

**МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ, МЕТАЛЛУРГИЯ**

УДК 621.762:536.75

*П. А. ВИТЯЗЬ, В. Т. СЕНЮТЬ***СИНТЕЗ И ПРИМЕНЕНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ  
ИНСТРУМЕНТАЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ***Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск**(Поступила в редакцию 02.07.2015)*

**Введение.** Традиционные технологии лезвийной обработки деталей из легированных сталей, чугунов, жаропрочных сплавов, износостойких покрытий во многом исчерпали свои возможности и не отвечают требованиям производств будущего. Современный подход к свойствам поверхностных слоев прецизионных деталей машин, приборов и изделий, производительности и себестоимости их обработки предполагает развитие новых и совершенствование известных методов финишной обработки поверхности, которые отвечают современным эксплуатационным и технологическим требованиям. Наиболее значимые тенденции в современной технологии обработки резанием, такие как замена шлифования лезвийной обработкой для деталей высокой твердости, обработка без применения смазочно-охлаждающих технологических средств или с минимальным смазыванием, микрообработка и высокоточная обработка требуют увеличения эксплуатационных характеристик поликристаллических сверхтвердых материалов (ПСТМ), прежде всего, твердости до 60–100 ГПа, модуля упругости до 600–1000 ГПа, термостойкости до 900–1300 °С. Чистота и точность обрабатываемых деталей зависят от размеров зерен алмаза и кубического нитрида бора (КНБ), а также от размеров связующих тугоплавких соединений. Чем меньше абразивное зерно, тем выше чистота обрабатываемой поверхности. Первостепенной задачей является получение инструмента, обеспечивающего чистоту поверхности после обработки резанием выше 9-го класса.

Реализация данных тенденций возможна за счет применения инструмента из наноструктурных ПСТМ, так как переход от микронного диапазона размера частиц или кристаллитов к субмикронному и нанометрическому размерам предполагает значительное повышение физико-механических свойств и эксплуатационных характеристик материалов, а также возможность формирования острых режущих граней, сопоставимых с острыми гранями природного алмаза. Кроме того, микропорошки сверхтвердых материалов (алмаз и КНБ), используемые в настоящее время для микрозернистых ПСТМ, обладают значительной хрупкостью, и при точении труднообрабатываемых материалов наблюдается скалывание режущей кромки, что ухудшает качество поверхности при ее обработке. Данные материалы, полученные на основе нанопорошков либо на основе композиций, включающих в себя нано- и микропорошки, также будут обладать улучшенными физико-механическими характеристиками, в том числе высокой трещиностойкостью, что важно при обработке материалов в условиях прерывистого резания [1, 2].

Практика использования инструментов показывает, что наноструктурные сверхтвердые материалы в виде компактов, содержащие частицы СТМ в матрице, либо в виде поликристаллических блоков позволяют повысить эффективность процесса механической обработки деталей машин. В этой связи особую актуальность приобретает разработка технологических основ синтеза наноструктурных СТМ и их последующего компактирования со связующим и без него для производства лезвийного и абразивного инструментов [3–5].

В настоящее время сотрудники лаборатории наноструктурных и сверхтвердых материалов Объединенного института машиностроения НАН Беларуси развивают следующие направления исследований в области синтеза наноструктурных сверхтвердых материалов на основе алмазов и плотных модификаций нитрида бора (BN):

термобарический синтез микро-, субмикро- и наноструктурных порошков КНБ с использованием катализаторов-растворителей;

синтез наноструктурных порошков алмаза и КНБ из механоактивированных порошков графита и гексагонального BN;

синтез порошков и поликристаллов на основе плотных форм BN с применением химико-термического модифицирования исходной реакционной шихты;

синтез высокодисперсных ПСТМ на основе КНБ с использованием нанопорошков алмазов в качестве активаторов фазового превращения;

спекание в условиях высоких давлений и температур ПСТМ на основе композиций из модифицированных микро-, ультра- и наноструктурных порошков КНБ с добавлением тугоплавких соединений;

получение алмазных ПСТМ (поликристаллических компактов и наноструктурных порошков) путем спекания модифицированных наноалмазов в условиях высоких давлений и температур.

получение композиционных материалов на основе наноструктурных порошков алмаза и КНБ для абразивной обработки.

***Синтез микро-, субмикро- и наноструктурных порошков кубического нитрида бора в условиях высоких давлений и температур с использованием катализаторов-растворителей.***

Известно [6], что процесс образования порошков КНБ инициируют щелочные и щелочно-земельные металлы, их нитриды, бориды, гидриды, фториды. Границы областей синтеза с использованием данных веществ и соединений находятся выше 4,0 ГПа. Вблизи линии термодинамического равновесия получают крупные кристаллы КНБ. При удалении от линии термодинамического равновесия возрастают скорости зарождения и роста кубической модификации BN, что при прочих равных условиях приводит к уменьшению величины синтезируемых частиц КНБ до субмикро- и наноразмеров. Использование катализаторов-растворителей при синтезе нано- и ультрадисперсных порошков КНБ позволяет существенно снизить давление и температуру фазового перехода гексагонального нитрида бора (ГНБ) в кубическую модификацию, повысить выход и дисперсность конечного продукта.

Величина межфазной энергии на поверхности раздела КНБ – расплав более высокая, чем при синтезе алмаза. Энергия образования зародышей КНБ критического размера, высокая энергия активации роста, низкий коэффициент диффузии BN в расплавах на основе систем, традиционно используемых для синтеза КНБ, обуславливают относительно низкую частоту зародышеобразования КНБ и делают невозможным кристаллизацию КНБ ниже пороговой температуры даже при появлении в системе жидкой фазы. В ходе проведенных исследований установлено, что введение в шихту для синтеза КНБ легко разлагающихся водород- и азотсодержащих соединений приводит к снижению поверхностной энергии границы раздела зародыш КНБ – расплав и к низкой величине работы образования критических зародышей КНБ [7, 8].

Изучено влияние флюидной составляющей на основе соединения щелочных и щелочно-земельных металлов с азотом, водородом и фтором, снижающей энергию активации фазового превращения, на параметры кристаллизации КНБ в системах Mg – B – N и Li – B – N [9, 10].

Установлено, что в присутствии флюидных фаз давление кристаллизации КНБ в традиционных ростовых системах существенно снижается. Например, в системе ГНБ – MgB<sub>2</sub> – NH<sub>3</sub> кристаллизация КНБ наблюдается вплоть до давлений порядка 2 ГПа, что позволяет увеличить реакционный объем в 2–5 раз по сравнению с базовым вариантом технологии.

На основе проведенных исследований [11, 12] впервые синтезированы микропорошки КНБ в системе BN – NaN<sub>3</sub>. Оптимальные температурные условия, при которых достигается наибольшая степень превращения ГНБ в смеси с 20 мас.% азиды натрия в КНБ, соответствуют интервалу 1740–2020 К в области 5,0–5,5 ГПа. Время синтеза микропорошков КНБ размерами не более 5 мкм в аппарате высокого давления (АВД) типа «наковальня с лункой» не превышает 30 с.

Максимальный выход микропорошков КНБ составил 72%. Монокристаллический порошок КНБ светло-желтого цвета, полученный в системе  $\text{BN} - \text{NaN}_3$ , обладает прочностными и абразивными качествами, не уступающими высокопрочным порошкам, традиционно синтезируемым в системе  $\text{BN} - \text{Li}_3\text{N}$  [13].

В настоящее время в лаборатории наноструктурных и сверхтвердых материалов Объединенного института машиностроения НАН Беларуси выполняются исследования влияния азотсодержащих добавок на параметры кристаллизации и выход нано- и ультрадисперсных порошков КНБ. В качестве азотсодержащих добавок выбраны нитриды кремния, алюминия и титана.

Установлено, что введение в состав шихты 5 мас.% нитрида кремния приводит к увеличению максимальной степени превращения до 0,37 при 1950 К. Содержание нанопорошков во фракции 1/0 составило 18%, что на 15% выше, чем для нелегированной системы. Введение 0,5–1,0 мас.% нитрида кремния повышает общий выход нано- и ультрадисперсных порошков КНБ до 48–52%.

**Синтез наноструктурных порошков алмаза и кубического нитрида бора из механоактивированных порошков графита и гексагонального нитрида бора.** Альтернативный способ формирования наноструктуры в материалах – обработка в условиях глубокой пластической деформации при интенсивных сдвиговых воздействиях.

Экспериментальные исследования [14] показали значительное влияние сдвиговых деформаций на структурные и фазовые превращения в процессе синтеза плотных модификаций углерода и нитрида бора. Они приводят, в частности, к существенному уменьшению давления фазовых превращений и к изменению характера фазового превращения с обратимого на необратимый, когда эти фазы используются в технических приложениях.

Применение атриторов, планетарных и вибрационных мельниц, в которых реакционная шихта, помещенная в реакционную камеру, постоянно находится под воздействием высокого давления и сдвиговых деформаций, изменяет структуру и фазовый состав исходных порошков графита и ГНБ. В результате механоактивации реакционной шихты на основе ГНБ, обработанной в вибромельнице, а затем подвергнутой сжатию на прессовой установке в АД до давления 7,7 ГПа, достигается снижение температуры синтеза кубической модификации BN на 200 °С при прочих равных условиях по сравнению с необработанной шихтой [14].

