

УДК 621.793.14

ТЕРМОБАРИЧЕСКОЕ СПЕКАНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНИЕМ И ТИТАНОМ АЛМАЗНЫХ МИКРОПОРОШКОВ

*канд. техн. наук В.Т. СЕНЮТЬ; д-р техн. наук, доц. В.И. ЖОРНИК;
А.М. ПАРНИЦКИЙ; Е.И. МОСУНОВ
(Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск);
канд. техн. наук, доц. А.В. ДУДАН
(Полоцкий государственный университет)*

Представлены результаты спекания в аппарате высокого давления микропорошков алмаза после их предварительного модифицирования титаном и кремнием. В результате модифицирующего отжига в защитной атмосфере получены композиционные алмазные микропорошки алмаз – титан и алмаз – кремний. Показано, что в ходе термобарического спекания модифицированных алмазных микропорошков образуется высокоплотный компактный сверхтвердый поликристаллический материал, по границам алмазных зерен которого формируется керамическое связующее на основе карбидов кремния и титана.

Ключевые слова: модифицированные алмазные микропорошки, шихта, алмазные зерна, термобарическое спекание, поликристаллический материал, наноструктурные покрытия.

Введение. Традиционными методами получения поликристаллических сверхтвердых материалов (ПСТМ) на основе алмаза являются как спекание алмазных микропорошков в условиях высоких давлений и температур без использования активирующих добавок, так и спекание в присутствии каталитически активных и тугоплавких металлов [1; 2]. Данные методы получения алмазных поликристаллов реализуются, как правило, при сверхвысоких давлениях 7...12 ГПа, что делает их производство существенно дороже.

Поиск новых научных подходов и технологических решений, позволяющих добиться снижения давления спекания и, следовательно, себестоимости алмазных поликристаллических материалов и улучшения их эксплуатационных характеристик – одна из актуальных задач в области синтеза новых алмазных материалов. Исключение металлических примесей, катализирующих обратное превращение алмаз – графит, а также использование в качестве связующих компонентов микро- и нанопорошков тугоплавких соединений на основе карбидов, нитридов, боридов и др. позволяет активировать процесс спекания и существенно улучшить физико-механические характеристики синтезируемых алмазных композиционных и поликристаллических материалов [3].

Для прочного связывания зерен алмаза необходимо, чтобы связка имела хорошую адгезию с поверхностью алмаза. Как показано в [4], смачивание алмаза наблюдается в том случае, если расплавленный металл интенсивно реагирует с углеродом и образует карбиды. Таким образом, в качестве связки при спекании алмазных поликристаллов могут быть использованы карбидообразующие элементы в чистом состоянии или в составе сплава, в котором присутствует некарбидообразующий элемент. Кремний традиционно используется как активирующая спекание алмаза добавка, он обладает хорошей жидкотекучестью, в расплавленном состоянии интенсивно реагирует с углеродом с образованием тугоплавкого карбида, обладающего низким коэффициентом термического расширения и высокой твердостью [5]. Введение добавок кремния в шихту на основе порошков алмаза приводит к формированию тугоплавких соединений (карбида кремния) в системе углерод – кремний при термобарической обработке, что способствует спекаемости зерен сверхтвердых материалов при более низких давлениях. Карбидообразующий элемент титан традиционно используют при получении алмазосодержащих композитов и поликристаллов для повышения удержания алмазов в матрице или улучшения спекаемости алмазных зерен.

Изучение структуры сверхтвердого поликристаллического материала на основе микропорошков алмаза после их модифицирования активирующими добавками (кремний, титан) и спекания в условиях высоких давлений, не превышающих 6 ГПа, является целью данной работы.

Оборудование, материалы и методики исследований. Термобарическую обработку шихты на основе микропорошков алмаза выполняли в аппарате высокого давления (АВД) «наковальня с лункой» при давлении 5...6 ГПа в диапазоне температур 1600...2000 °С. В качестве среды, передающей давление, служил контейнер из литографского камня, внутри которого помещался трубчатый графитовый нагреватель с исследуемым материалом. Для оценки уровня давления в камере синтеза использовали метод калибровки при комнатной температуре, основанный на сопоставлении усилия пресса и давления полиморфного превращения в реперном веществе, в качестве которого применяли висмут (Bi). Контроль температуры проводили с помощью хромель-алюмелевой и платина-платинородиевой термопар. Для управления заданными параметрами синтеза и спекания сверхтвердых материалов использовался контроллер, разработанный на базе PC-совместимой промышленной рабочей станции со встроенным графическим LCD-дисплеем и клавиатурой.

