

УДК 621.762.4.045:621.921.34

А. А. Шульженко, член-корр. НАН Украины; **А. Н. Соколов**, канд. техн. наук;
М. Г. Лошак, докт. техн. наук; **Л. И. Александрова**, канд. техн. наук; **Н. И. Заика**, инженер

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев, Украина

СВОЙСТВА И СТРУКТУРА АЛМАЗНЫХ КОМПОЗИТОВ ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ПОРОШКОВ РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

With use of a method of nanotechniques of magnetic character materials the nanostructural diamond composite material with a medial grit size 0,08 microns and hardness which corresponds to hardness of diamond composite materials with the size of grains 30 microns is gained. Comparative examination of temperature dependence of hardness of diamond nanostructural composites of various dispersibility is carried out. It is displayed, that thermostability of a diamond composite depends not only on a composition of the labilising component, but also from the size of diamond dusts. The gained effects specify in perspectivity of use of the gained material for a finish machining of nonferrous metals and alloys instead of natural diamonds.

Введение

Разработка новых способов изготовления режущих элементов из алмазных поликристаллов и композитов с высокой твердостью на основе алмазных порошков имеет большое значение в практическом применении указанных материалов для финишной механической обработки точением цветных металлов и их сплавов, а также различных полимерных композиционных материалов.

Требования к инструментальному материалу (высокая его термостабильность, высокая химическая инертность, стойкость к абразивному износу) определяются самим процессом обработки изделий. При резании различных по твердости и химическому составу материалов на режущую кромку оказывается высокое давление, что сопровождается выделением большого количества тепла. Высокие температуры помогают процессу резания, приводя к разупрочнению стружки, тем самым снижая силы резания, однако отрицательно влияют на инструмент [1].

Управление процессом формирования структуры поликристалла открывает возможности создавать в зависимости от областей применения материалы с требуемым сочетанием твердости, трещиностойкости, термостабильности физико-механических свойств. Поликристаллические сверхтвердые материалы (СТМ) по своим свойствам близки к монокристаллам, а по некоторым – превосходят их. Большинство алмазных поликристаллов обладают изотропией свойств, отличаются высокой износостойкостью и превосходят монокристаллы по трещиностойкости.

Как известно [2], высокий уровень физико-механических свойств поликристалла определяется его высокодисперсной зеренной структурой, что непосредственно вытекает из экспериментально установленной зависимости твердости и предела текучести от размера зерна (соотношение Холла–Петча). 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 технологии получения новых сверхтвердых материалов с использованием исходных наноматериалов важной проблемой является сохранение нанодисперсного состояния материала в процессе спекания. Кроме того, следует помнить о высокой структурной чувствительности механических свойств, что особенно остро проявляется при использовании наноматериалов. Особенности структуры таких материалов являются ма-

лая величина кристаллитов и, соответственно, большая объемная доля границ, приграничных областей и тройных стыков нанозерен, высокий уровень внутренних напряжений; наличие примесей и других дефектов как собственно присущих наноматериалам, так и внесенных в процессе весьма сложной технологии их получения [2].

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, которые возникают в случае использования агломерированных нанопорошков [3].

Нами ранее было показано [4–7], что сочетание предварительной механической активации исходной шихты с введением в нее активирующих добавок позволяет существенно повысить физико-механические характеристики (твердость в 1,7, а трещиностойкость почти в 2 раза) спеченного в условиях высокого 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 выше отмечалось, одним из основных условий обеспечения эффективности обработки материалов резанием 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 работе [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 создания высокоэффективного режущего инструмента.

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

Исходные материалы и методика эксперимента

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 [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 – это частицы размером 20–70 нм пластинчатой формы. Для частиц размерами 100–250 нм характерна огранка морфологически плоскими поверхностями, мелкие частицы имеют сильно разрыхленные поверхности огранки (в виде бахромы) [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 добавки, активирующей процесс спекания, был выбран оксид кобальта (CoO) [12].

Подготовленную смесь активировали методом многократного изостатического пресования при давлениях от 1,1 до 5,0 ГПа.

