянуто системи кристалізації алмазу Fe–Si–C, Ni–Mn–C та Mg–Zn–B–C. Досліджено вплив елементного складу систем кристалізації на характеристики і технологічні властивості шліфпорошків синтетичного алмазу, отримуваних із продукту синтезу. Проаналізовано взаємозв'язок систем кристалізації, характеристик і технологічних властивостей шліфпорошків та ефективності виготовленого на їх основі абразивного інструменту.