

Для цитирования:

Сенють В.Т., Жорник В.И., Парницкий А.М., Валькович И.В. Изучение структуры поликристаллов на основе алмазных микропорошков после модифицирования карбидообразующими элементами. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 8. С. 60–63.

For citation:

Senyut V.T., Zhornik V.I., Parnitsky A.M., Val'kovich I.V. Studying of polycrystals structure based on diamond micropowders after modifying by carbide-forming elements. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 8. P. 60–63.

УДК 621.762:536.75

В.Т. Сенють, В.И. Жорник, А.М. Парницкий, И.В. Валькович

Владимир Тадеушевич Сенють (✉), Виктор Иванович Жорник, Александр Михайлович Парницкий, Игорь Владимирович Валькович

Лаборатория Наноструктурных и сверхтвердых материалов, Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, ул. Академическая, 12, Минск, Республика Беларусь, 220072

E-mail: vsenyut@tut.by (✉), zhornik@inmash.bas-net.by, europacorp@tut.by, valigvl@rambler.ru

**ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ НА ОСНОВЕ АЛМАЗНЫХ
МИКРОПОРОШКОВ ПОСЛЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ КАРБИДООБРАЗУЮЩИМИ
ЭЛЕМЕНТАМИ**

Представлены результаты термобарической обработки микропорошков алмаза после их модифицирования кремнием, титаном и вольфрамом. После предварительного отжига в защитной атмосфере получены композиционные алмазные микропорошки алмаз – кремний, алмаз – титан и алмаз – вольфрам. В результате спекания в условиях высоких давлений и температур модифицированных алмазных микропорошков происходит образование карбидов тугоплавких соединений, способствующих спеканию алмазных зерен.

Ключевые слова: микропорошки алмаза, поликристаллический сверхтвердый материал, модифицирование, высокие давления и температуры, спекание, карбиды

V.T. Senyut, V.I. Zhornik, A.M. Parnitsky, I.V. Val'kovich

Vladimir T. Senyut (✉), Victor I. Zhornik, Aleksandr M. Parnitskiy, Igor V. Val'kovich

Laboratory of Nanostructured and superhard materials, The Joint Institut of Mechanical Engineering of National Academy of Sciences of Belarus, Akademicheskaya st., 12, Minsk, Belarus, 220072

E-mail: vsenyut@tut.by (✉), zhornik@inmash.bas-net.by, europacorp@tut.by, valigvl@rambler.ru

**STUDYING OF POLYCRYSTALS STRUCTURE BASED ON DIAMOND MICROPOWDERS AFTER
MODIFYING BY CARBIDE-FORMING ELEMENTS**

Results of thermobaric processing of diamond micropowders after their modifying by silicon, titan and tungsten are presented. The composite diamond micropowders such as diamond – silicon, diamond – titan and diamond – tungsten are received after the preliminary annealing in the protective atmosphere. As a result of agglomeration of the modified diamond micropowders under the conditions of high pressures and temperatures the carbides formation of the refractory compounds promoting sintering of diamond grains takes place.

Key words: diamond micropowders, polycrystalline super hard material, modification, high pressure and temperatures, sintering, carbides

ВВЕДЕНИЕ

Традиционными методами получения поликристаллических сверхтвердых материалов (ПСТМ) на основе алмаза является 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]. Данные методы получения алмазных поликристаллов реализуются, как правило, при сверхвысоких давлениях 7-12 ГПа, что существенно удорожает их производство.

Поиск новых научных подходов и технологических решений, позволяющих добиться снижения давления спекания и, следовательно, себестоимости алмазных ПСТМ и улучшения их эксплуатационных характеристик, является сегодня одной 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 [2].