Исследования процесса обработки ГНБ в шаровой мельнице показали, что в этом случае происходит измельчение частиц порошка, сопровождающееся уменьшением размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) частиц ГНБ с 120 нм для необработанного до 100 нм для обработанного в течение 7,5 ч и до 63 нм для обработанного в течение 15 ч порошка ГНБ. Наблюдаются также уменьшение параметров решетки и, как следствие, снижение объема элементарной ячейки в первом случае на 0,059% и во втором на 0,171%. Сдвиг рефлексов при увеличении времени механической обработки в сторону больших углов и их уширение свидетельствуют о развитии дефектной структуры ГНБ. Фазовый состав порошка при этом не изменяется.

В ходе изучения [15, 16] порошков ГНБ, подвергнутых механоактивации в атриторе, установлено, что атриторная обработка высокой интенсивности приводит к значительному увеличению удельной поверхности частиц BN. После измельчения в течение 10 мин величина удельной поверхности порошка нитрида бора возрастает от 2,4 до 85,5 м<sup>2</sup>/г. Дальнейшее измельчение в течение 4,0 ч позволяет получить частицы нитрида бора размерами 35–300 нм.

Также исследована тонкая структура порошковой шихты на основе ГНБ после атриторной механоактивации. Определен характер изменения таких параметров, как интенсивность кристаллического пика  $I_{(002)}$  для ГНБ, межслоевое расстояние  $d_{(002)}$ , высота кристаллитов  $L_c$  гексагонального BN. Показано, что при обработке в начальный период времени резко снижается значение  $I_{(002)}$ , уменьшаются межслоевое расстояние  $d_{(002)}$  и  $L_c$ . По мере обработки значение  $d_{(002)}$  увеличивается. При продолжительной обработке происходит трансформация субструктуры частиц ГНБ от кристаллической к нанокристаллической и аморфной.

Рентгеноструктурный анализ, выполненный на порошках BN, механоактивированных в течение 1–4 ч, позволил установить, что по мере увеличения времени механоактивации в порошках, кроме гексагонального BN, наблюдается появление рефлексов, соответствующих кубической, а также вюрцитной и ромбоэдрической фазам BN [14–16].

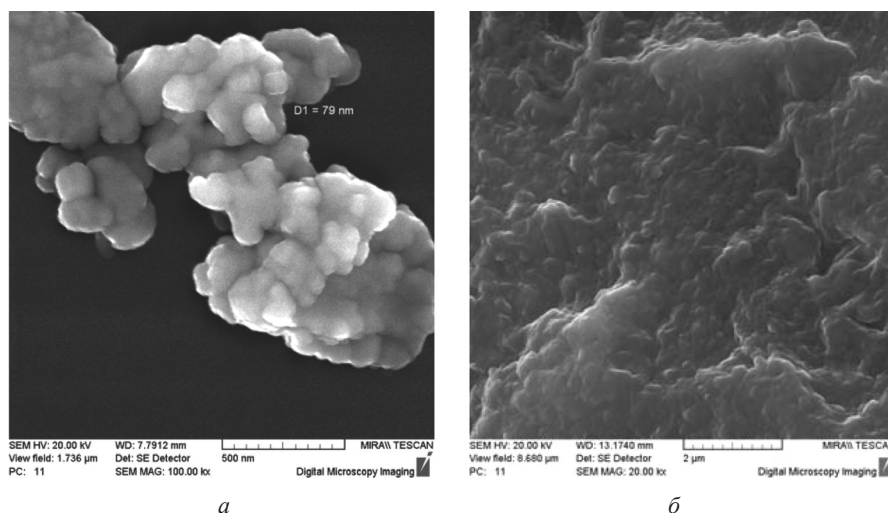


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение наноструктурного порошка КНБ,  $\times 100\,000$  (*а*), структура наноматериала на основе BN после механоактивации и спекания под давлением 2,5 ГПа при 1300 °С (*б*)

Исследования морфологии частиц порошка BN после механоактивации в атриторе [17] позволили установить, что порошок состоит из наноразмерных частиц, которые объединяются в конгломераты округлой формы размерами от 1 до 2 мкм. Сами частицы BN (от 80 до 100 нм) имеют пластинчатую форму и характеризуются размерами ОКР порядка 10 нм, что сравнимо с ОКР наноалмазов детонационного синтеза (рис. 1, *а*).

В результате спекания активированного порошка BN в условиях высоких статических давлений 2,5–4,0 ГПа в диапазоне 1000–1300 °С при изотермической выдержке 15 с получен компактный наноматериал, в котором сохранены размеры, морфология и фазовый состав частиц BN, сформированные в ходе механоактивации порошка (рис. 1, *б*). При дальнейшем росте температуры спекания в диапазоне давлений до 4 ГПа в материале происходит обратный фазовый переход образовавшихся плотных фаз BN в гексагональную модификацию. Данный процесс фиксируется на рентгенограммах по сильному возрастанию интенсивности рефлекса (002) ГНБ, а также по снижению величины плотности материала. Напротив, материал, полученный в области термодинамической стабильности КНБ при давлениях порядка 6,0–7,0 ГПа и температурах спекания 2000–2300 °С, состоит только из наноструктурного кубического BN [15, 18].

Методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) исследовали морфологию поверхности и излома материала, полученного в оптимальных условиях спекания. Установлено, что средний размер кристаллитов КНБ в этом случае составляет около 600 нм. Обнаружены также более крупные кристаллиты до частицы 1100 нм, образовавшиеся в результате рекристаллизации исходных частиц (рис. 2, *а*). На гранях некоторых кристаллитов наблюдаются наросты размером 20–25 нм. Анализ структуры материала показал, что в данном случае в основном формируются полиэдрические частицы. Небольшая доля частиц КНБ в полученном наноструктурном материале имеет округлую форму.

Кроме изучения влияния механоактивации на структурные и фазовые превращения в BN проводились также исследования по атриторной обработке шихты для синтеза алмаза, состоящей из графита марки ГМЗ ОСЧ и катализатора – эвтектики Ni – Mn [14].

В результате механического воздействия на реакцию смесь увеличиваются число и соответственно площадь контактов между ее компонентами. Сдвиговые деформации способствуют возникновению и накоплению в исходной структуре графита различных дефектов, в том числе дислокаций, дефектов упаковки, облегчающих в дальнейшем перестройку углеродных связей. Как показали результаты экспериментов, наиболее эффективной оказалась атриторная обработка шихты в этиловом спирте. После механической активации в компонентах шихты (графит, катализатор) образуется большое количество дефектов, в результате термобарические параметры синтеза существенно снижаются. При этом в 2–3 раза повышается процент выхода синтезируемого продукта, в 3–4 раза уменьшается время синтеза. При изменении параметров процесса

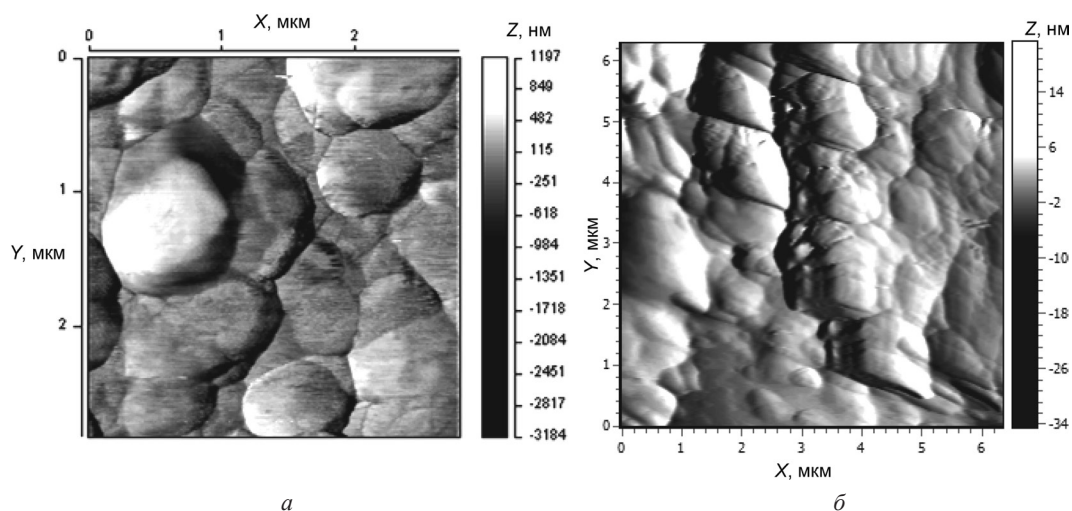


Рис. 2. АСМ-изображения изломов ПСТМ на основе КНБ после механоактивации и термобарического спекания VN под давлением 7,0 ГПа (а) и после термобарического спекания ГНБ, модифицированного алюминием (б)

активации и времени последующего синтеза в условиях высоких давлений получены алмазные порошки, соответствующие как нано-, так и ультрадисперсному диапазону зернистостей.

