

КОНСОЛИДИРОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ТРЕХМЕРНЫЕ ОБЪЕКТЫ

УДК 620.18:539.22

В.Ф. Бритун, В.Ф. Горбань, А.В. Курдюмов, А.В. Бочко

Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины
г. Киев, ул. Кржижановского, 3, Украина, 03680

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ СВЕРХТВЕРДОЙ УГЛЕРОДНОЙ КЕРАМИКИ ПРИ ПЕРЕХОДЕ ОТ АМОРФНОГО К НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОМУ СОСТОЯНИЮ

Ключевые слова: нанокристаллическая структура, алмаз, аморфный углерод, спекание, высокое давление, твердость

В работе приведены результаты исследования структуры и некоторых механических свойств поликристаллов, полученных из нанодисперсных порошков, представляющих собой смесь аморфной углеродной фазы и нанокристаллического алмаза. Исходные порошки были синтезированы методом высокотемпературного ударного сжатия. Спекание порошков проводили при давлении 13 ГПа и температуре от 1200 до 1800 °С. Получены поликристаллы, состоящие из аморфного углерода и наноалмаза с содержанием алмаза от 10 до 100%. Твердость спеков в зависимости от фазового состава и структуры составляла 40–90 ГПа.

Введение

Интенсивные исследования, направленные на создание сверхтвердых углеродных материалов с нанокристаллической структурой (СТУМ), привели к значительным успехам в развитии методов получения высокодисперсных порошков алмаза, основанных на ударно-волновом сжатии углеграфитового сырья и детонационном синтезе ультрадисперсного алмаза (УДА) из взрывчатых веществ [1–3]. Однако исследования консолидации таких порошков выявили серьезные трудности при получении высокопрочных поликристаллов с наноразмерным зерном. Как было показано в ряде работ [4, 5], большая удельная поверхность высокодисперсных порошков неизменно связана со значительной концентрацией адсорбированных газов, десорбция которых в процессе спекания не позволяет получать высокоплотные поликристаллы. Так, спеки, полученные из порошков алмаза с размером зерен менее 100 нм при давлении до 8 ГПа и температуре до 1700 °С (в условиях, при которых не

© В.Ф. БРИТУН, В.Ф. ГОРБАНЬ,
А.В. КУРДЮМОВ, А.В. БОЧКО, 2010

отмечается заметного роста зерна), имеют, как правило, плотность не более 3 г/см^3 и невысокую твердость (порядка 30 ГПа) [4, 5]. Подобное поведение наблюдается при спекании как однофазных порошков алмаза, так и порошков, представляющих смесь алмаза и лонсдейлита [6]. Эксперименты по консолидации УДА в условиях статического сжатия (до 8 ГПа) при температуре ниже $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ [7, 8] показали, что в этих условиях не удается получить спеки с плотностью более $2,9 \text{ г/см}^3$, а повышение температуры приводит к превращению алмаза в графит и снижению плотности компакта [7]. В последние годы появились работы, в которых получить СТУМ с нанокристаллической структурой пытаются не спеканием порошков, а реализуя фазовое превращение фуллерена в алмаз. Таким путем (при давлении 20 ГПа и температуре $2000 \text{ }^\circ\text{C}$) удалось получить образцы алмаза с нанокристаллической структурой и твердостью по Виккерсу на уровне 100 ГПа [10]. Авторы работы [11] осуществляли сжатие фуллерена при более низких p, T -параметрах (давлении 13 ГПа и температурах от 600 до $1400 \text{ }^\circ\text{C}$), при этом получены образцы, в которых обнаружена сверхтвердая аморфная фаза. Твердость таких образцов составляла 60–100 ГПа, а плотность – порядка $3,0 \pm 0,1 \text{ г/см}^3$, что заметно ниже плотности алмаза.