Для прочного связывания зерен алмаза необходимо, чтобы связка имела хорошую адгезию с поверхностью алмаза. Как показано в [3], 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 [4]. Введение добавок кремния в шихту на основе порошков алмаза приводит к формированию карбида кремния в системе углерод – кремний при термобарической обработке, что будет способствовать спекаемости зерен сверхтвердых материалов при более низких давлениях. Карбидообразующие элементы титан и

вольфрам традиционно используют при получении алмазосодержащих композитов и поликристаллов для повышения удержания алмазов в матрице и улучшения спекаемости материала.

Для более равномерного распределения в шихте и лучшего взаимодействия с алмазами в процессе термобарической обработки реакционно-активные добавки целесообразно наносить непосредственно на алмазные зерна с формированием на них сплошного или островкового покрытия, что особенно актуально при получении микро- и наноструктурных алмазных ПСТМ.

В наших исследованиях формирование покрытия на алмазных порошках (модифицирование поверхности порошков) проводили путем их высокотемпературного отжига в защитной атмосфере с осаждением активирующих добавок из газовой фазы в ходе газотранспортных реакций [5].

Цель работы – изучение структурных особенностей ПСТМ на основе микропорошков алмаза после их предварительного газофазного модифицирования активирующими добавками (кремний, титан, вольфрам) и спекания в условиях высоких давлений 5,0-6,0 ГПа.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЙ

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

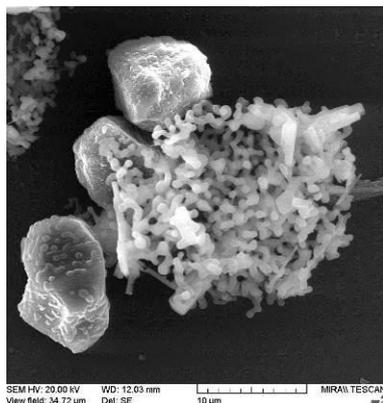
В ходе подготовки к термобарическому спеканию модифицирующий отжиг алмазных микропорошков с осаждением на их поверхность кремния проводили в защитной атмосфере в присутствии кремнийсодержащих соединений при температуре до 1223 К и изотермической выдержке до 3 ч. Для модифицирования порошков алмаза титаном осуществляли их отжиг в защитной атмосфере совместно с порошком дигидрида титана TiH_2 . Температура модифицирования составила 1173 К при длительности процесса 2 ч. По аналогичной технологии в защитной атмосфере осуществляли процесс модифицирования порошков алмаза вольфрамом. Температура модифицирующего отжига составила 1173 К, время модифицирования – до 4 ч. Источником вольфрама служил порошок оксида вольфрама WO_3 .

Термобарическую обработку алмазного порошка выполняли в аппарате высокого давления «наковальня с лункой» в диапазоне давлений 5,5-6,0 ГПа и температурах 1873-2273 К.

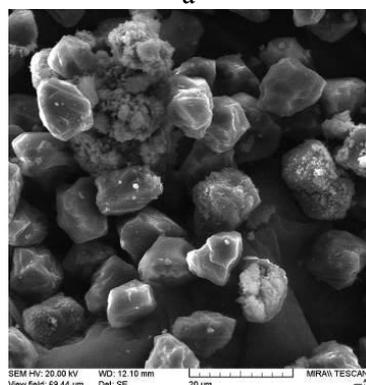
Исследование алмазного микропорошка после модифицирования, а также спеченных поликристаллов осуществляли на сканирующем электронном микроскопе высокого разрешения «Mira» фирмы «Tescan» (Чехия) с микрорентгено-спектральным анализатором «INCA Energy 350». Изучение элементного состава порошков и поликристаллов осуществляли методом МРСА. Рентгеновские исследования порошков выполнены на дифрактометре фирмы «Bruker» D8 ADVANCE в $Cu-K\alpha$ излучении в автоматическом режиме съемки.