**Синтез порошков и поликристаллов на основе плотных форм VN с применением химико-термического модифицирования исходной реакционной шихты.** В настоящее время в лаборатории наноструктурных и сверхтвердых материалов Объединенного института машиностроения НАН Беларуси получили развитие направления синтеза плотных форм VN, относящиеся к разновидности метода получения КНБ с применением каталитически активных добавок. Примером такого подхода может служить технология синтеза ПСТМ на основе КНБ из порошка ГНБ, модифицированного алюминием. Последний активирует в условиях высоких давлений и температур фазовое превращение ГНБ → КНБ. В результате предварительной химико-термической обработки в атмосфере галогенидов алюминия на слоистых частицах ГНБ происходит осаждение алюминия в виде отдельных кластеров размерами 20–50 нм. Активность алюминия как катализатора значительно усиливается при уменьшении размеров его частиц. В результате высокотемпературного отжига ГНБ в парах галогенидов алюминия (летучих метастабильных соединений алюминия) происходит осаждение алюминия на поверхности частиц ГНБ в виде кластеров и/или наноструктурных слоев с частичным растворением алюминия в VN. Кроме того, вследствие химических реакций VN с Al на поверхности частиц ГНБ образуются наноразмерные борид ( $AlB_2$ ) и нитрид алюминия (AlN). Последний также способствует фазовому превращению гексагонального VN в кубический [19, 20].

Алюминий в процессе высокотемпературного отжига может частично переходить в наноструктурный нестехиометричный оксид алюминия, который дополнительно способствует дисперсному упрочнению и измельчению структуры синтезируемых поликристаллов.

Результаты структурных исследований материала, полученного после синтеза при давлении 5,5 ГПа, позволяют заключить, что кристаллы КНБ в основном имеют пластинчатую форму, что свидетельствует о мартенситном характере превращения в VN. Размер частиц в ПСТМ 1–3 мкм, толщина пластинок составляет около 0,5 мкм. С повышением давления термобарической обработки до 7,0 ГПа наблюдается уменьшение размеров кристаллов КНБ до 1 мкм и менее.

Рентгеноструктурные исследования показали, что в образцах, полученных при давлении 5,5 ГПа и температурах спекания 1800–2000 °С, наряду с ГНБ и КНБ присутствует вюрцитный нитрид бора (ВНБ). При увеличении температуры до 2200–2300 °С наличия на дифрактограммах промежуточных фаз VN не отмечалось, были только линии, принадлежащие КНБ. Кроме VN в образцах отмечены AlN,  $AlB_2$ , а также корунд  $Al_2O_3$  и оксид алюминия нестехиометричного состава  $Al_{2,6}O_4$ . Из-за большого количества дисперсных фаз в полученном материале полуколичественный анализ выполнен в первом приближении. Размер ОКР КНБ равен 50 нм,  $AlB_2$  – 30 нм,  $Al_2O_3$  – 260 нм, AlN – 200 нм.

Анализ, проведенный с помощью метода АСМ, показал, что поверхность образцов текстурированная, наблюдается преимущественное направление расположения частиц. Сами частицы деформированные и образуют плотные агрегаты размером до 7 мкм. Размер отдельных поликристаллических частиц 1–3 мкм, причем при увеличении времени спекания в структуре материала отмечается появление поликристаллических областей (зерен) размерами до 5 мкм. По границам частиц в агрегатах и на поверхности поликристаллических частиц присутствуют включения размером около 100–150 нм [21]. Полученный материал обладает достаточно высокими твердостью (35–38,5 ГПа) и трещиностойкостью (11,5–12,9 МПа·м<sup>1/2</sup>) и перспективен для чистой лезвийной обработки закаленных сталей. На рис. 2, б показана структура излома наноструктурного поликристаллического материала на основе КНБ, полученного из модифицированного алюминием ГНБ.

**Синтез высокодисперсных поликристаллических сверхтвердых материалов на основе кубического нитрида бора с использованием нанопорошков алмазов в качестве активаторов фазового превращения.** Высокие значения удельной площади поверхности и границ раздела обуславливают каталитическую активность нанокристаллических веществ. Наночастицы металлов и сплавов давно и успешно применяются для катализа химических реакций [22]. Представляет интерес использование в качестве катализатора при синтезе СТМ углеродных наночастиц, обладающих высокими удельной поверхностью и поверхностной энергией.

В лаборатории наноструктурных и сверхтвердых материалов Объединенного института машиностроения НАН Беларуси проводятся экспериментальные работы по использованию в качестве катализатора синтеза алмаза и КНБ частиц наноалмазов. Наноалмазы представляют собой одну из наиболее химически активных из известных форм углерода с высокоактивным состоянием поверхности, величина которой может достигать до 400 м<sup>2</sup>/г. Каждый кристаллит имеет большое число неспаренных электронов ((3–7)·10<sup>19</sup> спин/см<sup>3</sup>) и представляет мощный множественный радикал [23].

В случае термобарической обработки ГНБ с добавками наноалмазов установлено, что процесс фазового превращения из гексагональной в кубическую модификацию ВN при синтезе в условиях высоких давлений до 7 ГПа протекает при аномально низких температурах 300–500 °С в течение 5–10 мин [14, 24, 25].

С увеличением температуры до 600 °С время образования кубической модификации сокращается до 100–150 с. Дальнейший рост температуры приводит к снижению времени образования КНБ. При температуре 1000 °С кубическая фаза фиксируется после изотермической выдержки в течение 60 с. При этой же температуре после выдержки в течение 10–15 с фиксируется образование ВНБ. С увеличением температуры синтеза до 1300 °С при выдержке в течение 10–15 с появляется кубическая модификация ВN.

На рис. 3, а представлено электронно-микроскопическое изображение частиц КНБ, синтезированных с использованием наноалмазов. В данных условиях термобарической обработки наблюдаются следы ВНБ, при увеличении температуры рефлекссы данной модификации исчезают, что вызвано ее переходом в КНБ.

Данный метод синтеза интересен еще и тем, что позволяет получать композиционные материалы с практически монодисперсными частицами сверхтвердой компоненты размерами 1–2 мкм, содержание которой может изменяться от 10 до 90%. Процесс синтеза КНБ проходит через разупорядочение структуры ГНБ, зарождение нанокристаллического КНБ на зародышах из наноалмазов и рост кристаллов КНБ.

Установлены зависимости выхода годного продукта и размеров частиц КНБ от температуры и времени синтеза. На рис. 3, б показана структура материала, содержащего частицы КНБ с размерами порядка 1 мкм.

Результаты проведенных исследований показывают, что процесс образования КНБ с использованием нанокатализатора, в роли которого выступают частицы наноалмазов, имеет ряд особенностей:

трансформация частиц ГНБ осуществляется в широком диапазоне давлений и температур, в том числе ниже линии равновесия ГНБ → КНБ;

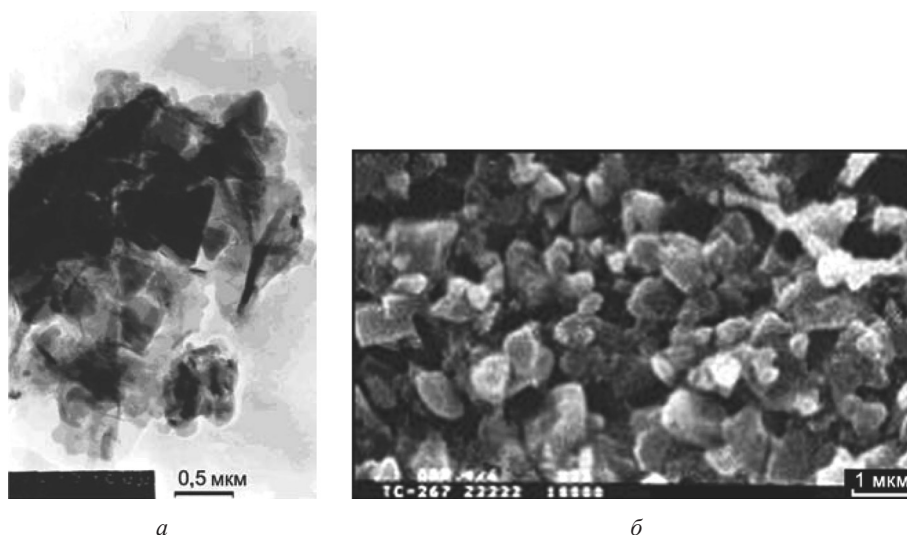


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение частиц КНБ после синтеза с применением наноалмазов в качестве активатора фазового превращения (а), структура материала, содержащего монодисперсные частицы КНБ с размерами порядка 1 мкм; время синтеза 20 с (б)

превращение в частицах ГНБ происходит по сдвиговому и диффузионному механизмам. При этом нет необходимости во внедрении частиц катализатора между базисными плоскостями ГНБ, как это имеет место при использовании традиционных металлов-катализаторов синтеза.

Применение наноалмазов позволяет синтезировать в условиях высоких давлений и температур порошки КНБ субмикронных и микронных размеров. При этом в шихту не вводят дополнительно металлы-катализаторы, что повышает качество получаемых частиц, прежде всего, их термостойкость. Важное преимущество катализатора на основе наноалмазов – более низкая температура образования плотных модификаций нитрида бора по сравнению с условиями образования КНБ, которые характерны при использовании традиционных катализаторов.

Кроме того, применение наноалмазов в качестве активатора фазовых превращений позволяет упростить процесс очистки порошков КНБ и увеличить срок службы АД за счет более низких технологических режимов синтеза.

