

Многофункциональность полученных АКП связана с возможностью их применения как для обработки цветных металлов, сплавов и неметаллических материалов (термостойкий алмазный слой), так и черных металлов (слой на основе КНБ).

Литература

1. Воронін Г.О., Осіпов О.С., Шульженко О.О. Композит на основі алмазу і карбїду кремнію, призначений для оснащення бурового інструменту // *Минералог. журн.* – 1995. – Т. 17, № 6. – С. 90–95.
2. Nozhkina A.V., Shulzhenko A.A., Gargin V.G., Bochechka A.A. The formation of a diamond layer on a carbide substrate during diamond interaction with Si, WC and Co // *High Press. Res.* – 2000. – V. 18. – P. 325–330.
3. Osipov A.S., Bondarenko N.A., Petrusha I.A., Mechnik V.A. Drill bits with thermostable PCD inserts// *Proc. of the 2-nd Intern. Indust. Diamond Conf. "Diamond At Work"*, 19-21 April 2007, Rome, Italy. – www.diamondatwork.com.
4. Граменицкий Е. Н., Котельников А. Р., Батанова А. М. и др. Экспериментальная и техническая петрология. – М.: Науч. мир, 2000. – 416 с.
5. Шейдеггер А. Э. Физика течения жидкостей через пористые среды. – М.;–Ижевск: Изд-во НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2008. – 254 с.
6. Bundy F. P. Phase Diagrams of Silicon and Germanium to 200 kbar, 1000°C // *J. Chem. Phys.* – 1964. – V. 41, Issue 12. – P. 3809–3814.
7. Бочечка А.А. Изучение факторов, определяющих кинетику миграции жидкой фазы при спекании алмазных порошков методом пропитки // *Поликристаллические материалы на основе синтетического алмаза и кубического нитрида бора.* – К.: Изд-во ИСМ АН УССР, 1990. – С. 15–24.
8. Синтез, спекание и свойства кубического нитрида бора / А. А. Шульженко, С. А. Божко, А. Н. Соколов и др. – К.: Наук. думка, 1993. – 256 с.
9. Петруша И. А., Туркевич В. З., Пальчиков В. Е. и др. Функциональный электропроводный композит с керамической матрицей на основе cBN, содержащий нитрид титана // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* – К.: ИСМ НАН Украины, 2007. – Вып. 10. – С. 353–359.

Поступила 24.06.09

УДК 621.921.34-492.2:620.22-419

А. А. Бочечка¹, д-р. техн. наук, С. Н. Назарчук¹; В. С. Гаврилова¹, Л. А. Романко¹,
канд. техн. наук, Н. Н. Белявина², канд. физ.-мат. наук, А. И. Черниенко²

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина

ВЛИЯНИЕ КАПИЛЛЯРНЫХ СИЛ НА СПЕКАНИЕ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ АЛМАЗНЫХ МИКРО- И НАНОПОРОШКОВ

It has been shown that during sintering of diamond powders the summation of Laplace pressure and external pressure acting on a system is not observed. The modeling of the pore shape has shown that the cases are possible where the capillary forces are directed against the external forces acting on the system. The equation describing a limiting compaction of diamond particle system

under high pressure and temperature in such case has been suggested. Experimental values of the density of diamond polycrystals sintered from diamond powders of various dispersity are well described by the specified equation within the measurement error. To improve the sintering, it is necessary to find additives, which would form chemical compounds with carbon and thus bound diamond nanoparticles in sintering.

Введение

Изучение спекания алмазных порошков в термобарической области стабильности алмаза показало, что предельное уплотнение определяется соотношением между действующим на систему суммарным давлением и пределом текучести алмаза при сдвиге. При спекании порошков с размером частиц более 14 мкм возникающее в порах капиллярное давление на два порядка меньше давления в рабочем объеме аппарата высокого давления (АВД) [1], поэтому плотность спеченного поликристалла не зависит от размера частиц исходных алмазных порошков. Однако начиная с порошка АСМ 5/3, когда капиллярное давление в порах существенно увеличивается, при одинаковых параметрах спекания плотность полученного поликристалла снижается с уменьшением размера спекаемых частиц [2].

Результаты анализа теоретических моделей, описывающих спекание, показали, что в отличие от классических систем [3] при спекании алмазных порошков внешнее и капиллярное давление не суммируются. Как известно [4], направление действия капиллярных сил зависит от вида кривизны поверхности пор. В алмазных брикетах форма пор определяется алмазными частицами, габитус которых формируется преимущественно гранями (100) и (111), поэтому классических сферических пор, для которых направления действия капиллярных и внешних сил совпадают, практически не наблюдается.