Структурные исследования микропорошков алмаза после модифицирования

Проведенный анализ морфологии модифицированных алмазных порошков показал, что кремний адсорбируется на поверхности алмазных зерен в виде частиц округлой (каплевидной) формы размерами 100-200 нм, которые в процессе роста объединяются в сплошную пленку, частично либо полностью покрывающую алмаз (рис. 1, а). Кроме того, в шихте образуются отдельные дендритные агломераты на основе частиц кремния размерами до 5 мкм, состоящие из кристаллитов размером 200-800 нм.



а



б

Рис.1. Морфология микропорошка алмаза АСМ 14/10 после модифицирования Si (а), Ti (б)
Fig. 1. The morphology of the diamond micropowder АСМ 14/10 after modifying by Si (а), Ti (б)

Титан и вольфрам на поверхности алмазных зерен формируют покрытие на основе частиц округлой и продолговатой формы со скругленными гранями. Высота образованных «островковых» областей составляет порядка 100 нм, их размер в продольном направлении в основном находится в пределах 100-600 нм (рис. 1, б). На значительной части алмазных зерен покрытие представляет собой «шубу», практически полностью покрывающую поверхность алмаза.

Структурные исследования спеченных алмазных поликристаллов

Последующее термобарическое спекание модифицированного кремнием алмазного микропорошка проводили при давлении 5,5 ГПа. В ходе исследования морфологии поверхности излома спеченных в оптимальных условиях алмазных поликристаллов микропор, а также инородных включений и локальных скоплений связки не обнаружено.

Спеченный материал характеризуется однородной структурой, при этом связка в виде прослоек кремния и карбида кремния субмикронных размеров равномерно распределена между алмазными зернами и имеет хорошую адгезию с поверхностями частиц алмаза. Однако полученный при данных параметрах термобарического спекания ПСТМ характеризуется повышенной хрупкостью, что возможно связано с недостаточным содержанием карбида кремния, образующегося в ходе химической реакции кремния с углеродом. Увеличение длительности изотермической выдержки и повышение температуры спекания при данном давлении с целью полного связывания кремния в карбид приводит к графитизации алмаза и снижению плотности материала.

Нами было сделано предположение, что повышение физико-механических характеристик поликристаллов в данном случае может быть достигнуто как за счет предварительного формирования на поверхности алмаза наноструктурного покрытия на основе карбида кремния, так и за счет увеличения содержания кремния на исходных алмазных микропорошках и, соответственно, карбида кремния SiC в спеченном материале.

Термобарическую обработку модифицированных титаном и вольфрамом микропорошков алмаза АСМ 14/10 и АСМ 1/0 проводили при следующих условиях: порошок АСМ 14/10 спекали под давлением 5 ГПа, а более дисперсный порошок АСМ 1/0 – под давлением 6 ГПа. Плотность полученных ПСТМ в зависимости от температуры спекания находится в пределах 3,4-3,5 г/см³. Рент-

геноструктурные исследования образцов на основе микропорошков алмаза после модифицирования титаном показали присутствие в них карбида и оксида титана. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) алмаза в спеченном материале составляет порядка 50 нм, а ОКР карбида (TiC) и оксида (TiO₂) титана находятся в пределах 100-

120 нм. В случае использования алмазных микропорошков, модифицированных вольфрамом, в поликристаллах на их основе отмечено присутствие наноструктурного карбида вольфрама WC (рис. 2).

Важно отметить, что в диапазоне давлений и температур, в котором осуществляли спекание модифицированных титаном и вольфрамом алмазных микропорошков, не происходит заметной графитизации алмаза (на рентгенограмме фиксируются только «следы» графита), что способствует формированию материалов с высокими физико-механическими характеристиками.

Модифицирование микропорошков алмаза позволяет проводить их термобарическое спекание при более «мягких» условиях и увеличить за счет этого линейные размеры спекаемых ПСТМ. Полученные алмазные поликристаллы перспективны для использования в лезвийном инструменте для чистовой обработки твердых сплавов, керамики, других труднообрабатываемых материалов.