**Спекание в условиях высоких давлений и температур поликристаллических сверхтвердых материалов на основе композиций из модифицированных микро-, ультра- и наноструктурных порошков кубического нитрида бора с добавлением тугоплавких соединений.** Разработка методов получения сверхтвердых поликристаллов на основе нано- и субмикропорошков плотных форм нитрида бора (кубического и вюрцитного) для чистовой обработки закаленных сталей и износостойких покрытий является весьма актуальной практической задачей. Для ее решения разработан метод спекания под давлением субмикропорошков КНБ каталитического синтеза с размерами 0,3–0,5 мкм, а также ВНБ взрывного синтеза с размерами частиц в пределах 0,3–5 мкм. Перед спеканием порошки по специально разработанной технологии подвергались высокотемпературному отжигу при 900–950 °С [26] в парах галогенидов тугоплавких металлов (W, Ti), а также алюминия Al для формирования диффузионного покрытия зерен порошков КНБ и ВНБ [27].

Анализ структуры полученных поликристаллов показал, что материал в основном состоит из зерен размерами 0,5–0,8 мкм с нанодисперсной субструктурой. При этом крупных зерен КНБ более 1 мкм в образцах не образовалось, что свидетельствует о заторможенности собирательной рекристаллизации при высокотемпературном спекании. В ходе рентгеновских исследований не отмечено образования ГНБ. Данные образцы обладали высокими плотностью и механической прочностью по сравнению с поликристаллами из порошков КНБ без специального покрытия. Микротвердость полученных образцов материала в зависимости от температуры спекания составляет 20–25 ГПа.

Выполненный рентгеноструктурный анализ спеченных ПСТМ показал наличие боридов и нитридов титана и вольфрама  $TiB_2$ ,  $TiN$ ,  $WN$ ,  $B_2W_5$  для ПСТМ, полученных из субмикропорош-

ков КНБ – Ti и КНБ – W. При этом размер ОКР кубического VN в спеченном материале составляет 50 нм [28, 29].

В результате спекания под давлением порошков ВНБ, модифицированных алюминием, получены наноструктурные поликристаллы на основе КНБ, в которых частично сохраняется вюрцитная модификация, обеспечивающая повышенную трещиностойкость ПСТМ. Инструмент со вставками из полученного материала перспективен для прерывистой лезвийной обработки труднообрабатываемых материалов [27, 29].

Наличие в составе композита микро- и наноразмерных компонентов тугоплавких соединений в сочетании с механо- и термоактивационной обработкой реакционной шихты служит предпосылкой для повышения эксплуатационных свойств сверхтвердых композиционных материалов (СТКМ) на основе КНБ.

Для высокоскоростной обработки закаленных сталей и чугунов разработан новый термостойкий композиционный материал инструментального назначения на основе КНБ с добавками связующего из микро- и нанопорошков TiN – AlN и TiCN, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза [30]. Установлено, что износостойкость такого материала при точении закаленной стали ШХ-15 в условиях прерывистого резания превышает износостойкость СТКМ «Композит 05», и ее величину можно сравнить со значением износостойкости поликристаллов марки «Белбор», получаемых по «бескатализаторному» способу синтеза из ГНБ при давлениях 7,7–10,0 ГПа.

Для черновой и получистовой обработки легированных и жаропрочных сталей разработан СТКМ на основе композиций из микропорошков КНБ фракций 10/7–5/3 мкм с добавками модифицированного наноструктурного ВНБ [31]. Данный материал имеет высокодисперсную структуру, в которой нанокристаллиты тугоплавких соединений цементируют более крупные частицы КНБ микронного диапазона зернистостей.

Материал обладает высоким сочетанием величин микротвердости до 46 ГПа и трещиностойкости до 15 МПа·м<sup>1/2</sup> и имеет преимущества при точении (с ударом) перед композитами, изготовленными только из микропорошков КНБ [6, 7, 14]. Потенциальными потребителями инструмента из разработанного материала являются предприятия машиностроительной отрасли, в частности, такие заводы, как МАЗ, БелАЗ, МТЗ.

*Получение алмазных поликристаллических сверхтвердых материалов (поликристаллических компактов и наноструктурных порошков) путем спекания модифицированных наноалмазов в условиях высоких давлений и температур.* Из-за трудностей, возникающих при прессовании порошков наноалмазов и опасности собирательной рекристаллизации в процессе их спекания под давлением, связанных с кластерным строением, повышенной дефектностью и значительным количеством поверхностных примесей, необходим поиск новых технологических решений проблемы их компактирования. Применение традиционных методов прессования и спекания порошковых материалов для получения наноструктурной алмазной керамики оказалось малоэффективным [25].

К настоящему времени нами рассмотрены и апробированы различные варианты технологии получения наноструктурных ПСТМ с использованием ультрадисперсных (УДА) и наноструктурных порошков алмаза.

**Химико-термическое модифицирование наноалмазов.** Для спекания наноалмазов разработан процесс их модифицирования путем отжига в защитной или восстановительной атмосфере методом химико-термической обработки. Она заключается в диффузионном насыщении поверхностного слоя частиц порошка различными элементами из газовой фазы. Для изменения структурно-фазового состава поверхности наноалмазов применяют высокотемпературный отжиг в условиях вакуума.

С помощью процесса химико-термической обработки осуществляли модифицирование порошков наноалмазов карбидообразующими элементами (кремнием, титаном и бором) [32]. Последние обладают сродством к углероду и адсорбируют кислород, что способствует лучшей уплотняемости в процессе термобарического спекания УДА. Кроме того, использование модифицированных порошков УДА позволяет добиться равномерного распределения образовавшихся тугоплавких карбидов в спеченном материале.



Химико-термическую обработку порошка УДА проводили в атмосфере паров хлоридов соответствующих элементов при температуре 1150 К. Транспорт элементов осуществлялся через газовую фазу с последующим разложением на поверхности нанодiamondов соответствующих хлоридов кремния, титана и бора.

Методами микрорентгеноспектрального анализа и рентгеновской дифракции установлено, что насыщение кремнием УДА зависит как от температуры и длительности изотермической выдержки, так и от вида используемого порошка. Исследовали силицирование порошков УДА глубокой очистки (содержание несгораемых примесей не более 1 мас.%), алмазосодержащей шихты с неалмазными формами углерода до 50 мас.% и УДА с графитизированной поверхностью [3, 25, 33]. Наиболее интенсивно силицирование поверхности порошка осуществляется при использовании алмазосодержащей шихты, содержащей до 50 мас.% неалмазного углерода. В этом случае на поверхности порошка образуется карбид кремния SiC; при использовании остальных порошков карбид кремния на поверхности частиц отсутствует.

В результате силицирования порошков УДА удалось также получить прочные агрегаты частиц, которые не разрушаются при обработке ультразвуком и обладают абразивной способностью. Размер полученных частиц составляет 1–5 мкм. Такие порошки характеризуются наличием карбида кремния ( $\alpha$ -SiC), образующегося в процессе взаимодействия кремния и неалмазного углерода при высоких температурах. Образующийся SiC служит в качестве связующего для отдельных агрегатов УДА, соединяя их в более крупные частицы. Следует также отметить, что процесс образования карбида кремния на УДА происходит при температуре не более 1300 К, тогда как образование SiC при атмосферном давлении из «массивных» кремния и графита наблюдается лишь при 2100 К. В основном размер получаемых частиц на основе УДА – Si находится в диапазоне 0,5–5 мкм, встречаются также и более крупные частицы, которые легко разрушаются при механическом воздействии.

В результате борирования УДА в указанных выше условиях так же, как и в случае силицирования, образуются частицы и их агрегаты размером 0,5–5 мкм, в некоторых случаях обладающие огранкой. В отличие от кремния, который растет на поверхности УДА в виде «усов», бор осаждается в виде прослоек, что способствует сращиванию отдельных агрегатов УДА в процессе модифицирования. В отдельных случаях наблюдалось образование непрочных прозрачных волокон, достигающих в длину 1–5 мм и в диаметре 0,1–1 мм. Кроме кремния и бора проводили химико-термическую обработку поверхности нанодiamondов титаном Ti, содержание которого на поверхности УДА составило до 10 мас.%.

**Термовакuumное модифицирование нанодiamondов.** Разработка методов изменения фазового состава поверхности нанодiamondов позволила получить композиционные порошки, в которых углеродные атомы поверхностных слоев находятся в  $sp^2$ -состоянии, а составляющие частицу внутренние атомы – в  $sp^3$ -состоянии. При этом вид химической связи между атомами углерода в тонком поверхностном графитовом слое отличается от вида связи между атомами в «массивном» алмазе и графите [34]. При графитизации нанодiamondов при относительно невысоких температурах на поверхности алмазных частиц образуется сферический слой графита толщиной в 2–4 графеновых слоя [35], находящийся под действием лапласового давления в несколько гигапаскалей, что повышает вероятность фазового перехода графит  $\rightarrow$  алмаз в тонких поверхностных слоях нанографита. Разработанные методы изменения фазового состава поверхности частиц нанодiamondов включают в себя вакуумную термообработку с целью графитации поверхностных неалмазных форм углерода или графитизации поверхности алмаза, а также осаждение пироуглерода на поверхность алмазного порошка.

**Исследование спекаемости в условиях высоких давлений и температур нанодiamondов, модифицированных карбидообразующими элементами.** Проводили экспериментальное изучение влияния режимов термобарического спекания в АД типа «наковальня с лункой» на свойства поликристаллов из нанодiamondов, модифицированных карбидообразующими элементами (B, Si, Ti) относительно поликристаллов на основе не модифицированных нанодiamondов.