Цель настоящей работы – исследование структуры и твердости образцов, полученных спеканием нанодисперсных порошков, которые представляют собой смесь аморфной углеродной фазы и нанодисперсного алмаза. В процессе квазистатического сжатия такой смеси до давления 13 ГПа происходит консолидация частиц исходного порошка, сопровождающаяся фазовым превращением аморфного углерода в алмаз. Это позволило проследить за изменениями структуры и некоторых свойств сверхтвердого углеродного материала при переходе от аморфного к нанокристаллическому состоянию.

Экспериментальная часть

Порошки для спекания были синтезированы из сажи методом высокотемпературного удар-

ного сжатия (ВТУС), который подробно описан в работе [12]. Основные закономерности превращения сажи в плотные модификации углерода при ударном сжатии приведены в статье [13]. В настоящей работе исследовали компактные образцы, полученные из двух порошков: первый содержал 90% аморфной фазы (АФ) и 10% алмаза, второй – 40% АФ и 60% алмаза (фазовый состав образцов в статье приводится в объемных процентах). Электронно-микроскопические изображения исходных порошков показаны на рис. 1. Порошки, полученные методом ВТУС (после очистки от графитоподобной фазы), состояли из рыхлых агломератов, в которых алмаз присутствовал в нанокристаллическом состоянии (сред-

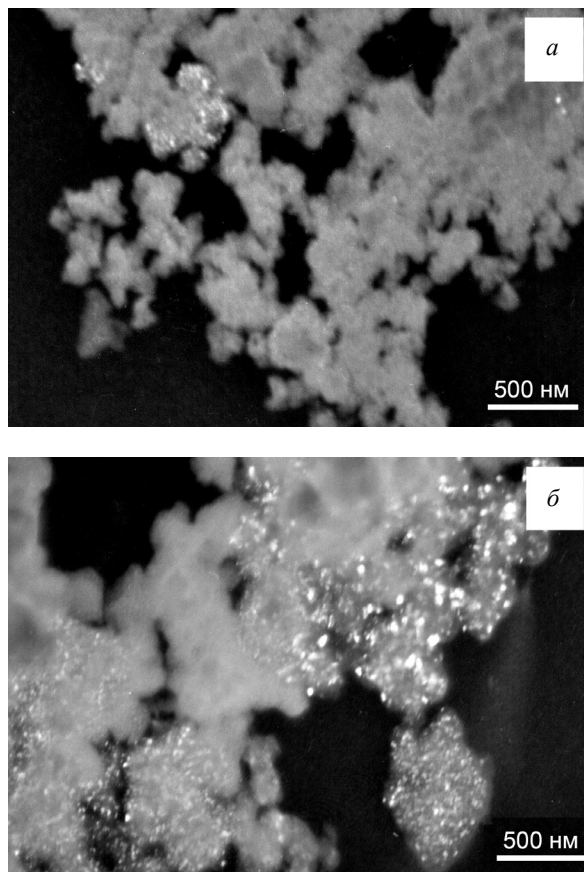


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения частиц исходных порошков: порошок, содержащий 90% АФ и 10% алмаза (а); порошок, содержащий 40% АФ и 60% алмаза (б)

ний размер кристаллитов алмаза составлял 20 нм), аморфная фаза имела вид частиц размером от 0,1 мкм до нескольких микрометров, крупные частицы образованы консолидацией более мелких в условиях ударного сжатия.

Спекание порошков проводили в Институте физики высоких давлений РАН (Россия) в камере высокого давления «двойной тороид», описанной в работе [14]. Порошки перед спеканием предварительно очищали термообработкой в потоке аргона при температуре 300–350 °С в течение 40 мин. Давление при спекании составляло 13 ГПа, температуру варьировали от 1000 до 1800 °С, время изотермической выдержки – 60 с. Образцы получены в виде цилиндров диаметром около 4 мм и высотой 3–5 мм.

Структуру спеков исследовали методами рентгеновской дифракции на дифрактометре HZG-4A и просвечивающей электронной микроскопии по тонким фольгам на микроскопе JEM-100СХ. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания.