В настоящей работе на основе простой модели проанализированы величины и направления сил, возникающих в поре с разной кривизной ее внутренней поверхности, и выведено уравнение для предельной пористости спеченных алмазных поликристаллов. Результаты расчета сравниваются с экспериментальными данными о спекании алмазных порошков различной дисперсности, обсуждаются пути повышения эффективности спекания.

Теоретические положения

Под искривленной поверхностью, которая характеризуется радиусами кривизны двух взаимно перпендикулярных нормальных сечений поверхности в данной точке r_1 и r_2 , действует давление Лапласа [4]:

$$p_{\text{л}} = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right),$$

где σ – свободная энергия, отнесенная к единице площади поверхности.

Рассмотрим фрагмент твердого тела, представляющий собой полубесконечную округленную призму (рис. 1 а) высотой L с углом основания α и радиусом округления r (рис. 1 б). Вследствие искривления поверхности возникает давление Лапласа

$$p_{\text{л}} = \sigma \left(\frac{1}{r} + \frac{1}{\infty} \right) = \frac{\sigma}{r}$$

и соответствующая сила, направленная внутрь искривленной поверхности, – сила Лапласа

$$F_{\text{л}} = p_{\text{л}} S, \quad (1)$$

где S – площадь искривленной поверхности.

Как следует из рис. 1, $S = Ll$, где l – длина дуги округления, $l = r\beta = r(\pi - \alpha)$, где β – угловая величина дуги.

Подставив выражения для $p_{\text{л}}$ и S в (1), получим

$$F_{\text{л}} = \frac{\sigma}{r} Lr (\pi - \alpha) = \sigma L (\pi - \alpha). \quad (2)$$

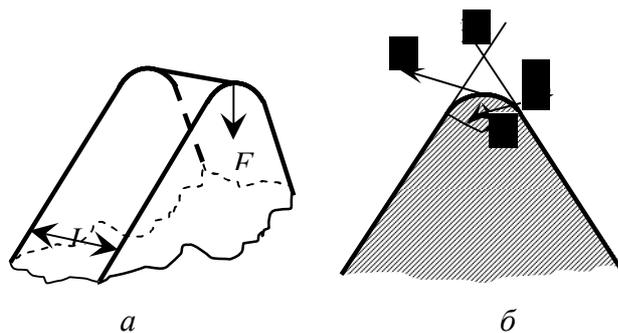


Рис. 1. Фрагмент полубесконечной призмы (а) и его поперечное сечение (б)

Таким образом, результирующая сила, возникающая под искривленной поверхностью вследствие действия давления Лапласа, не зависит от радиуса округления, а определяется углом искривления.

Рассмотрим цилиндрическую пору радиуса R , высотой L с регулярно расположенными призматическими выступами в количестве n с длиной грани D и углом при вершине α . Фрагмент такой поры показан на рис. 2. Угол $\theta = \frac{2\pi}{n}$. Направление от центра поры будем считать положительным. К участкам искривленной поверхности вокруг выступа прилегают два искривленных участка радиуса R .

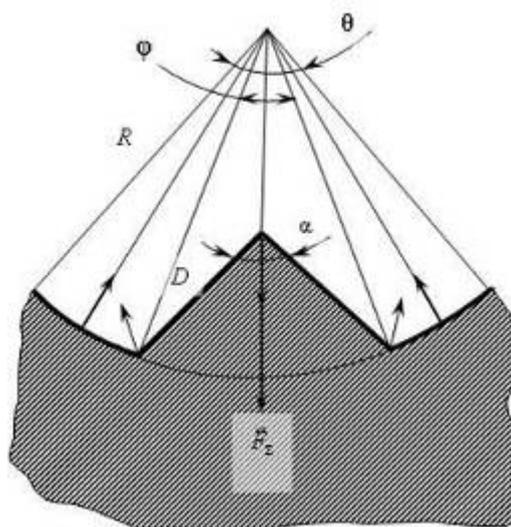


Рис. 2. Поперечный разрез фрагмента цилиндрической поры.