Рентгеновские исследования порошков выполнены на дифрактометре фирмы “Bruker” D8 ADVANCE в $\text{Cu-K}\alpha$ -излучении в автоматическом режиме съемки. Полуколичественный фазовый анализ (S-Q) проводился с использованием корундового числа RIR (Reference Intensity Ratio). Структурные исследования исходных микропорошков и спеченных композитов осуществляли на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия) с микрорентгеноспектральным анализатором «INCA Energy 350». Изучение элементного состава порошков и композитов осуществляли методом МРСА.

На атомно-силовом микроскопе NT-206 (ОДО «МикроТестМашины», Беларусь) в контактном режиме исследовали морфологию поверхности и излома полученных образцов.

В качестве исходных материалов использовали микропорошки алмазов статического синтеза АСМ 1/0, АСМ 14/10 и АСМ 20/14 производства ЗАИ «ПО «Кристалл» (г. Гомель).

Плотность полученных поликристаллических образцов измеряли методом гидростатического взвешивания в четыреххлористом углероде на аналитических весах модели ВЛР-200г (ГОСТ 24104-2001).

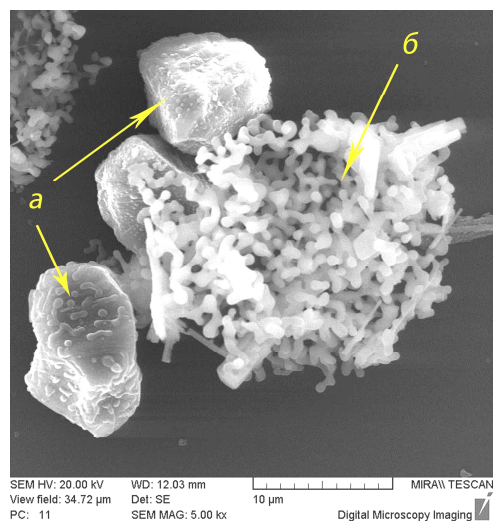
Микротвердость исследуемых образцов измеряли на микротвердомере «Micromet-II» со стандартным индентором Виккерса. Измерения осуществляли путем вдавливания в поверхность образца алмазной четырехгранной пирамидки с углом при вершине 136° по ГОСТ 9450-76 и нагрузкой 1 кг. Твердость определяли по общепринятой формуле:

$$HV = 1,854 \cdot \frac{P}{d^2}, \quad (1)$$

где P – нагрузка на индентор; d – среднее арифметическое двух диагоналей отпечатка.

Спекание в условиях высоких давлений и температур микропорошков алмаза, модифицированных кремнием. Улучшение эксплуатационных свойств алмазных поликристаллов достигается за счет исключения металлических примесей и снижения содержания в исходной шихте активаторов спекания, а также за счет использования кремния в качестве связующего компонента [6]. Недостатками поликристаллического материала, получаемого по данному способу, являются его низкая твердость из-за избытка кремния (8...15% массы шихты) и неоднородность свойств по объему. Получить однородную структуру материала в этом случае проблематично, а повышение давления спекания свыше 9 ГПа технически сложно реализовать в образцах приемлемых размеров. Кроме того, ввиду неоднородности структуры не исключено образование в материале микротрещин. Альтернативная технология получения композиционных алмазных материалов реализуется путем создания порошков – композитов на основе порошков алмаза со слоистым нанопокрывом $\text{Si} + \text{C}$ с последующей пропиткой пористого алмазного каркаса жидким кремнием [7]. В этом случае композиционный материал характеризуется однородной структурой и высокими прочностными характеристиками, которые достигаются благодаря синтезированным *in situ* наноразмерным пленкам SiC в аморфном состоянии.