Физико-механические характеристики спеков – твердость (H_{IT}), контактный модуль упругости (E^*), модуль упругости (E) определяли методом автоматического инструментального индентирования [15, 16] в соответствии с ISO 14577-1:2002(E). Для измерений применяли индентор Берковича при максимальной нагрузке $P_{max} = 2$ Н. Для расчетов использовали соотношения:

$$H_{IT} = \alpha \cdot P_{max} / h_c^2 \quad (1)$$

$$E^* = \left[\left(\frac{dP}{dx} \right)_{max} \sqrt{\pi} \right] / 2\sqrt{F} \quad (2)$$

$$\frac{1}{E^*} = (1 - \nu^2) / E + (1 - \nu_0^2) / E_0 \quad (3),$$

где α – коэффициент, учитывающий форму индентора ($\alpha = 0,418$), h_c – глубина внедрения,

$\left(\frac{dP}{dx} \right)_{max}$ – наклон ветви разгрузки на начальном участке, F – площадь проекции отпечатка, E и E_0 – модули Юнга материала и индентора, ν и ν_0 – коэффициенты Пуассона материала и индентора. При расчете E принимали $\nu = \nu_0 = 0,2$.

Максимальную величину внеконтактной упругой деформации ϵ_{es} и соответствующее ей напряжение σ_{es} устанавливали в соответствии с разработанной методологией обработки и анализа результатов испытания [15]: $\epsilon_{es} = 0,307 \cdot (H_{IT} / E^*)$, $\sigma_{es} = E \cdot \epsilon_{es}$.

Внеконтактная упругая деформация ϵ_{es} и соответствующее ей напряжение возникают при индентировании в той части материала, которая не контактирует с погруженным индентором. Максимальной упругой деформации соответствует предельное упругое напряжение, выше которого в материале начинается пластическая деформация.

Спеки порошков, полученные в наших экспериментах при температурах ниже 1100 °С, имели высокую пористость и твердость ниже 20 ГПа, поэтому в данной статье мы описываем только

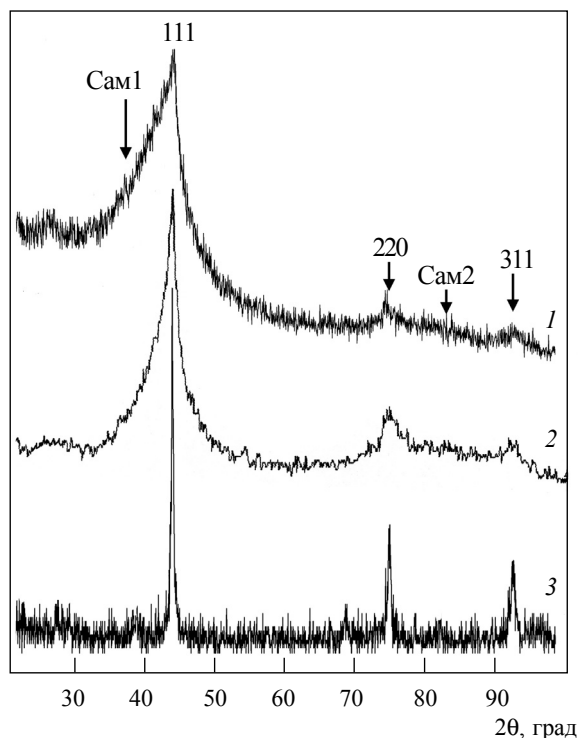


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы спеков, полученных из порошка, содержащего 90% АФ и 10% алмаза, при температуре 1200 (1), 1500 (2), 1700 °С (3). Стрелками Cam1 и Cam2 указаны положения гало аморфной фазы