Сложение сил (на рис. 2 показаны стрелками), возникающих на искривленных поверхностях вследствие действия давления Лапласа, показало, что среднее давление на условно выделенной криволинейной (цилиндрической) поверхности радиуса R

$$p_{cp} = \frac{\sigma}{R} f\left(\alpha, \frac{D}{R}, n\right), \quad (3)$$

где $f\left(\alpha, \frac{D}{R}, n\right) = \frac{n}{2\pi} \left[\pi - \alpha - (\pi - \alpha + \varphi) \sin \frac{1}{4}(\pi - \alpha - \varphi) - 2 \left(\frac{\pi}{n} - \frac{\varphi}{2} \right) \cos \frac{1}{2} \left(\frac{2\pi}{n} + \varphi \right) \right]$, $\varphi = 2 \arcsin \left(\frac{D}{R} \sin \frac{\alpha}{2} \right)$.

Таким образом, среднее давление на цилиндрической поверхности радиуса R в поре рассмотренной формы определяется давлением Лапласа в цилиндрической поре указанного радиуса и значением функции, зависящей от количества и геометрических характеристик призматических выступов. Положительное значение $f\left(\alpha, \frac{D}{R}, n\right)$ в соответствии с принятым

условием означает направленность капиллярных сил, которые вызывают рассматриваемое давление, от центра поры, т. е. против действующих на систему внешних сил.

Функцию $f\left(\alpha, \frac{D}{R}, n\right)$ проанализируем для углов α , которые образуются между плоскостями, наиболее часто встречающимися в частицах алмаза правильной формы (см. таблицу).

Значения углов между плоскостями, наиболее часто наблюдаемыми в кристаллах алмаза

№ п/п	Угол между плоскостями	Значение	
		рад	градус
1	Противоположными (111)	1,230959	70,5287
2	Смежными (100)	$\pi/2$	90,0
3	Смежными (111)	1,91063	109,4710
4	(100) и (111)	2,148146	123,0797

Зависимости указанной функции от соотношения D/R при максимально возможном количестве выступов n показаны на рис. 3.

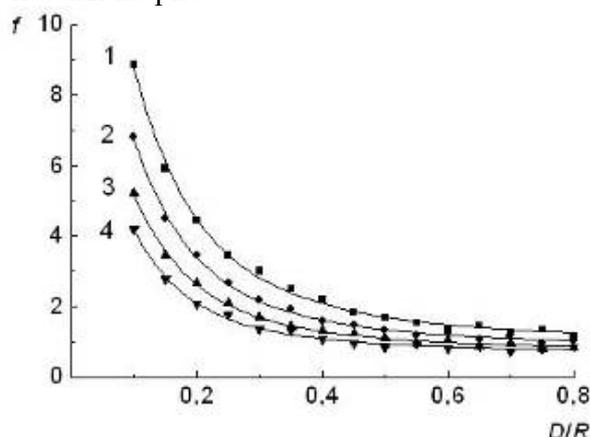


Рис. 3. Зависимости функции $f\left(\alpha, \frac{D}{R}, n\right)$ от соотношения D/R при максимальном количестве выступов n и углах α , приведенных в таблице: 1– 4 – порядковые номера углов α в таблице

Из данных рис. 3 следует, что уменьшение угла α наряду с увеличением количества выступов при уменьшении соотношения D/R приводит к увеличению противодействия капиллярных сил внешнему давлению.

В [5] показано, что основой описания уплотнения алмазного порошка под действием высокого давления и высокой температуры может служить простейшая модель вязкопластической среды [6] при более строгом математическом решении задачи о течении вязкопластичного сферического слоя под действием внешнего давления и давления Лапласа. Из полученного в [5] уравнения для кинетики уплотнения алмазного порошка под действием высокого давления и высокой температуры следует уравнение для предельно достижимой пористости θ_l , корнем которого она является [2],:

$$p_{\text{л}} + \frac{p}{1 - \theta} = -\frac{2}{\sqrt{3}} \tau_T \ln \theta, \quad (4)$$

где p – действующее на систему внешнее давление, τ_T – предел текучести алмаза на сдвиг.

Для цилиндрической поры связь между текущими радиусом поры R , пористостью θ и начальными радиусом R_0 и пористостью θ_0 задается выражением

$$R = R_0 \left[\frac{(1 - \theta_0) \theta}{(1 - \theta) \theta_0} \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (5)$$

С учетом изложенного заменив в (4) p_L на $-p_{cp}$ (см. (3)) и используя (5) для R получим

$$\frac{p}{1 - \theta} - \frac{\sigma}{R_0} f\left(\alpha, \frac{D}{R}, n\right) \left[\frac{(1 - \theta_0) \theta}{(1 - \theta) \theta_0} \right]^{\frac{1}{2}} = -\frac{2}{\sqrt{3}} \tau_T \ln \theta. \quad (6)$$

Корнем уравнения (6) является предельно достижимая пористость θ_l . В этом случае давление на поверхности поры

$$p_n = \frac{2}{\sqrt{3}} \tau_i + \frac{\sigma}{R} f\left(\alpha, \frac{D}{R}, n\right). \quad (7)$$

Результаты

Расчет проведем для температуры спекания 1550 °С, так как в этом случае предсказанное теорией предельное значение пористости близко с наблюдаемым экспериментально ее минимальным значением [1]. В [2] приведены данные для решения уравнения (6) в зависимости от задаваемого среднего размера частиц исходного алмазного порошка. Для реализации такого решения на языке Turbo Basic была создана соответствующая программа.