Исследовали влияние модифицирования титаном очищенных от неалмазных форм углерода нанодiamondов на процесс получения алмазных субмикронных наноструктурных порошков. Перед

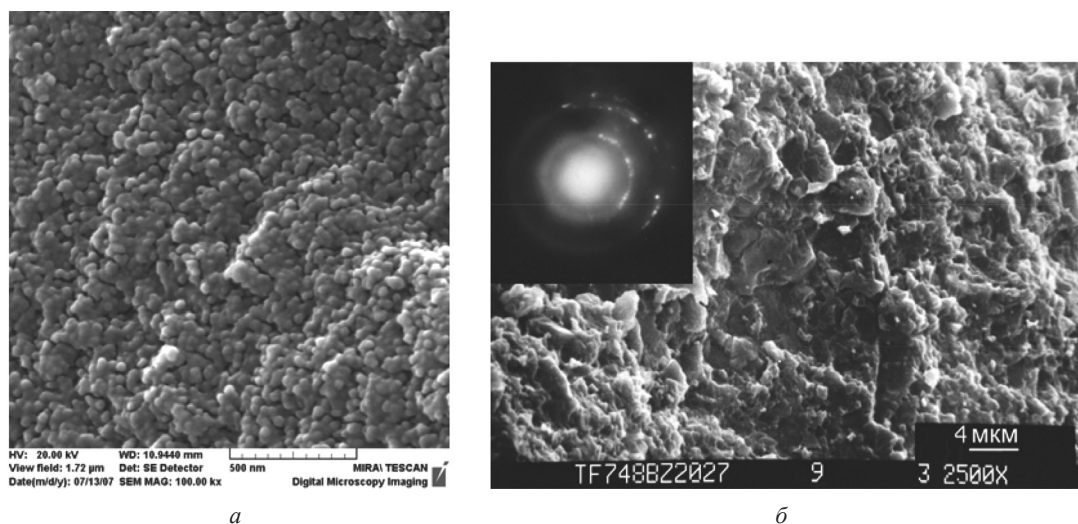


Рис. 4. Микроструктура излома компакта на основе наноалмазов после вакуумного отжига, модифицирования титаном и спекания под давлением. Компакт состоит из монодисперсных сферических поликристаллических частиц наноалмазов размерами около 0,05 мкм (а) и излома поликристалла на основе наноалмазов, модифицированных неалмазными формами углерода с добавками очищенных наноалмазов, служащих в качестве активатора фазового превращения графит – алмаз (б)

спеканием под давлением порошок УДА отжигали в вакууме при давлении  $10^{-3}$  мм рт. ст. и температуре 1000 К с целью удаления воды, адсорбированных и хемосорбированных примесей, затем проводили его модифицирование титаном из газовой фазы. Подготовленный таким образом порошок спекали в АД при 2,5 ГПа. Получены компакты диаметром 10 мм, состоящие из округлых монодисперсных поликристаллических частиц размером около 0,05 мкм на основе кристаллитов наноалмазов величиной порядка 15 нм. Это незначительно превышает размеры исходных частиц УДА, составляющие 6–10 нм. Микроструктура излома компакта из модифицированных титаном наноалмазов представлена на рис. 4, а.

На образцах на основе УДА, модифицированного Ti, спеченных при давлении 7 ГПа, получен материал с максимальной микротвердостью порядка 28–31 ГПа при плотности 3,0–3,1 г/см<sup>3</sup>.

В результате спекания порошков, модифицированных кремнием и бором, получены компакты с высокими значениями плотности и микротвердости. Давление спекания составило 7 ГПа, температура спекания – 2500 К. Модифицирование указанными соединениями позволяет повысить температуру спекания и время выдержки в условиях высоких температур без признаков графитизации алмаза, что в свою очередь обеспечивает образование карбидов кремния и бора по границам алмазных зерен. При данных условиях спекания не отмечена рекристаллизация алмаза, что позволяет получать поликристаллы с микротвердостью до 40 ГПа.

Проводились экспериментальные работы по термобарическому спеканию порошка наноалмазов, модифицированных нанографитом путем их отжига в условиях вакуума. В результате термобарического спекания таких порошков при давлении 7 ГПа в диапазоне 2100–2300 °С получены ПСТМ без использования связующего с твердостью порядка 40–45 ГПа.

Термобарическая обработка алмазосодержащей шихты, содержащей нанографит, с добавками очищенных от неалмазных форм углерода наноалмазов, служащих в качестве активатора фазового превращения графита в алмаз, позволила при давлениях порядка 7–8 ГПа получить ПСТМ диаметром 4 мм с высокой микротвердостью в пределах 55–65 ГПа. Структура полученного материала подобна структуре алмазных поликристаллов типа «карбонадо», традиционно синтезируемых с использованием металлов-растворителей углерода. По данным электронно-микроскопического, рентгеноструктурного и микродифракционного анализов, полученные образцы состоят из поликристаллических алмазных частиц величиной 0,5–4 мкм с размерами ОКР 10–50 нм, что несколько превышает размеры ОКР исходного порошка наноалмазов (4–10 нм) [25, 36]. На рис. 4, б показана микроструктура разработанного алмазного материала.

**Композиты на основе нанодIAMAZOV, модифицированных пироуглеродом.** Другой подход, связанный с получением композиционных алмазных наноматериалов, заключается в использовании в качестве исходных заготовок пористых компактов (NDC – nanodiamond carbon), в которых частицы нанодIAMAZA связаны пироуглеродной матрицей толщиной от нескольких до десятков ангстрем. Исходная структура NDC представлена тремя типами связанных нанодфрагментов – нанодIAMAZA детонационного синтеза, наноразмерная графитоподобная матрица и поры размером 10–100 нм, объемное содержание которых может изменяться от 50 до 65%, что позволяет в широких пределах варьировать свойства нанодкомпозитов [37].

В результате изучения процесса жидкофазной инфильтрации под давлением NDC-заготовок диаметром 10 мм и толщиной 1 мм, содержащих 20–30 мас.% пироуглерода, расплавами легкоплавких металлов (Al, Cu, Sn) установлены закономерности формирования структуры и фазового состава подобных нанодкомпозитов [25].

В результате рентгеноструктурных исследований NDC-компактов после инфильтрации расплавом алюминия установлено, что в полученном материале присутствуют кристаллиты нанодIAMAZA с эффективными размерами 5,1 и 1,9 нм. Эффективный размер кристаллитов алюминия составил 18,7 нм при его содержании 1 мас.%. Кроме указанных фаз отмечено присутствие  $Al_2O_3$  в количестве менее 1 мас.% и графита. Значение микротвердости композита находится на уровне 4 ГПа, что несколько выше, чем у исходной заготовки (2 ГПа). Исследования, проведенные с помощью АСМ, позволили установить, что на фазовом изображении поверхности образцов наблюдаются три фазы с разным коэффициентом трения. Частицы октаэдрического габитуса обладают низким коэффициентом трения, их размер составляет 149–161 нм. Размер частиц с высоким коэффициентом трения, находящихся в порах, изменяется в диапазоне 230–670 нм. Шероховатость поверхности композита 6,4 нм.

Кремний проникает в этих условиях во внутрь прессовки в ограниченном количестве, причем с увеличением давления спекания размер пор, критический для инфильтрации, составляет менее 100 нм, и в результате поступление кремния в прессовку прекращается. Дальнейшие исследования показали, что для увеличения содержания указанных веществ в материале целесообразно осуществлять предварительное насыщение пористых NDC-заготовок через газовую фазу в атмосфере паров галогенидов соответствующих элементов.

Изучали возможность получения композиционных материалов на основе NDC в АД типа «наковальня с лункой» с матрицей из быстрорежущей стали при давлениях 2–4 ГПа с использованием металлов – меди и олова, а также кремния Si. Для увеличения содержания указанных веществ в материале осуществляли предварительное насыщение пористых NDC-заготовок через газовую фазу в атмосфере паров галогенидов соответствующих элементов. После этого производили термобарическую обработку заготовок. В результате получены компактные материалы NDC – Me (Cu, Sn) с размером ОКР алмаза 4,5–5,5 нм.

Компакты на основе NDC – Cu обладают микротвердостью 8–10 ГПа и характеризуются более мелкозернистой структурой со средним размером частиц меди до 200 нм. В образце наблюдаются две фазы: частицы с меньшей жесткостью (Cu) располагаются в порах и на границах между жесткими частицами (алмаз). Шероховатость поверхности композита в данном случае составляет около 4,7 нм.

Композиты системы NDC – Sn обладают более грубой структурой, представленной на рис. 5, а, б, их микротвердость в зависимости от режимов термобарической обработки составляет 5–7 ГПа.

Рентгеноструктурный анализ образцов, полученных с использованием кремния, показал, что размер ОКР алмаза, как и в предыдущих случаях, составляет 4,5 нм. Установлено, что эффективный размер кристаллитов диффузного гало при линии (111) алмаза равен 1 нм. Композиционный материал состоит из полиэдрических зерен SiC размером 1,5–2 мкм, а также более крупных поликристаллических агрегатов зерен на их основе до 5 мкм. Как установлено с помощью структурных исследований, размер частиц в зерне составляет от 70 до 130 нм, размер наиболее крупных частиц – 300–400 нм. Фазовый состав полученных образцов характеризуется наличием SiC, Si, и нанодIAMAZOV. Величина микротвердости полученного материала NDC – Si достигает 20–25 ГПа, шероховатость поверхности образцов – 5,7 нм.