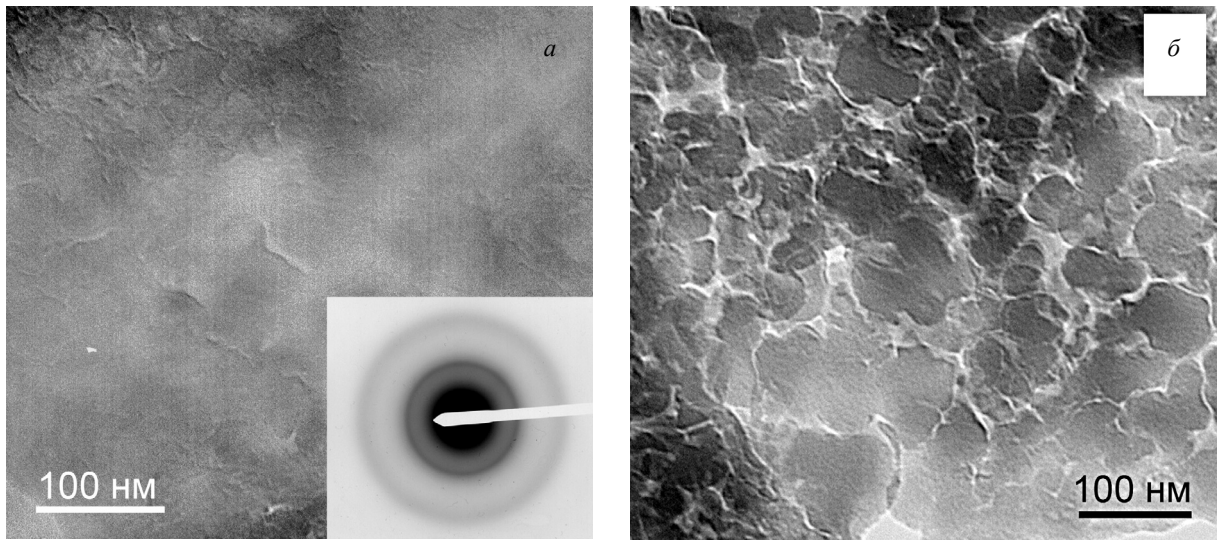


Рис. 3. Электронно-микроскопические изображения и электронограмма аморфной фазы в спеке, полученном при 1200 °С: беспористая область (а), область с нанопорами (б)

образцы, спеченные при температуре выше 1200 °С, плотность которых превышала 2,9 г/см³, а твердость была не ниже 40 ГПа.

Данные по плотности, твердости и фазовому составу образцов приведены в таблице.

Рентгенофазовый анализ образцов показал, что в процессе спекания порошков при температуре $T \leq 1200$ °С их фазовый состав не меняется. Заметное превращение аморфной фазы в алмаз зафиксировано при температуре спекания 1300 °С, а при 1500 °С в алмаз превращается порядка 30% исходной аморфной фазы. Спекание порошков при температуре 1700 °С сопровождалось полным фазовым переходом. Рентгеновские дифрактограммы ряда спеков, полученных при разных температурах, приведены на рис. 2.

По данным электронной микроскопии, в образцах, полученных при температуре 1200–1300 °С, присутствуют как нанопористые участки, так и обширные аморфные области, не содержащие пор (рис. 3). В образцах, полученных при 1500 °С, с помощью методов электронной микроскопии наблюдались изменения структуры аморфных областей, проявляющиеся в особен-

ностях контраста: вместо гладкого однородного появляется контраст в виде ряби (рис. 4). Эти данные свидетельствуют о появлении зародышей алмаза в аморфной фазе. Зерна алмаза, сформированного из аморфной фазы в процес-