Результаты расчета плотности поликристаллов $\rho = (1 - \theta_l) \rho_m$ на основе полученных из уравнения (6) значений θ_l показаны на рис. 4.

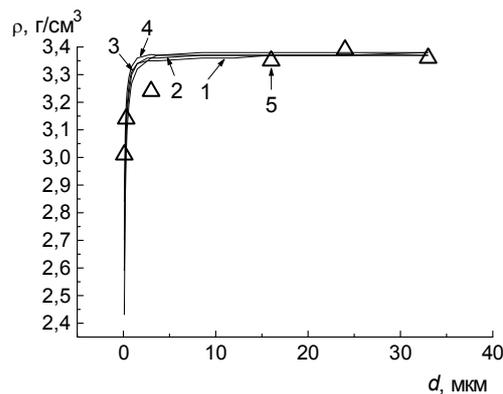


Рис. 4. Зависимости предельной плотности поликристаллов, спеченных при начальном давлении 8 ГПа и температуре 1550 °С, от среднего размера частиц исходного алмазного порошка: 1–4 – в соответствии с уравнением (6) (цифры соответствуют значениям углов α в таблице, $D/R = 0,5$); 5 – экспериментальные значения

Из рис. 4 следует, что экспериментальные значения плотности алмазных поликристаллов, спеченных при температуре 1550 °С из алмазных порошков различной дисперсности, в пределах погрешности измерений хорошо описываются уравнением (6). Таким образом, при спекании алмазных нанопорошков в АД наблюдается противодействие капиллярных сил внешнему давлению.

В этом случае увеличение капиллярного давления с уменьшением зернистости спекаемого алмазного порошка в соответствии с (7) приводит к увеличению среднего давления на поверхности пор. Для алмазных нанопорошков давление на свободной поверхности алмазных частиц соответствует термодинамической области стабильности алмаза, что исключает графитизацию за счет прямого фазового превращения алмаза в графит. Следовательно, графитизация алмазных нанопорошков происходит исключительно за счет взаимодействия с кислородом и кислородсодержащими группами на поверхности частиц.

Проведение десорбции газов с поверхности частиц алмазного нанопорошка АСМ5 0,1/0 путем вакуумной обработки плотность спеченных поликристаллов не увеличивает, но

вследствие уменьшения графитизации алмазных наночастиц в 1,5–2 раза повышается твердость поликристаллов [2].

Наряду с дегазацией алмазных нанопорошков для улучшения спекания необходимо найти добавки, которые бы образовывали химические соединения с углеродом и таким способом связывали наночастицы алмаза при спекании. Для этого были апробированы карбиды переходных металлов [7].

Введение в композит карбида вольфрама способствует спеканию алмазного нанопорошка детонационного синтеза УДА (ультрадисперсный алмаз) при температуре выше 1600 °С, тогда как при спекании УДА без добавок и без дегазации интенсивная графитизация начинается при $T > 1200$ °С за счет взаимодействия алмаза с кислородсодержащими соединениями. Вакуумная дегазация позволяет повысить температуру спекания до 1600 °С, однако дальнейшее повышение температуры вызывает графитизацию [7].

Увеличение плотности спеченных композитов с увеличением температуры спекания в высокотемпературной области наблюдается при спекании нанопорошка УДА с добавлением вольфрама. По данным рентгенофазового анализа в состав композита, полученного спеканием в АД при температуре 1670 °С алмазного нанопорошка УДА с нанесенным химическим способом металлическим вольфрамом входит оксид вольфрама. Его образование в процессе спекания свидетельствует о том, что вольфрам играет роль геттера кислорода, вследствие чего процесс графитизации прекратился, о чем свидетельствует отсутствие в композите неалмазного углерода. По данным просвечивающей электронной микроскопии для композита по всему объему характерна однородная зеренная структура (рис. 5). Взаимодействие вольфрама с алмазом приводит к образованию в межалмазных промежутках карбида вольфрама WC , частицы которого химически связаны с алмазными частицами, что повышает прочность композита.