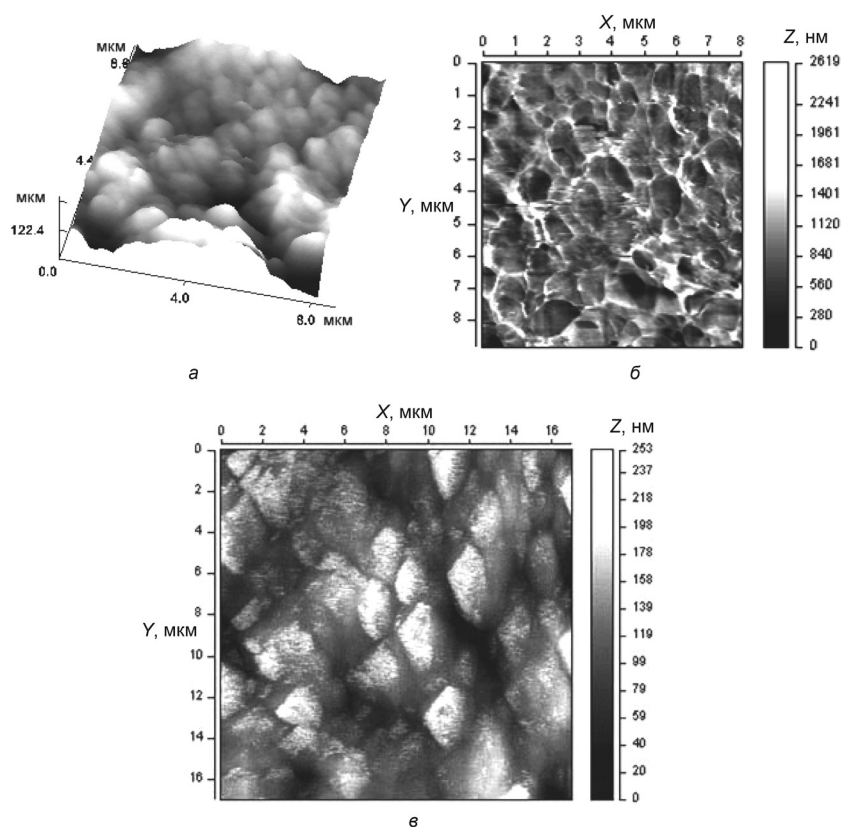


Рис. 5. АСМ-изображения структур композита NDC – Sn (а – 3D-изображение поверхности компакта; б – картина распределения сил трения по поверхности) и спека с алмазными частицами микронных размеров, полученного на основе алмазного нанопорошка, модифицированного графитоподобным углеродом (в)

Как показывают результаты исследований, имеет место получение нанокompозитов NDC – Me и NDC – SiC с шероховатостью поверхности 4,7–6,5 нм и размерами кристаллитов алмаза 4,5–5,5 нм, которые могут использоваться в качестве инструмента для высокоточной обработки материалов.

**Синтез алмазных порошков путем компактирования наноалмазов.** В настоящее время разрабатываются новые технологии получения микропорошков алмаза путем компактирования наночастиц без их рекристаллизации в условиях высоких давлений. После термобарической обработки спек измельчают механически, а затем продукты размола подвергают химической очистке от неалмазных форм углерода. В результате получают порошок, состоящий из овализованных гранул с размером частиц от долей микрометра до нескольких микрометров и предназначенный для суперфинишной абразивной обработки различных материалов [25]. Плотность полученного материала достигает 70% от теоретической плотности алмаза. Однако достигнутый уровень плотности и прочности порошков недостаточен для изготовления на их основе алмазных ПСТМ. Поэтому предложено синтез порошков сверхтвердых материалов проводить при введении в шихту частиц наноалмаза [38].

Преимущество предложенного подхода в наиболее полной мере проявляется при получении микропорошков на основе алмаза, так как в этом случае нет необходимости подвергать синтезированные порошки многочасовой деформационной обработке с целью их измельчения.

Наиболее предпочтительной представляется схема синтеза, когда углеродный материал непосредственно наносится на поверхность частиц наноалмаза, что в свою очередь позволяет увеличить площадь контакта нанодисперсных частиц алмаза и графита (графитоподобного углерода); создать условия для когерентного срастания на границе алмазная частица – графитовая частица; обеспечить непосредственный контакт алмазной поверхности и графита для увеличения вероятности зародышеобразования алмаза вследствие автоэпитаксии; минимизировать количество примесей в получаемых алмазных частицах.

Рассматривались различные схемы синтеза наноструктурных материалов путем компактирования наночастиц с графитоподобным углеродом на поверхности и наночастиц, очищенных от неалмазных форм углерода.

В условиях высоких давлений и температур спекали частицы наноалмаза, поверхность которых покрыта тонким слоем неалмазного углерода толщиной около 1 нм. Покрытие формировали путем отжига очищенных наноалмазов в вакууме при  $10^{-3}$  мм рт. ст. и температуре 1200 К. Полученный композиционный порошок алмаз (графитоподобный углерод) находился в нанодисперсном состоянии и представлял собой метастабильную систему, характеризующуюся избыточной поверхностной энергией.

Синтез алмазного наноструктурного поликристаллического материала в этом случае происходит при достаточно низких давлениях и температурах путем, подобным каталитическому, когда наночастицы углерода можно рассматривать в качестве катализаторов синтеза алмаза при сочетании механизмов роста кристаллов и поликристаллов. В результате образуются две подсистемы частиц – на нано- и микроструктурном уровнях. Синтезированные частицы обладают субструктурой, характерной для исходных нанопорошков алмаза. В материале, полученном при температуре 1600–1800 К, размер алмазных кристаллитов несколько увеличен по сравнению с размером исходных частиц наноалмазов и составляет 20–30 нм, размеры самих поликристаллических частиц 3–5 мкм. На рис. 5, в показана структура спека, полученного на основе алмазного нанопорошка, модифицированного графитоподобным углеродом.

После химической очистки спекали очищенные нанопорошки алмаза в условиях высоких давлений и температур как в области стабильности алмаза, так и в области его метастабильности. Создание поликристаллического алмазного материала в этом случае идет преимущественно по диффузионному механизму. Как и в первой схеме, частицы имеют поликристаллическое строение, при этом размеры монокристаллических областей составляют 100–150 нм, а размеры поликристаллических образований достигают 0,5–1,5 мкм.

Для улучшения качества и физических характеристик поликристаллических наноструктурных алмазных порошков использовали алмазные наночастицы, модифицированные  $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$  при отжиге в соответствующих газах в диапазоне 700–1000 °С. Применение порошков с гидрофобной поверхностью позволяет увеличить температуру спекания наноалмазов без их графитизации и повысить физико-механические свойства материала. Увеличение содержания алмазной фазы в поликристаллах наблюдается и в случае предварительного отжига наноалмазов в условиях вакуума. Комплексное модифицирование наноалмазов, заключающееся в их последовательном

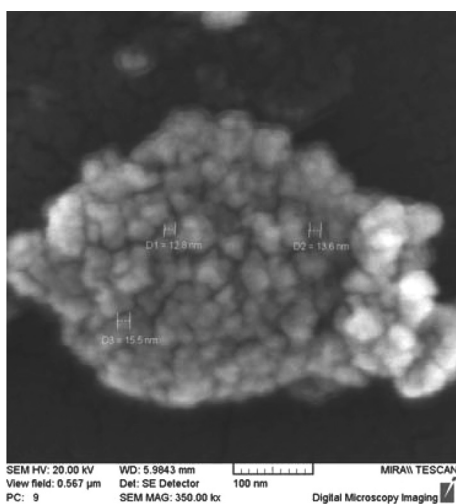


Рис. 6. Поликристаллическая частица на основе наноалмазов размером 0,4 мкм после отжига в углеводородной атмосфере и спекания под давлением 2,0 ГПа, состоящая из кристаллитов наноалмазов размерами 10–15 нм

отжиге в вакууме и углеводородной атмосфере, способствует повышению их устойчивости к графитизации [25]. Установлено, что основной кристаллической фазой в образцах, полученных из очищенных наноалмазов после их вакуумного отжига, термообработки в углеводородной атмосфере и спекания при относительно низких давлениях до 2 ГПа, является алмаз [42].

На основе очищенных от неалмазных форм углерода наноалмазах в результате их отжига в вакууме, углеводородной атмосфере и спекания под давлением 2 ГПа получены алмазные поликристаллические частицы до 1 мкм, состоящие из наноалмазов размерами 10–15 нм (рис. 6).

Показано, что увеличение давления спекания от 2 до 4 ГПа способствует сохранению свыше 50% алмазной фазы с размерами кристаллитов около 10 нм [40].

**Получение композиционных материалов на основе наноструктурных порошков алмаза и порошков кубического нитрида бора для абразивной обработки.** Одной из основных проблем при спекании материалов на основе наноалмазов является их низкая устойчивость к графити-

зации. В результате одним из требований к связующим при спекании наноалмазов является достаточно низкая температура их плавления. Поэтому в качестве связующего использовали эвтектические сплавы Sn – Pb, Sn – Al, их концентрацию в шихте изменяли от 10 до 30 мас.%. Перед спеканием проводили предварительный отжиг шихты в атмосфере диссоциированного аммиака при 600 °С в течение 1 ч. Термобарическую обработку осуществляли при давлении 2 ГПа в диапазоне 300–500 °С в течение 10–30 с.

По данным рентгеноструктурного анализа, у образцов, спеченных с добавкой эвтектического сплава Sn – Pb, отмечается появление графита при температуре спекания 300 °С и выдержке в течение 10 с. Увеличение времени выдержки до 30 с приводит к полной графитизации алмаза. В образцах, полученных в аналогичных условиях с добавкой олова, графита обнаружено не было.