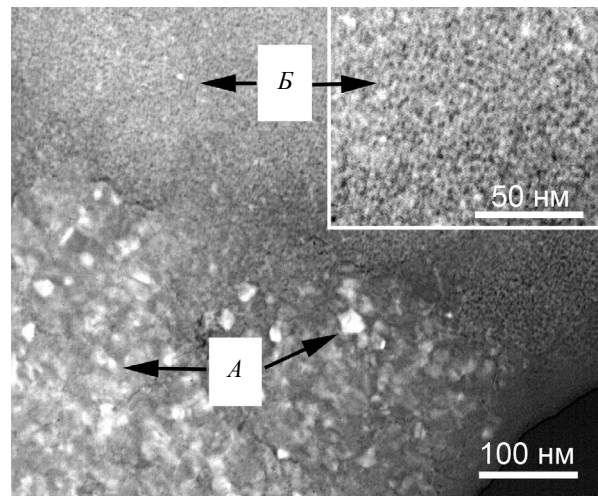


Рис. 4. Структура спека, полученного при 1500 °С. Стрелками указаны области наноалмаза, образовавшегося при ВТУС (А), и смеси аморфной фазы с наноалмазом, образовавшимся при спекании (Б)

Таблица. Характеристики спеков, полученных из смесей аморфной фазы и алмаза

№ образца	Температура спекания, °С	Угол заточки индентора, °	Содержание АФ в спеке, об. %	H_{IT} , ГПа	H/E^*	E^* , ГПа	E , ГПа	ϵ_{ess} , %	σ_{es} , ГПа	Плотность, г/см ³
1*	1200	–	90	39±8	0,142	274	345	4,37	16,22	2,8±0,1
2*	1300	–	80±5	43±19	0,128	334	452	3,84	17,35	2,9±0,1
3*	1400	–	75±5	52±17	0,148	337	459	4,48	20,62	3,0±0,2
4*	1500	–	60±5	57±10	0,167	339	462	5,15	22,79	3,0±0,1
5*	1700	–	следы	59±9	0,163	353	490	5,09	24,50	3,1±0,2
6**	1700	65	0	93±2	0,176	526	932	5,42	50,51	3,2±0,2
6**	1700	55	0	94±2	–	526	932	7,62	70,88	–
6**	1700	45	0	95±2	–	526	932	12,2	113,46	–

*образцы №№ 1–5 получены из порошка, содержащего 90% АФ и 10% алмаза

**образец № 6 получен из порошка, содержащего 40% АФ и 60% алмаза

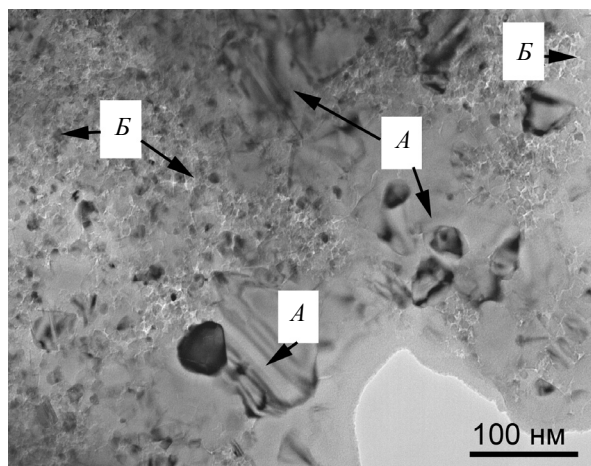


Рис. 5. Структура спека, полученного при 1700 °С. Стрелками *A* указаны зерна алмаза, образовавшиеся при ВТУС и выросшие в процессе спекания, стрелками *B* – зерна, образовавшиеся из АФ при спекании

се спекания, значительно мельче, чем зерна алмаза, образовавшегося при ударном сжатии. Так, если средний размер зерен алмаза в исходном порошке составлял 20 нм, то размер зерен, образовавшихся при 1500 °С из АФ, не превосходил 5 нм. Отметим, что зерна алмаза, образовавшегося на стадии синтеза порошка (при ВТУС), в условиях спекания при 1500 °С заметно не росли.