Спекание шихты проводили при давлении 8,0 ГПа, температуре 2000 К, продолжительность спекания составляла 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 вдавлении индентора, по величине которых рассчитывали трещиностойкость материала K_{IC} .

Твердость образцов определяли на приборе ПМТ при вдавлении четырехгранной алмазной пирамиды Виккерса при нагрузках от 5 Н (HV0.5) до 50 Н (HV5.0). 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 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.

Экспериментальные результаты

В большинстве образцов, полученных при спекании шихты, содержащей в качестве растворителя углерода оксид кобальта, даже в микрообъемах не выявляется неалмазный углерод. На микроэлектрограммах от различных участков образцов выявляются 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. 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 ($p = 8$ 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 $C_{алм} + CoO$, показывает на полное отсутствие чистого кобальта, который мог бы выступать в качестве жидкой фазы. Результатами исследований установлено, что большая часть активирующей добавки 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 нашему мнению, является источником жидкой фазы в системе $C_{алм} + CoO$.

В таблице приведены сравнительные данные физико-механических свойств полученных поликристаллов.

Как следует из приведенных данных, наиболее высокими значениями твердости и трещиностойкости обладает образец, полученный спеканием шихты, содержащей 5 % (по массе) активирующей добавки.

На рис. 1 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 [8], АКТМ (размер алмазных зерен 25 мкм) и алмазного композита с элементами наноструктуры (размер алмазных зерен 0,5 мкм) [14].

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.

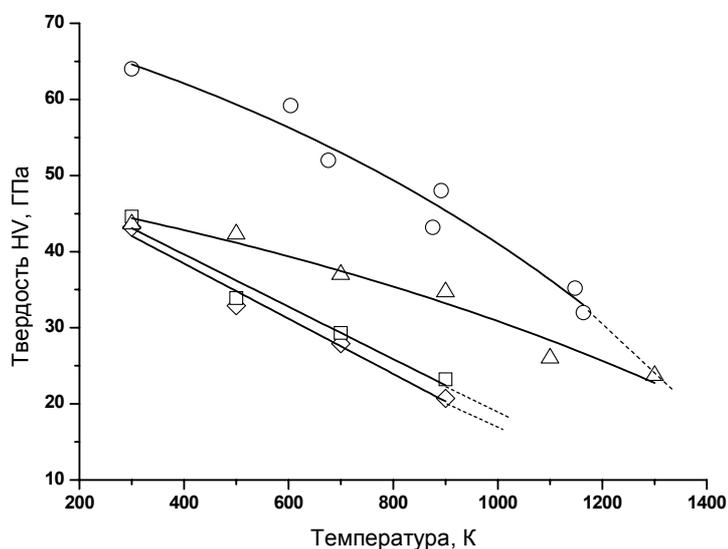


Рис. 1. Температурная зависимость твердости монокристалла синтетического алмаза (○), наноструктурного алмазного композита со средним размером частиц 0,08 мкм (Δ), алмазного композита со средним размером частиц 0,5 мкм (□) и алмазного композита со средним размером частиц 25 мкм (◇).

Алмазный композиционный материал АКТМ изготавливали из порошка зернистостью 28/20 путем пропитки кремнием при высоких давлениях и температурах. 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 (90 % (по массе)), оксида кобальта (5 % (по массе)) и кобальта (5 % (по массе)) [14].

Как следует из приведенных экспериментальных данных, полученный нами алмазный нанокомпозит отличается более высокой термостабильностью – при температуре 1000 K его твердость снижается в 1,4 раза, в то же время для алмаза, алмазного композита с элементами наноструктуры и АКТМ снижение твердости составляет соответственно 1,6; 2,4 и 2,5 раза.

Анализ полученных данных позволяет также сделать вывод о том, 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.

Обсуждение результатов

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 микроразнообразных порошков (нанопорошков) статического синтеза является дробление более крупных фракций [15]. В процессе дробления значительная часть находящихся внутри кристалла включений металла-растворителя вскрывается и либо удаляется, либо переводится в оксиды при последующей химической очистке порошков, что в конечном итоге приводит к значительному снижению содержания примесей в порошках более мелких фракций [16].