В качестве связок алмазоабразивного инструмента широко применяются составы на основе системы медь – олово. При отжиге взаимодействие в системах Cu – Sn, Cu – Ni – Sn, Co – Cu – Sn и т. д. приводит к образованию сплавов. В состав сплава должны входить элементы, хорошо смачивающие алмаз, что также важно для повышения алмазодержания и работоспособности инструмента [7]. В качестве связующего применили сплав следующего состава: Cu – до 80 мас.%, Sn, Ti, Ni, Fe – по 5 мас.% [14].

Реализовано два способа получения композита: пропитка алмазосодержащего брикета в условиях вакуума и спекание алмазного порошка со связкой под давлением. Термобарическую обработку проводили при 1,5 ГПа и температуре в пределах 800–850 °С. Температура жидкофазной пропитки в вакууме составила 950 °С. По данным рентгеноструктурного анализа, в материале, полученном как спеканием, так и пропиткой, графитизации наноалмазов не отмечалось.

Оптимальной структурой, которой обладает связка, является совокупность частиц, состоящих из основы и оболочки, способной к взаимодействию с алмазом и основой. Используя добавки стекол, можно создать подобную структуру. Стекла должны взаимодействовать с порошками металлов, однако при этом не образовывать диффузионных зон, иметь низкие температуры плавления, смачивать поверхность алмаза. Процессы взаимодействия стекла с металлами и алмазом должны ограничиваться стадией смачивания поверхности (растворением оксидных пленок). Такими характеристиками обладают боратные, силикатные, фосфатные стекла. Установлено, что алмазные материалы, имеющие в связующем добавки стекол, в меньшей степени склонны к потере режущей способности, чем композиционные материалы со связующим на основе Cu – Sn [41].

В качестве добавки к связующему использовали стекло на основе системы  $B_2O_3 - SiO_2 - P_2O_5$  в количестве 1–10 мас.% и порошок меди до 10 мас.%. Спекание осуществляли при давлении 1 ГПа при 700 °С в течение 15 с. Испытания полученного материала показали, что прослойки стекла хрупкие и подвержены выкрашиванию из матрицы в процессе полирования, при этом режущая способность композиционного материала восстанавливается.

При финишной алмазно-абразивной обработке хрупких неметаллических деталей инструмент на металлической основе может привести к повреждению обрабатываемой поверхности. Поэтому использование органических связок в данном случае предпочтительнее. Спекание порошков алмаза с органической добавкой на основе фенолформальдегидной смолы проводили при давлениях до 1 ГПа, концентрация добавки находилась в пределах 30–50 мас.%. Далее полученный материал использовали при полировании оптических деталей. Установлено, что применение разработанного инструментального материала позволяет значительно (в 2–4 раза) повысить производительность обработки по сравнению с применением наноалмазов в виде свободного абразива при обеспечении такого же качества обработанной поверхности [14].

На рис. 7 показаны отдельные элементы, выполненные в виде колец, и таблеточные элементы, наклеенные на планшайбу абразивного инструмента.

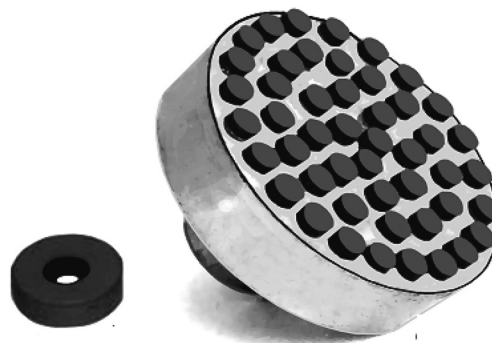


Рис. 7. Элементы абразивного инструмента на основе наноалмазов, изготовленные в виде колец (а) и таблеток, наклеенных на планшайбу (б)

**Разработка полирующих сред на основе субмикророшков алмаза и кубического нитрида бора для магнитно-абразивного полирования.** В современной оптической и электронной промышленности, а также в приборо- и машиностроении особенно актуальна проблема качественной финишной обработки поверхностей. Ее основная задача – формирование поверхности с рельефом наноразмера и приповерхностных слоев с минимальным количеством дефектов структуры. Решение этих задач создает благоприятные условия для миниатюризации изделий, повышения их надежности и расширения функциональных возможностей. В качестве прецизионной обработки таких деталей может эффективно использоваться метод магнитно-абразивного полирования (МАП) [42]. Для реализации метода МАП поверхностей деталей из труднообрабатываемых материалов необходимы магнитно-абразивные порошки и абразивные суспензии с особыми свойствами, обеспечивающими высокое качество обработанной поверхности.

На основе проведенных исследований [43] разработана технология получения полирующих сред на основе нано- и субмикророшков алмаза и КНБ для МАП высокоточных поверхностей изделий из труднообрабатываемых материалов.

В качестве абразивов использовали субмикророшок алмаза с размером частиц 0,25–0,5 мкм, а также наноструктурный порошок КНБ, полученный из гексагонального BN по разработанной технологии синтеза. Особенности абразивного материала данного вида являются его достаточно высокая удельная поверхность (порядка 20–25 м<sup>2</sup>/г) и высокодисперсная структура. Сам порошок состоит из частиц с размерами 80–100 нм и величиной ОКР порядка 10 нм.

В результате проведенных испытаний установлено, что разработанные полирующие среды, содержащие нано- и субмикророшки алмазов и КНБ, эффективны для обработки высокоточных поверхностей изделий из труднообрабатываемых материалов электроники и оптики. Показано, что использование указанных полирующих сред позволяет в течение 10 мин снизить значения параметра шероховатости поверхности более чем в 100 раз с 0,4–0,5 мкм до 3–5 нм. При этом после МАП в приповерхностном слое образцов содержание кислорода снижается с 7,32 до 0,45 ат.%, а содержание углерода – с 19,75 до 5,05 ат.%, что значительно повышает функциональные свойства кремниевых пластин.

## Выводы

1. Предложенные технологии синтеза СТМ отличает использование процессов механической и химико-термической активации реакционных шихт, применение новых катализаторов фазовых превращений в углероде и нитриде бора, в том числе наноструктурных частиц различной природы.

Получение наноструктурных алмазных поликристаллических порошков субмикронных и микронных размеров осуществляют спеканием наноалмазов как модифицированных тонким поверхностным слоем неалмазного углерода, так и путем спекания очищенных наноалмазов после модифицирующего отжига в защитной атмосфере и в условиях вакуума.

2. Разработаны процессы химического модифицирования микро-, нано- и ультрадисперсных порошков алмаза, вюрцитного и кубического нитрида бора. По новым технологическим процессам спекания и синтеза в условиях высоких давлений и температур получены поликристаллические СТМ на основе плотных форм нитрида бора и алмаза с высокодисперсной структурой и минимальным количеством связующих и активирующих добавок.

Из полученных материалов изготовлены режущие перетачиваемые и неперетачиваемые пластины для чистовой и получистовой лезвийной обработки (в том числе в условиях прерывистого резания) закаленных сталей и чугунов, жаростойких и износостойких покрытий и наплавов, сплавов цветных металлов, керамики.

3. Созданы технологии спекания при низких давлениях до 2 ГПа наноструктурных порошков алмаза со связующими на основе титановой бронзы, стекла, фенолформальдегидной смолы. Получены алмазосодержащие наноструктурные композиционные материалы, на базе которых разработан и изготовлен инструмент для абразивной обработки оптических деталей.

4. Разработаны составы и технологии получения наноструктурных полирующих сред для МАП, предназначенных для обработки высокоточных поверхностей изделий из труднообрабаты-

ваемых материалов электроники и оптики. Показано, что использование указанных полирующих сред, содержащих порошки наноалмазов и наноструктурного КНБ, позволяет в течение 10 мин снизить значения параметра шероховатости поверхности более чем в 100 раз с 0,4–0,5 мкм до 3–5 нм. При этом в приповерхностном слое образцов значительно снижается содержание кислорода и углерода, что повышает функциональные свойства обработанных кремниевых пластин.