По данным рентгеновской дифракции, в некоторых образцах, спеченных при температу-

рах выше 1500 °С, наблюдалось небольшое количество графита. Изучение структуры этих спеков методами оптической и электронной микроскопии показало, что графитоподобная фаза (ГФ) присутствует в спеках в двух структурно-морфологических формах. Первая форма представляет собой дисперсное разупорядоченное состояние и находится в нанопорах. Вторая форма имеет более упорядоченную структуру и наблюдается на поверхности образцов и в трещинах.

В спеках, полученных при 1700–1800 °С, можно выделить две структурные формы алмаза: первая представлена скоплениями зерен с размерами 50–100 нм, а вторая – скоплениями зерен, размер которых не превышает 10 нм. Объемная доля каждой структурной формы соответствует долям двух фаз исходного порошка, и это позволяет считать, что первая структурная форма сформирована за счет роста алмазных зерен, присутствовавших в исходном порошке, а вторая представляет алмаз, образовавшийся из аморфной фазы при спекании. На рис. 5 показана структура спека, сформировавшаяся при 1700 °С (исходный порошок содержал 60% алмаза и 40% АФ). Стрелками *A* указаны зерна алмаза первой структурной формы, а стрелками *B* – второй. В скоплениях зерен, образовавшихся из АФ, видны зернограничные нанопоры.

Обсуждение результатов

Анализ данных, полученных при измерении твердости (см. таблицу), показывает, что твердость спеков закономерно растет с повышением температуры спекания. Твердость образца № 1, полученного при 1200 °С, составляет около 40 ГПа, и поскольку в данном образце доля АФ равна 90%, то можно считать, что эта твердость соответствует твердости аморфной фазы. Авторы работы [11] получили образцы с аморфной структурой, обладающие твердостью порядка 60 ГПа и плотностью, близкой к плотности наших образцов ($\rho \approx 2,9 \text{ г/см}^3$). Более низкая твердость этих образцов может быть связана как с наличием нанопор (заполненных дисперсной ГФ), так и со структурными отличиями аморфных фаз материалов, полученных в данном исследовании и в работе [11].

Присутствие нанопор со включениями графитоподобной фазы, неоднородно распределенных по объему образца, очевидно, определяет и заметный разброс величины микротвердости в спеках. Это может быть связано также с присутствием в образце двух морфологических форм алмаза, которые описаны выше. Электронно-микроскопические исследования показывают, что наименее пористыми являются области, сформированные в процессе спекания при температуре 1700–1800 °С в результате роста зерен наноалмаза, присутствовавшего в исходном порошке. Это позволяет полагать, что именно таким областям и соответствуют максимальные значения твердости.

Преобладание аморфной фазы в спеке, полученном при 1200 °С, вероятно, определяет величину отношения $H_{IT}/E^* = 0,142$ (которая практически совпадает со значением H_{IT}/E^* для аморфного углерода а-С [16]). Снижение величины H_{IT}/E^* в образце, спеченном при 1300 °С, до значения 0,128 связано, вероятнее всего, с пористостью спека. Начиная с температуры 1300 °С количество нанокристаллической алмазной фазы в спеках увеличивается и, как следствие, наблюдается рост таких показателей, как отношение H_{IT}/E^* и σ_{es} . Однако даже при