ВЫВОДЫ

В результате модифицирования кремнием на поверхности алмазных зерен микропорошков АСМ происходит образование покрытия островкового типа, состоящего из частиц кремния каплевидной формы размером 100-200 нм. Титан и вольфрам осаждаются в виде частиц округлой и продолговатой формы со скругленными гранями; их размер в основном находится в пределах 100-600 нм, а толщина составляет порядка 100 нм. Покрытие на основе титана и вольфрама на большей части зерен АСМ представляет собой «шубу», полностью покрывающую поверхность алмаза.

При термобарическом спекании модифицированных алмазных микропорошков происходит формирование тугоплавких соединений на основе кремния, титана и вольфрама, способствующих спеканию алмазных зерен.

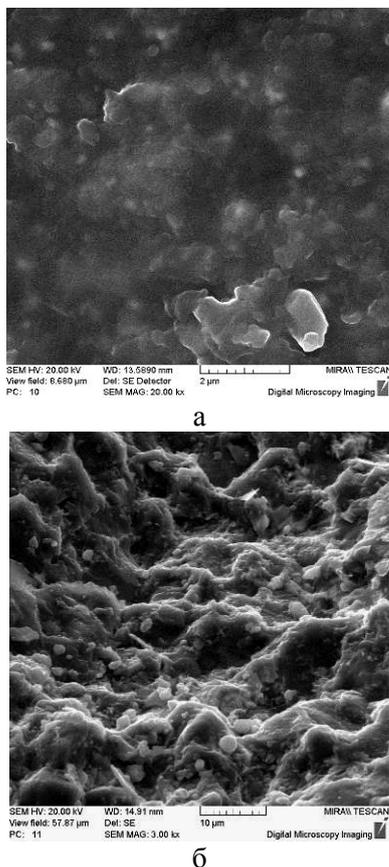


Рис. 2. Микроструктура спеченных алмазных поликристаллов на основе синтетических алмазных микропорошков: АСМ 1/0 после модифицирования Ti (а); АСМ 14/10 после модифицирования W (б)

Fig. 2. The microstructure of the sintered diamond polycrystals on the basis of synthetic diamond micropowders: ACM 1/0 after modifying by Ti (a); ACM 14/10 after modifying by W (б)

ЛИТЕРАТУРА

1. Шульженко А.А., Клименко С.А. *Инструментальный свет*. 1999. № 4. С. 14–16.
2. Инструменты из сверхтвердых материалов / Под ред. Новикова Н.В. М.: Машиностроение. 2005. 555 с.
3. Шульженко А.А., Воронин Г.А., Осипов А.С. Патент РФ № 1729086.
4. Ковалевский В.Н., Гордеев С.К., Корчагина С.Б., Фомихина И.В., Жук А.Е. *Огнеупоры и техническая керамика*. 2005. № 5. С. 8–14.
5. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение. / П.А. Витязь, В.И. Жорник, А.Ф. Ильющенко, В.Т. Сенють, А.И. Комаров, А.П. Корженевский, А.В. Ивахник. Минск: Бел. Наука. 2013. 381 с.

REFERENCES

1. Shul'zhenko A.A., Klimenko S.A. *Instrumentalnyi svet*. 1999. N 4. P. 14 – 16 (in Russian).
2. Instrument from super hard materials. / Ed. N.V. Novikov. M.: Mashinostroenie. 2005. 555 p. (in Russian).
3. Shul'zhenko A.A., Voronin G.A., Osipov A.S. RF Patent № 1729086. (in Russian).
4. Kovalevsky V.N., Gordeev S.K., Korchagina S.B., Fomikhina I.V., Zhuk A.E. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2005. N 5. P. 8–14 (in Russian).
5. Nanodiamonds of detonation synthesis: preparation and application / P.A. Vityaz, V.I. Zhornik, A.F. Il'yushchenko, V.T. Senyut, A.I. Komarov, A. P. Korzhenevsky, A.V. Ivakhnik. Minsk: Belorusskaya Nauka. 2013. 381 p. (in Russian).