В работах [8; 9] было показано, что модифицирование кремнием алмазных нанопорошков позволяет снизить содержание свободного кремния при термобарической обработке и способствует более равномерному распределению наноструктурного SiC в композиционном материале. В работах [10; 11]



a – алмазные зерна, покрытые кремнием;
b – дендритные агломераты кремния

Рисунок 1 – Внешний вид микропорошка АСМ 14/10 + Si

разработан процесс модифицирования кремнием микропорошков алмаза путем их высокотемпературного отжига в парах кремнийсодержащих соединений.

В ходе подготовки к термобарическому спеканию модифицирующий отжиг алмазных порошков АСМ 20/14 и АСМ 14/10 проводили в герметичном контейнере в парах кремнийсодержащих соединений при температуре 950°C и изотермической выдержке в течение 3 ч. При этом содержание кремния в шихте после отжига составляет 10 мас. % от массы алмазов. На рисунке 1 показан внешний вид алмазного порошка после силицирования.

Анализ морфологии модифицированных алмазных порошков показал, что кремний адсорбируется на поверхности алмазных зерен в виде частиц округлой (каплевидной) формы размером 100...200 нм, которые в процессе роста объединяются в сплошную пленку, частично либо полностью покрывающую алмаз (см. рис. 1). Кроме того, кремний в шихте образует отдельные дендритные агломераты размерами до 5 мкм, которые состоят из частиц размером 200...800 нм.

Последующее термобарическое спекание модифицированного кремнием алмазного микропорошка проводили при давлении 5,5 ГПа. Спеченный материал характеризуется

однородной структурой, при этом связка в виде прослоек кремния и карбида кремния равномерно распределена между алмазными зёрнами и имеет хорошую адгезию с поверхностью алмаза. Однако полученный при данных параметрах термобарического спекания ПСТМ характеризуется повышенной хрупкостью, что возможно связано с недостаточным содержанием карбида кремния, который образуется в ходе реакции кремния с углеродом. Увеличение длительности изотермической выдержки и повышение температуры спекания при данном давлении приводит к графитизации алмаза и снижению плотности материала. Плотность полученных поликристаллов составляет $3,3...3,35 \text{ г/см}^3$, микротвердость находится в диапазоне значений $38...50 \text{ ГПа}$.

Повышение микротвердости поликристаллического материала в данном случае следует ожидать за счет оптимизации технологии модифицирования алмазных микропорошков и предварительного формирования на их поверхности наноструктурного покрытия на основе карбида кремния [7], а также за счет увеличения содержания кремния на исходных микропорошках и, соответственно, SiC в спеченном материале.

Спекание в условиях высоких давлений микропорошков алмаза, модифицированных титаном. Снижение давления спекания алмазных поликристаллов может быть достигнуто за счет термобарической обработки смеси алмазного порошка с добавками, выбранными из ряда металлов VIII группы, а также титана, молибдена и других, содержание которых в смеси составляет $6...50 \text{ мас.}\%$ [1; 12]. Недостатком получаемых по этой технологии поликристаллов является повышенное содержание в них металлических примесей, которые способствуют интенсивной графитизации алмаза при довольно низких температурах порядка $700 \text{ }^\circ\text{C}$, снижая эксплуатационные свойства материала. Для снижения количества металлических примесей в материале необходимо обеспечить полное связывание металла в карбид, в данном случае титана, что может быть достигнуто как оптимизацией режимов термобарической обработки, так и за счет формирования на поверхности алмазных зёрен наноструктурного титанового покрытия, что особенно актуально при спекании высокодисперсных порошков алмазов [8].

Для спекания использовали микропорошки алмаза статического синтеза ACM 14/10 и ACM 1/0. Термобарическую обработку (спекание) алмазных порошков осуществляли при давлении $5,5...6,0 \text{ ГПа}$ в диапазоне температур $1600...2000 \text{ }^\circ\text{C}$.