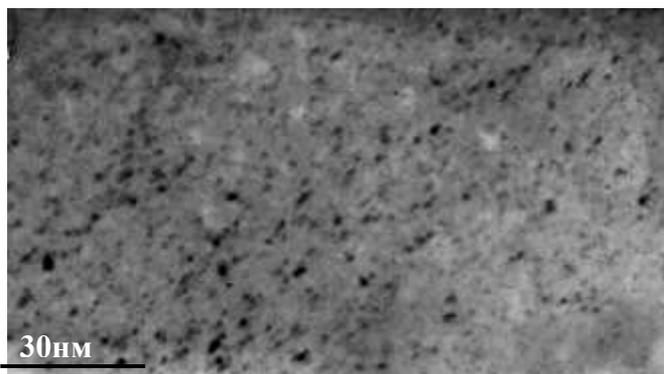


Рис. 5. Типичное электронно-микроскопическое изображение зеренной структуры композита «ультрадисперсный алмаз – карбид вольфрама»

Выводы

1. Предложена модель противодействия капиллярных сил спеканию алмазных частиц за счет внешнего воздействия. Получено уравнение для среднего давления на условно выделенной цилиндрической поверхности в зависимости от геометрических характеристик поры.

2. Предложено уравнение уплотнения порошка в этом случае. Полученные экспериментальные данные хорошо описываются этим уравнением.

3. При направленности капиллярных сил против внешнего воздействия давление на свободной поверхности алмазных частиц при спекании алмазных нанопорошков соответствует термодинамической области стабильности алмаза, что исключает графитизацию за счет прямого фазового превращения алмаза в графит. Графитизация алмазных нанопорошков происходит вследствие взаимодействия с кислородом и кислородсодержащими группами на поверхности частиц.

4. Наряду с дегазацией алмазных нанопорошков для улучшения их спекания в исходный порошок необходимо вводить добавки, которые бы образовывали химические соединения с углеродом и таким способом связывали наночастицы алмаза при спекании.

5. Наилучшие результаты по спеканию получены при введении химическим способом в алмазный нанопорошок УДА добавки металлического вольфрама.

Авторы выражают благодарность доктору физико-математических наук Г. С. Олейник за исследование структуры композита методами просвечивающей электронной микроскопии.

Литература

1. Бочечка А. А., Луценко А. Н. Кинетика уплотнения алмазного порошка при различных температурах под действием высокого давления // Сверхтвердые матер. – 2002. – № 1. – С 67–81.
2. Бочечка А. А., Романко Л. А., Гаврилова В. С. и др. Особенности спекания алмазных порошков различной дисперсности в условиях высокого давления // Сверхтвердые матер. – 2007. – № 1. – С. 24–31.
3. Гегузин Я. Е. Физика спекания. – 2-е изд. – М.: Наука, 1984. – 312 с.
4. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. – М.: Мир, 1979. – 566 с.
5. Головчан В. Т. Анализ применимости простейшей модели вязкопластической среды для исследования кинетики уплотнения при спекании алмазных поликристаллов // Сверхтвердые матер. – 2000. – № 2. – С. 8–18.
6. Mackenzie J. K., Shuttleworth R. A phenomenological theory of sintering // Proc. Phys. Soc. – 1949. – V. 62. – N 12B. – P. 833–852.
7. Бочечка А. А., Романко Л. А., Шаповалов Д. Ю., Назарчук С. Н. Влияние карбидов переходных металлов на получение композитов на основе алмазного нанопорошка детонационного синтеза // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. –К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2006. – Вып. 9. – С. 190–196.

Поступила 16.06.09

УДК 621.762.4.045; 621.921.34

М. Г. Лошак¹, д-р техн. наук, Л. И. Александрова¹, А. И. Боримский¹,
Ю. А. Мельнийчук¹, кандидаты технических наук, Н. Н. Белявина², канд. физ.-мат.
наук, Н. И. Заика¹, В. С. Лысаковский¹

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина

ВЛИЯНИЕ СВОЙСТВ МИКРОПОРОШКОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ СПЕЧЕННЫХ НА ИХ ОСНОВЕ КОМПОЗИТОВ И ПОЛИКРИСТАЛЛОВ

Properties of cBN micron powders prepared in various growth systems have been studied as loose powders and in composites and polycrystals sintered of them at high pressure and temperature. It has been found that mechanical properties of the composites and polycrystals, including their cutting characteristics, depend not only on the initial powders properties, but also on the method of producing the composites and polycrystals and conditions of testing them.