## Литература

1. *Витязь П. А., Басинюк В. Л., Сенють В. Т., Хейфец М. Л.* // Современные тенденции в технологиях металлообработки и конструкциях металлообрабатывающих машин и комплектующих изделий: Межвузовский науч. сб. Уфа, 2013. С. 76–81.
2. *Витязь П. А., Сенють В. Т., Валькович И. В., Хейфец М. Л.* // Процеси механічної обробки в машинобудованні: Збірник наукових праць / Відпов. ред. Г. М. Виговський. Житомир, 2011. Вип. 10. С. 88–98.
3. *Витязь П. А.* и др. Модифицирование материалов и покрытий наноразмерными алмазосодержащими добавками. Мн., 2011.
4. *Витязь П. А., Сенють В. Т., Хейфец М. Л.* // Інструментальний світ. 2012. № 3-4 (55–56). С. 9–13.
5. *Сенють В. Т.* // Матер. 13-й Междунар. науч.-техн. конф., 03–07 июня 2013 г., г. Ялта. К., 2013. С. 242–244.
6. *Голубев А. С., Курдюмов А. В., Пилянкевич А. Н.* Нитрид бора. Структура, свойства, получение. К., 1987.
7. *Шутило В. Б.* и др. Получение, свойства и применение порошков алмаза и кубического нитрида бора / Под ред. П. А. Витязя. Мн., 2003.
8. *Соложенко В. Л.* // Сб. научн. тр. / Отв. ред. А. А. Шульженко; НАН Украины, Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля. К., 2000. (Сер. Материаловедение), С. 49–56.
9. *Шутило В. Б., Гамеза Л. М., Лукомский А. И.* // Сверхтвердые материалы. 1995. № 5. С. 16–21.
10. *Гамеза Л. М.* // Порошковая металлургия. Мн., 1999. Вып. 22. С. 21–23.
11. *Витязь П. А., Гамеза Л. М., Мосунов Е. И., Антонович Я. В.* // Современные методы и технологии создания и обработки материалов: в 2 ч. Ч. 1. Матер. II Междунар. науч.-техн. конф. Мн., 2007. С. 44–48.
12. *Гамеза Л. М., Антонович Я. В., Витязь П. А.* и др. // Актуальные проблемы физики твердого тела / Сб. докл. Междунар. науч. конф. (Минск, 15–18 окт. 2013). В 3 т. Мн., 2013. С. 216–218.
13. *Гамеза Л. М., Антонович Я. В., Витязь П. А.* и др. // Порошковая металлургия. Мн., 2013. Вып. 36. С. 27–30.
14. *Витязь П. А., Грицук В. Д., Сенють В. Т.* Синтез и применение сверхтвердых материалов. Мн., 2005.
15. *Витязь П. А., Сенють В. Т., Гамеза Л. М.* и др. // Наноструктурные материалы-2004: Беларусь–Россия: Матер. III Междунар. семинара. Мн., 2004. С. 154–155.
16. *Сенють В. Т., Ковалева С. А., Мосунов Е. И., Стефанович А. А.* // Химия в интересах устойчивого развития. 2009. Т. 17, № 6. С. 647–652.
17. *Витязь П. А., Сенють В. Т., Ильющенко А. Ф., Лисовская Ю. О.* // Сб. матер. III Всероссийской молодежн. конф. «Функциональные наноматериалы и высококачественные вещества», г. Москва, 28.05–01.06. 2012 г. М., 2012. С. 127–128.
18. *Сенють В. Т., Гамеза Л. М., Ковалева С. А.* и др. // Актуальные проблемы физики твердого тела: Сб. докл. Междунар. науч. конф. (Минск, 15–18 окт. 2013). В 3 т. Мн., 2013. С. 194–196.
19. Способ синтеза поликристаллического сверхтвердого материала на основе на основе кубического нитрида бора: пат. № 18274 Респ. Беларусь, МПК C01B 21/064, C23C 16/22, B01J 3/06 / В. Т. Сенють, В. М. Кучинский, И. В. Валькович; заявитель Государственное научное учреждение «Объединенный институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси»; заявл. 31.10.2011; опубл. 30.06.2014.
20. *Сенють В. Т., Ковалева С. А., Мосунов Е. И., Ржецкий В. А.* // Матер. 10-й Междунар. науч.-техн. конф. «Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка» (Минск, 12–14 сентября 2012 г.) / Нац. акад. наук Беларуси [и др.]; редкол.: П. А. Витязь (гл. ред.) [и др.]. Мн., 2012. С. 210–212.
21. *Сенють В. Т., Ковалева С. А., Кучинский В. М.* и др. // Сб. докл. МНТК «Актуальные проблемы физики твердого тела» (ФТТ–2011), 19–21 октября 2011 г., Минск, 2011. В 3 т. Мн., 2011. Т. 3. С. 34–36.
22. *Гусев А. И., Ремпель А. А.* Нанокристаллические материалы М., 2001.
23. *Долматов В. Ю.* Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение. Санкт-Петербург, 2011.
24. *Сенють В. Т., Витязь П. А.* // Сб. матер. 7-й Междунар. конф. «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технологии. Конструкционные и функциональные материалы (в том числе наноматериалы) и технологии их производства» г. Суздаль, Россия, 17–19 ноября 2010 г. С. 343–344.
25. Наноалмазы детонационного синтеза: получение и применение / Под общ. ред. П. А. Витязя. Мн., 2013.
26. *Сенють В. Т., Кучинский В. М., Валькович И. В.* и др. // Материалы, технологии и оборудование в производстве, эксплуатации, ремонте и модернизации машин: Сб. науч. трудов VII Междунар. науч.-техн. конф. В 3 т. Новополоцк, 2009. Т. I. С. 141–144.
27. *Сенють В. Т., Ковалева С. А., Мосунов Е. И., Валькович И. В.* // Порошковая металлургия: инженерия поверхности. новые порошковые композиционные материалы. Сварка = Powder metallurgy: Surface Engineering, New Powder Composite Materials. Welding: сб. докл. 8-го Междунар. симп. (Минск, 10–12 апр. 2013 г.). В 2 ч. / Нац. акад. наук Беларуси [и др.]; редкол.: П. А. Витязь (гл. ред.) [и др.]. Мн., 2013. С. 210–212.
28. *Сенють В. Т., Ковалева С. А., Гамзалева Т. В., Хейфец М. Л.* // V Междунар. конф. «Деформация и разрушение материалов и наноматериалов». Москва. 26–29 ноября 2013 г. / Сб. матер. М., 2013. С. 560–562.



29. *Сенюць В. Т., Ковалева С. А., Ржецкий В. А.* и др. // Достижения физики неразрушающего контроля: Сб. науч. тр. / Под ред. Н. П. Мигуна. Мн., 2013. С. 328–334.
30. *Витязь П. А., Сенюць В. Т., Гамеза Л. М.* и др. // Сб. тр. XXI междунар. науч.-техн. конф. в г. Севастополе 15–20 сентября 2014 г. Донецк, 2014. С. 32–35.
31. Способ получения сверхтвердых поликристаллов на основе нитрида бора плотных модификаций: Пат. № 18630 Респ. Беларусь, МПК В01J 3/06, С04В 35/583 / В. Т. Сенюць, И. В. Валькович, С. А. Ковалева; заявитель Государственное научное учреждение «Объединенный институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси»; заявл. 12.06.2012; опубл. 30.10.2014.
32. *Сенюць В. Т.* // Научные технологии в машиностроении. 2013. № 10. С. 3–8.
33. *Витязь П. А., Хейфец М. Л., Басинюк В. Л., Сенюць В. Т.* // Научные комбинированные и виброволновые технологии обработки материалов, 9–12 октября 2013 г., Ростов-на-Дону: Сб. тр. междунар. науч.-техн. конф. Ростов-на-Дону, 2013. С. 148–154.
34. *Дементьев А. П., Маслаков К. И.* // ФТТ. 2004. Т. 46, № 4. С. 662–664.
35. *Vul A. Ya.* // Ul-trananocrystalline diamond: synthesis, properties and applications by O. Shenderova. William Andrew Publishing, 2006.
36. *Сенюць В. Т.* // Вестн. ПГУ. Сер. В. «Промышленность. Прикладные науки. Машиноведение и машиностроение». 2014. № 3. С. 43–52.
37. *Gordeev S. K.* // Nanostructured Carbon for Advanced Applications, 2001; G. Benedek [et al.] (Eds.). Printed in the Netherlands: Kluwer Academic Publishers. P. 71–88.
38. *Витязь П. А., Сенюць В. Т., Хейфец М. Л.* и др. // Докл. НАН Беларуси. 2012. Т. 56, № 6. С. 87–91.
39. *Сенюць В. Т., Маркова Л. В., Гамзелева Т. В.* и др. // Наноструктуры в конденсированных средах: Сб. науч. статей / Редкол.: П. А. Витязь (отв. ред.) [и др.]. Мн., 2011. С. 99–105.
40. *Сенюць В. Т., Маркова Л. В., Гамзелева Т. В.* // Порошковая металлургия. Мн., 2014. Вып. 37. С. 70–79.
41. Способ получения абразивного инструмента и шихта для его изготовления: пат. № 13527 Респ. Беларусь, МПК В24D 17/00, В22F 3/26 / П. А. Витязь, В. Т. Сенюць, П. Н. Киреев, А. Ф. Ильющенко; заявители Государственное научное учреждение «Объединенный институт машиностроения Национальной академии наук Беларуси»; Государственное научное учреждение «Институт порошковой металлургии»; заявл. 02.03.2009; опубл. 30.08.2010 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. 2010. № 4.
42. *Хомич Н. С.* Магнитно-абразивная обработка изделий. Мн., 2006.
43. *Хомич Н. С., Сенюць В. Т., Корогода О. П., Гамзелева Т. В.* // Новые материалы и технологии: порошковая металлургия, композиционные материалы, защитные покрытия, сварка: материалы 11-й Междунар. науч.-техн. конф. (Минск, Беларусь, 28–30 мая. 2014 г.) / Нац. акад. наук Беларуси [и др.]; редкол.: А.Ф. Ильющенко (гл. ред.) [и др.]. Мн., 2014. С. 276–278.

*P. A. VITYAZ, V. T. SENYUT*

## **SYNTHESIS AND APPLICATION OF NANOSTRUCTURAL SUPERHARD MATERIALS OF TOOL APPOINTMENT**

### **Summary**

The main scientific and technological directions in the field of obtaining new superhard nanostructured tool materials on the basis of diamond and cubic boron nitride which gained development in recent years in laboratory of nanostructured and superhard materials of the Joint Institute of Mechanical engineering of NAN of Belarus are considered.