1700 °С (образец № 5, таблица), когда аморфная фаза, содержащаяся в исходном состоянии, практически полностью превратилась в наноалмаз, твердость не превышает 70 ГПа, а модуль упругости (E) – 500 ГПа, что существенно ниже характеристик монокристалла алмаза. Основной причиной такого невысокого значения величин H_{IT} и E по сравнению с характеристиками монокристаллического алмаза может быть более низкая плотность нанокристаллических алмазных образцов, обусловленная нанопористостью и присутствием дисперсной ГФ. В то же время следует отметить, что, используя для спекания порошок, содержащий в исходном состоянии 60% алмаза и 40% аморфной фазы, удалось при 1700 °С получить образец с более высокими характеристиками – твердостью на уровне 93 ГПа, модулем упругости $E = 932 \text{ ГПа}$ при отношении $H_{IT}/E^* \approx 0,176$, что близко к свойствам монокристалла алмаза. На этом спеке (образец № 6, таблица) были проведены дополнительные эксперименты с использованием индентора Берковича с разными углами заточки – 65°, 55° и 45° (угол заточки влияет на степень деформации материала под индентором [17]). Результаты индентирования представлены в таблице. Как и ожидалось, с изменением угла заточки индентора уровень внеконтактной упругой деформации ϵ_{es} постепенно увеличивается, при этом растет и величина напряжения σ_{es} с 50 до 113 ГПа (см. таблицу). Отметим, что полученное значение $\sigma_{es} \approx 113 \text{ ГПа}$ приближается к рассчитанному в работе [18] значению теоретической прочности монокристалла алмаза, соответствующему прочности разрушения при сжатии ($\sigma_{max} = 137 \text{ ГПа}$).

Выводы

Проведенные исследования показали, что спекание порошков, представляющих собой смесь аморфной углеродной фазы и наноалмаза, при давлении 13 ГПа позволяет получать компактные образцы с нанокристаллической структурой и твердостью 40–90 ГПа. Твердость аморфной фазы после компактирования составляет 40–45 ГПа (при плотности $\rho \approx 3 \text{ г/см}^3$), а

твердость композиций наноалмаз + аморфная фаза – 50–70 ГПа. Твердость выше 70 ГПа достигается в образцах, в которых аморфная фаза в процессе спекания практически полностью превращается в наноалмаз. Максимальные значения твердости (выше 90 ГПа) получены на образцах, структура которых формируется в условиях роста зерен наноалмаза до размеров порядка 100 нм. Основной причиной, препятствующей получению спеков с более высокими механическими характеристиками, является образование нанопор и наличие в них графитоподобного углерода. Сравнительный анализ результатов данной статьи и работ [10, 11] позволяет предположить, что снижение пористости и повышение механических характеристик компактов может быть достигнуто благодаря применению более высоких статических давлений и более длительной изотермической выдержки при спекании, что требует усовершенствования конструкции используемой камеры высокого давления.

У роботі наведено результати дослідження структури та деяких механічних властивостей полікристалів, отриманих із нанодисперсних порошоків, що являють собою суміш аморфної вуглецевої фази та нанокристалічного алмазу. Вихідний порошок було синтезовано методом високотемпературного ударного стиску. Спінання порошоків здійснювали при тиску 13 ГПа й температурах від 1200 до 1800 °С. Отримано полікристали, що складаються з аморфного вуглецю й наноалмазу із вмістом алмазу від 10 до 100%. Твердість спеків залежно від фазового складу та структури становила 40–90 ГПа.

Ключові слова: нанокристалічна структура, алмаз, аморфний вуглець, спікання, високий тиск, твердість

The results of research of structure and some mechanical properties of polycrystals, obtained from superfine carbon powders, were discussed. The initial powders, which were a mixtures of amorphous carbon phase and nanocrystalline diamond, were synthesized by the method of high temperature shock compression. Sintering of powders was realised at pressure 13 GPa and temperatures from 1200 to 1800 °C. The polycrystals, consisting of amorphous carbon and nanodiamond with maintenance of diamond from 10 to 100% were obtained. Hardness of samples depending on phase composition and structure was 40–90 GPa.