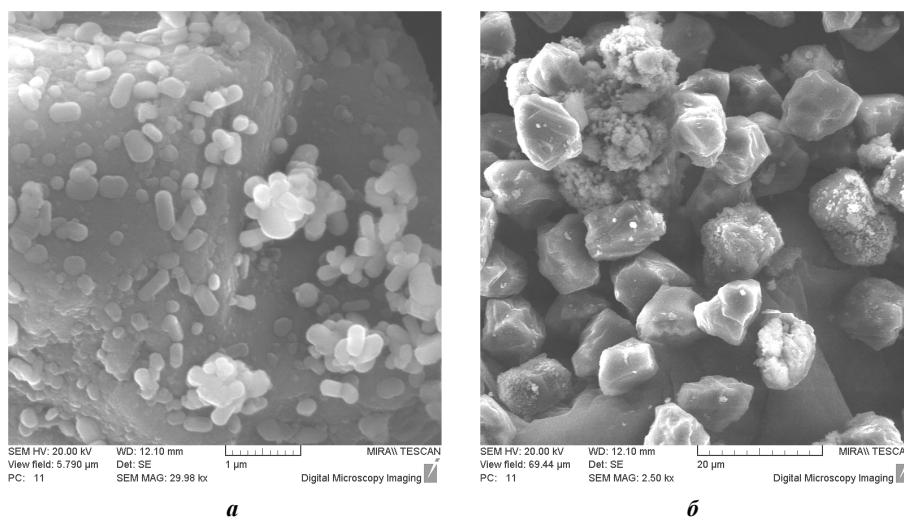
Модифицирование порошков алмаза осуществляли путем их отжига в защитной хлорсодержащей атмосфере в герметичном контейнере в присутствии дигирида титана. Температура модифицирования составила $900 \text{ }^\circ\text{C}$ при длительности 2 ч. В результате нагрева при температурах выше $300 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит разложение дигирида титана с образованием свободного титана по реакции:



Далее при температурах выше $600 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит образование метастабильных хлоридов титана, в частности образуется тетрахлорид титана:



Метастабильные хлориды титана разлагаются с выделением свободного титана на поверхности алмаза в виде частиц округлой и продолговатой формы со скругленными гранями, имеющих в основном размер в пределах $100...600 \text{ нм}$ (рис. 2). На некоторой части алмазных зёрен покрытие сформировано в виде «шубы», практически полностью покрывающей поверхность алмаза.



а – алмазные зёрна, покрытые кремнием; **б** – дендритные агломераты кремния;

Рисунок 2 – Внешний вид алмазных зёрен ACM 14/10 после модифицирования титаном

После операции модифицирования микропорошков алмаза титаном проводили их термобарическую обработку. Порошок АСМ 14/10 спекали под давлением 5 ГПа, а более мелкий порошок АСМ 1/0 – под давлением 6 ГПа. На рисунке 3 представлена микроструктура изломов полученных поликристаллов.

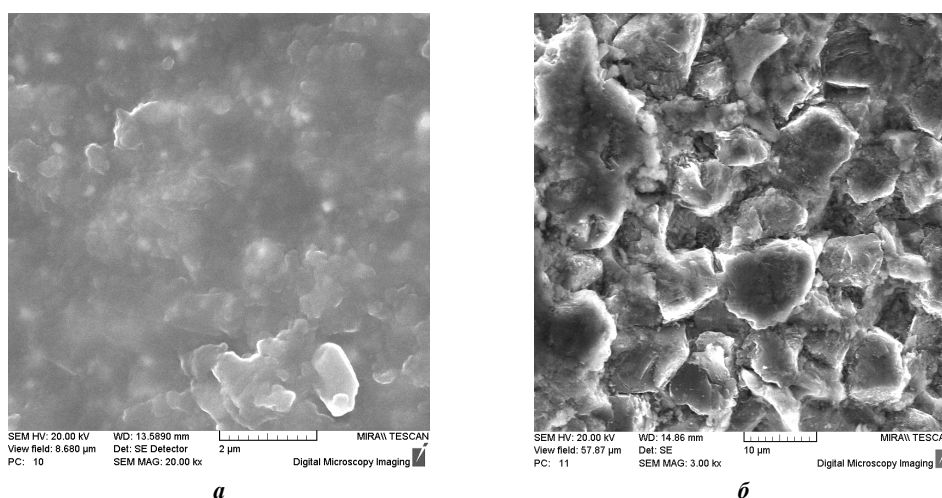


Рисунок 3 – Микроструктура алмазных поликристаллов на основе синтетических алмазных порошков марки АСМ 1/0 (а) и АСМ 14/10 после модифицирования Тi (б)

Спеченные материалы имеют поликристаллическое строение без видимых крупных пор и несплошностей. По границам зерен алмаза выделяются тонкие прослойки фаз на основе соединений титана.