В [17] указывается, что для ковалентных кристаллов характер изменения твердости в зависимости от температуры можно толковать следующим образом. Скорость дислокаций в ковалентных кристаллах увеличивается экспоненциально с увеличением температуры, в соответствии с этим растет длина дислокаций при их движении, плотность дислокаций увеличивается, в результате чего твердость уменьшается с температурой. Исходя из таких представлений, зависимость твердости от температуры можно представить в виде:

$$HV = H_0 \exp\left(\frac{U}{kT}\right), \quad (1)$$

где HV – твердость;

k – постоянная Больцмана;

T – температура;

U – энергия активации движения дислокаций.

На рис. 2 приведены зависимости твердости полученных поликристаллов от температуры в координатах $\ln HV - 1/T$.

Как следует из рис. 2, полученные нами и литературные экспериментальные данные по температурной зависимости твердости хорошо согласуются с зависимостью (1). При этом мы видим, что в случае поликристаллов фактически при одной и той же температуре 690–710 K, что находится в пределах ошибки измерений) происходит изменение механизма движения дислокаций.

Кольштедт [18] показал, что перегибы на графиках в координатах $\ln H - 1/T$ для монокристаллов переходных карбидов свидетельствуют о том, что в интервале температур $(0,25-0,66)T_{пл}$ (температура плавления) активируется ряд различных механизмов с переходом от одного механизма к другому в пределах очень специфических гомологических температур. Он предположил, что доминантные механизмы в этих материалах определяются активной системой скольжения с переходом хрупкое–пластичное, происходящим около $0,33T_{пл}$, т.е. при температурах, когда скольжение может происходить на $\{111\}$ плотно упакованных плоскостях. Аналогичный результат был получен Харрисом, Бруксом и Тейлором [19] при изучении температурной зависимости твердости композитов инструментального назначения на основе кубического нитрида

бора (сBN). Ими было показано, что изменение механизма движения дислокаций в композитах на основе сBN, содержащих TiC и TiN происходит при температурах около $0,4T_{пл}$.

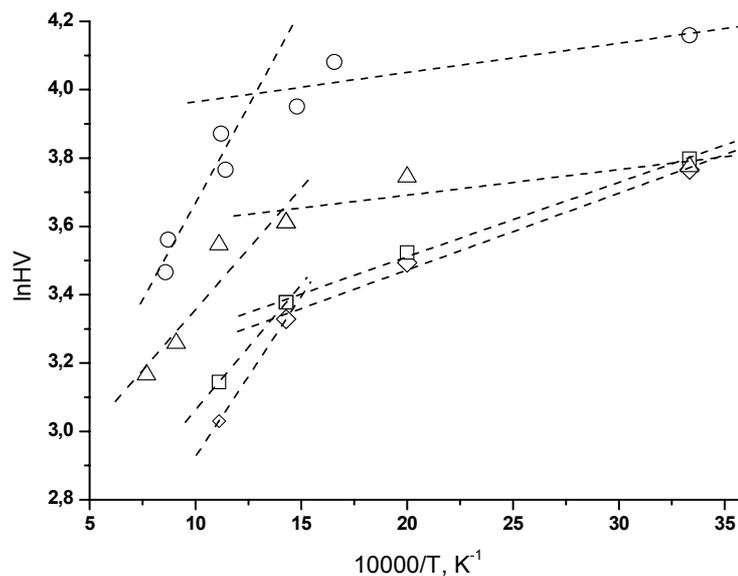


Рис. 2. Температурная зависимость твердости монокристалла синтетического алмаза (○), наноструктурного алмазного композита со средним размером частиц 0,08 мкм (Δ), алмазного композита со средним размером частиц 0,5 мкм (□) и алмазного композита со средним размером частиц 25 мкм (◇) в координатах $\ln HV - 1/T$.

В работе [20] указывается, что рядом авторов экспериментально показано, что при расчетах прочности алмаза и оценке энергии активации движения дислокаций в нем при нормальном давлении следует использовать эффективную температуру плавления $T_{пл\ эфф} \sim 2000\ K$. Как отмечают авторы, эта температура соответствует температуре интенсивного протекания графитизации, поэтому переход алмаз–графит можно рассматривать как почти полное разупорядочение кристалла. А вот при расчетах в области термодинамической стабильности алмаза нужно использовать $T_{пл} \sim 4000\ K$.