Key words: nanocrystalline structure, diamond, amorphous carbon, sintering, high pressure, hardness

1. Курдюмов А.В., Островская Н.Ф., Пилянкевич А.Н. Реальная структура алмазов динамического синтеза // Порошковая металлургия. – 1988. – № 1. – С. 34–40.
2. Наноструктурные алмазные поликристаллические порошки / Новиков Н.В., Богатырева Г.П., Волошин М.Н. и др. // Инструментальный світ. – 2002. – 13. – № 1. – С. 13–15.
3. Исследование процесса синтеза алмаза в детонационной волне / Дробышев В.Н., Ананьин А.В., Дремин А.Н. и др. // Физика импульсной обработки материалов. – Днепропетровск: АРТ-Пресс, 2003. – 334 с.
4. Бочечка А.А. Влияние десорбированных газов на спекание алмазных порошков под действием высокого давления // Сверхтвердые материалы. – 1998. – № 4. – С. 10–16.
5. Влияние десорбции газов на структуру и свойства поликристаллов, спеченных из нанометрических алмазных порошков / Шульженко А.А., Бочечка А.А., Гаргин В.Г. и др. // Сверхтвердые материалы. – 1998. – № 4. – С. 46–52.
6. Бритун В.Ф., Курдюмов А.В. Структура поликристаллов, полученных спеканием алмазных порошков динамического синтеза // Сверхтвердые материалы. – 1998. – № 4. – С. 36–40.
7. Эволюция структуры компакта при спекании нанодисперсных алмазов в условиях высоких давлений / В.В. Даниленко, И.А. Петруша, Г.С. Олейник, Н.В. Даниленко // Сверхтвердые материалы. – 1998. – № 4. – С. 53–61.
8. Шульженко А.А., Бочечка А.А., Гаргин В.Г. Спекание наноструктурных алмазных материалов // Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Синтез алмазов и подобных материалов / Под ред. Н.В. Новикова, А.А. Шульженко. – К., Ин-т сверхтвердых материалов, 2003. – Т. 1. – 302 с.
9. Витязь П.А., Сенють В.Т. Компактирование наноалмазов детонационного синтеза и свойства композиционных и поликристаллических материалов на их основе // Физика твердого тела. – 2004. – 46, № 4. – С. 743–745.
10. Nanocrystalline diamond synthesized from C60 / Dubrovinskaia N., Dubrovinsky L., Langenhorst F. et al. // Diamond and related materials. – 2005. – 14. – P. 16–22.
11. Механизм формирования алмазного нанокompозита в процессе превращений фуллерита C60 при высоком давлении / Бражкин В.В., Ляпин А.Г., Волошин Р.Н. и др. // Письма в ЖЭТФ. – 1999. – 69, № 11. – С. 822–827.
12. Мартенситные и диффузионные превращения в углероде и нитриде бора при ударном сжатии / А.В. Курдюмов, В.Ф. Бритун, Н.И. Боримчук, В.В. Ярош // К.: Изд-во Куприяновой, 2005. – 192 с.
13. Фазовые превращения сажи при высокотемпературном ударном сжатии / Курдюмов А.В., Бритун В.Ф.,

- Ярош В.В. и др. // Сверхтвердые материалы. – 2009. – № 5. – С. 36–43.
14. *Compacting and sintering of carbon and boron nitride dispersive phases using HPA «The double toroid-15»* / G.S. Burkhanov, V.M. Kirillova, N.N. Kuzin, A.V. Bochko // Rare metals. – 2009. – 28, spec. iss. – P. 846–848.
 15. *Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П.* Установление предельных значений твердости, упругой деформации и соответствующего напряжения материалов методом автоматического индентирования // *Материаловедение*. – 2008. – № 8. – С. 15–21.
 16. *Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Печковский Э.П.* Новая методология обработки и анализа результатов автоматического индентирования материалов. – К.: Логос, 2009. – 84 с.
 17. *Мильман Ю.В.* Новые методики микромеханических испытаний материалов методом локального нагружения жестким индентором // *Сучасне матеріалознавство XXI сторіччя*. – К: Наукова думка, 1998. – 846 с.
 18. *Закарян Д.А., Картузов В.В.* Расчет теоретической прочности алмазоподобных материалов // *Доповіді НАНУ*. – 2006. – № 7. – С. 94–100.