Плотность поликристаллических сверхтвёрдых материалов в зависимости от температуры спекания находится в пределах $3,38...3,46 \text{ г/см}^3$. Ввиду высокой твердости спеченных материалов точно измерить длину диагонали отпечатка индентора для поликристаллов с максимальной плотностью не удалось; ориентировочно микротвердость ПСТМ, полученных как из микропорошка АСМ 1/0, так и из микропорошка АСМ 14/10 составляет не менее 70 ГПа.

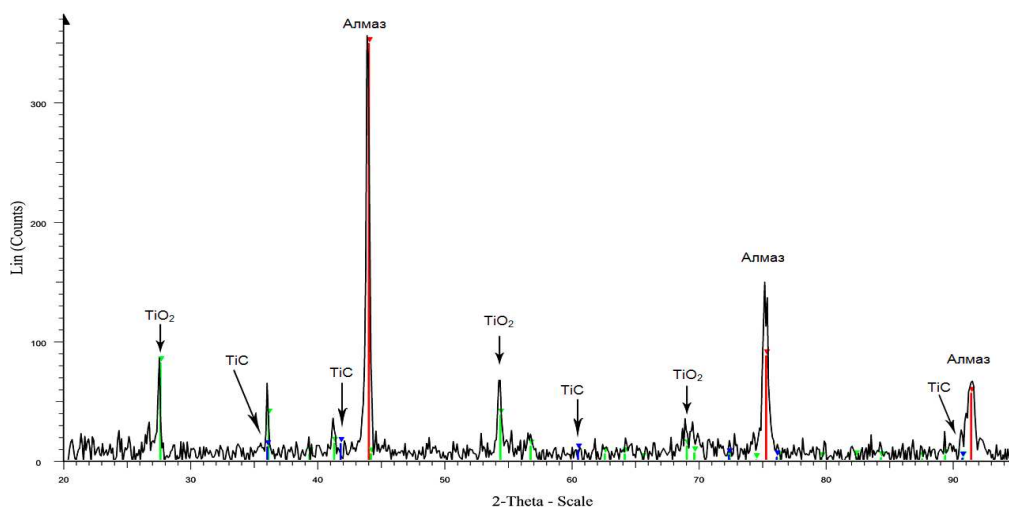


Рисунок 4 – Дифрактограмма композита, полученного из синтетического алмазного порошка АСМ 1/0 после модифицирования Тi и термобарического спекания. Давление спекания – 6 ГПа, температура – 2000 °С, время выдержки – 20 с

Рентгеноструктурные исследования ПСТМ на основе микропорошка АСМ 1/0 (рис. 4) показали, что кроме алмаза в спеченном материале присутствуют карбид и оксид титана. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) алмаза составляет около 50 нм, ОКР TiC и TiO₂ находится в пределах 100...120 нм. Образование оксида титана TiO₂ может быть объяснено частичным окислением титана в процессе модифицирования, а также при термобарическом спекании в ходе взаимодействия титана с кислородом, адсорбированным поверхностью алмазного микропорошка. Важно отметить, что в диапазоне давлений и температур, в котором осуществляли спекание, не происходит сильной графитизации алмаза (на рентгенограмме фиксируются только «следы» графита), что определяет высокую микротвердость полученного материала.