Если принять во внимание отмеченное выше замечание, то получим для наших алмазных композитов значение изменения механизма движения дислокаций, равное $0,33T_{пл\ эфф}$, а для кристалла синтетического алмаза – $0,39T_{пл\ эфф}$, что хорошо согласуется с результатами Кольштедта и Харриса с соавторами.

Таким образом, температурная зависимость твердости отражает изменения в структурном состоянии материала, причем изменение механизма формирования структурного состояния происходит при определенной температуре, что указывает на общность процессов, протекающих в алмазном композите, композите с элементами наноструктуры, нанокompозите, кристаллах синтетического алмаза.

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 $Ra = 0,015 - 0,018\ \mu\text{м}$ [21].

Выводы

1. Впервые с использованием метода 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. Полученный материал сохраняет твердость выше 23 ГПа при нагреве до температуры 1200 К.

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

3. Показано, что температурная зависимость твердости отражает изменения в структурном состоянии материала, причем изменение механизма формирования структурного состояния происходит при определенной температуре, что указывает на общность процессов, протекающих в алмазном композите, композите с элементами наноструктуры, нанокompозите, кристаллах синтетического алмаза.

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

Литература

1. Інструменти з надтвердих матеріалів / Під ред. М. В. Новикова. – К.: ІНМ НАНУ, 2001. – 528 с.
2. Андриевский 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. Вып. 7. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля, 2004. – 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 // Deformation and Fracture in Structural PM Materials. Proceeding of the International Conference DF PM 2005 Stara Lesna, September 27–30, 2005 / Editor: 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. – Вып. 9. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2006. – С. 132–138.
8. Бакуль В. Н., Лошак М. Г., Мальнев В. И. Зависимость микротвердости синтетического алмаза от температуры // Всесоюзн. конф. «Новое в теории и практике создания и применения синтетических сверхтвердых материалов». Тез. докл. – Ч. 1. – Синтез и исследование свойств сверхтвердых материалов. – К.: 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., Hidas B. Strength and Thermal Resistance of Synthetic Diamonds. – Refractory Metals and Hard Materials. – 1992. – 11. – P. 285–294.
11. Порошки алмазні синтетичні. Загальні технічні умови. ДСТУ 3292–95, К.: Держстандарт України, 1995. – 71 с.
12. Патент 21463 України, МПК⁷ С 22 С 26/00. Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі нанопорошків алмазу / О. О. Шульженко, О. М. Соколов, В. Г. Гаргин, Н. О. Русінова. – Опубл. 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 // Синтетические алмазы, 1978. – Вып. 1. – С. 20–21.

14. Шульженко А. А., Лошак М. Г., Девин Л. Н., Гаргин В. Г., Александрова Л. И., Заика Н. И., Русинова Н. А. Механические характеристики алмазных композиционных материалов, полученных с использованием алмазов различных размеров // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. Вып. 9. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля, 2006. – С. 139–145.
15. Никитин Ю. И. Технология изготовления и контроль качества алмазных порошков. – К.: 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. Hwang Y., Kim H., Cho S., Um Y. and Park H. Temperature dependence of Vickers hardness for $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($0 \leq x \leq 0,82$) single crystals // J. Cryst. Growth. – 2003. – 249, N 3–4. – P. 391–395.
18. Kohlstedt D.L. The temperature dependence of micro-hardness of the transition-metal carbides // J. Mater. Sci. – 1973. – 8, N 6. – P. 777–786.
19. Harris T. K., Brookes E. J. and Taylor C. J. The effect of temperature on the hardness of polycrystalline cubic boron nitride cutting tool materials // Intern. J. Refract. Metals and Hard Materials. – 2004. – 22, N 2–3. – P. 105–110.
20. Мильман Ю. В., Трефилов В. И. Разрушение тугоплавких материалов с ковалентной межатомной связью // Физика хрупкого разрушения. – Ч. 2. – К.: ИПМ АН УССР, 1976. С. 3–17.
21. 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. – Вып. 9. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля, 2006. – С. 324–330.

Поступила 01.07.07.