Заключение. Анализ морфологии алмазных микропорошков после их модифицирования кремнием показал, что кремний адсорбируется на поверхности алмазных зерен в виде частиц округлой (капельной) формы размерами 100...200 нм, которые в процессе роста объединяются в сплошную пленку, частично либо полностью покрывающую алмаз. Кроме того, кремний образует дендритные агломераты размерами до 5 мкм, которые состоят из отдельных ограненных частиц размерами 200...800 нм. Композиционный материал, спеченный под давлением 5,5 ГПа на основе модифицированного кремнием алмазного порошка, характеризуются однородной структурой, при этом связка в виде тонких прослоек равномерно распределена между алмазными зернами. Модифицирование микропорошков алмаза титаном позволяет проводить их термобарическое спекание при более низком давлении без графитизации алмаза. Это определяет высокую микротвердость поликристаллических сверхтвердых материалов, что наряду с высокодисперсной структурой материала позволяет использовать его в лезвийном инструменте для обработки твердых сплавов, керамики, других труднообрабатываемых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Инструменты из сверхтвердых материалов / Г.П. Богатырева [и др.]; под ред. Н.В. Новикова. – М.: Машиностроение, 2005. – 555 с.
2. Шульженко, А.А. Поликристаллические сверхтвердые материалы в режущем инструменте. Ч. 1 / А.А. Шульженко, С.А. Клименко // Инструментальный свет. – 1999. – № 4. – С. 14–16.
3. Витязь, П.А. Синтез и применение сверхтвердых материалов / П.А. Витязь, В.Д. Грицук, В.Т. Сенють. – Минск: Белорус. наука, 2005. – 359 с.
4. Голубев, А.С. Нитрид бора. Структура, свойства, получение / А.С. Голубев, А.В. Курдюмов, А.Н. Пилянкевич. – Киев: Наук. думка, 1987. – 200 с.
5. Курдюмов, А.В. Фазовые превращения в углероде и нитриде бора / А.В. Курдюмов, А.Н. Пилянкевич. – Киев: Наук. думка, 1979. – 188 с.
6. Способ получения композиционного материала из алмаза и карбида кремния: пат. РФ № 1729086 / А.А. Шульженко, Г. А. Воронин, А.С. Осипов; дата публ.: 27.11.1995.
7. Структурообразование карбидокремниевой матрицы в композиции «алмаз – карбид кремния» / В.Н. Ковалевский [и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 5. – С. 8–14.
8. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение / П.А. Витязь [и др.]; под ред. П.А. Витязя. – Минск: Беларус. навука, 2013. – 381 с.
9. Сенють, В.Т. Влияние модифицирования наноалмазов на структурные характеристики спеченных на их основе в условиях высоких давлений и температур сверхтвердых композитов / В.Т. Сенють // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Серия В. Промышленность. Прикладные науки. – 2014. – № 3. – С. 43–52.
10. Сверхтвердый композиционный материал на основе алмазов после модифицирования кремнием / В.Т. Сенють [и др.] // Современные проблемы производства и ремонта в промышленности: материалы 14-й междунар. науч.-техн. семинара, г. Свалява, 24–28 февр. 2014 г. – Киев: АТМ Украины, 2014. – С. 211–213.
11. Получение композитов на основе алмазного микропорошка, модифицированного Si / В.Т. Сенють [и др.] // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 11-й междунар. науч.-техн. конф., Минск, 28–30 мая. 2014 г. / Нац. акад. наук Беларуси; редкол.: А.Ф. Ильющенко (гл. ред.) [и др.]. – Минск: Беларус. навука, 2014. – С. 263–264.
12. Способ получения поликристаллического алмазосодержащего материала: пат. РФ № 2065834 / В.Б. Ракицкий, В.В. Ничипор, С.Н. Малышев; дата публ.: 27.08.1996.

Поступила 22.01.2016

THERMOBARIC SINTERING OF DIAMOND MICROPOWDERS MODIFIED BY SILICON AND TITANIUM

V. SENYUT, V. ZHORNIK, A. PARNITSKY, E. MOSUNOV, A. DUDAN

The results of the sintering of micropowders of diamond in a high pressure apparatus after their prior modification by titanium and silicon are presented. As a result of the modifying annealing in a protective atmosphere the composite diamond micropowders such as diamond – titanium and diamond – silicon are obtained. It is shown that during the thermobaric sintering of the modified diamond powders high-density compact superhard polycrystalline material is obtained, in which along the diamond grain boundaries ceramic binder based on silicon carbide and titanium carbide is formed.

Keywords: *modified diamond micropowders, charge, diamond grain, thermobaric sintering, polycrystalline material, nanostructured surface.*