

УДК 621.921.34-492.2:620.22-419

А. А. Бочечка¹, докт. техн. наук; Л. А. Романко¹, канд. техн. наук; Д. Ю. Шаповалов¹, инж.; С. Н. Назарчук², студент

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

²Винницкий государственный педагогический университет им. М. Коцюбинского,
г. Винница, Украина

ВЛИЯНИЕ КАРБИДОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ АЛМАЗНОГО НАНОПОРОШКА ДЕТОНАЦИОННОГО СИНТЕЗА

Processes of compaction at formation of composites based on diamond nanopowders of detonation synthesis and carbide transition metals powders at a room temperature and during sintering in the high pressure apparatus are considered. The estimation of a level of residual pressure is made and the density and hardness of the specified composites are certain.

Введение

Получение наноструктурных поликристаллов или композитов из алмазных нанопорошков как детонационного, так и статического синтеза позволяет изготавливать из них лезвийный инструмент для чистовой обработки широкого класса материалов. Поэтому улучшение эффективности процесса спекания алмазных нанопорошков являются актуальной задачей.

Как было показано в [1], перед спеканием в аппарате высокого давления (АВД) алмазных нанопорошков необходимо проводить их дегазацию в сочетании с герметизацией рабочего объема. Одним из путей противодействия влиянию десорбированных газов на спекание алмазных нанопорошков является также введение в реакционный объем элементов или соединений, которые химически связывают газы, так называемых геттеров [2]. Проведенные эксперименты показали [3], что для алмазных порошков с размером частичек меньше одного микрометра эффективным способом улучшения спекания является введение карбида вольфрама.

Основная идея данной работы состоит в том, что действие карбида вольфрама и карбидов других переходных металлов как геттеров кислорода в сочетании с вакуумной дегазацией их смесей с алмазным нанопорошком должно замедлить процессы, которые приводят к графитизации алмазных частичек и деградации физико-механических свойств композита во время спекания.

Методика исследования

Первым этапом формирования композитов на основе алмазных нанопорошков является прессование исходных смесей в стальной пресс-форме. Для проведения исследования уплотнения алмазного нанопорошка УДА и его смесей на этом этапе использована экспресс-методика определения плотности компактов, основой которой является запрессовка полученных образцов в графит и предварительное калибрование стальной пресс-формы, в которой проводятся запрессовка и измерения [4].

Сформированные в стальной пресс-форме компакты из смеси нанопорошков алмаза и карбида вольфрама закреплялись в вакуумной печи СНВЛ на нагревательной панели таким образом, чтобы тепловой контакт с нагревателем был с двух сторон. Вакуумный отжиг компактов проведен при температуре 500 °С, что привело к десорбции газов из поверхности частичек нанопорошков до давления остаточных газов 10⁻² Па. Далее компакты были помещены

в рабочий объем контейнеров из литографского камня, после чего осуществлена механическая герметизация контейнеров. Проведено дальнейшее усовершенствование герметичности рабочего объема, которое состояло в изготовлении трубчатых нагревателей методом прессования из чешуйчатого графита МГ ОСЧ и сокращении продолжительности контакта дегазированных образцов с воздухом. По сравнению с нагревателями, изготовленными способом точения и имеющими пористую поверхность, это дает возможность уменьшить количество газа, который десорбируется в процессе спекания из элементов рабочего объема. Спекание проводили в АД типа тороид при начальном давлении 8 ГПа в широких температурном и временном интервалах. Плотность и твердость полученных компактов определяли на основе стандартных методик [5, 6].

Поскольку формирование композитов происходит при высоких температуре и давлении, то при охлаждении и снятии давления в материале возникают остаточные напряжения, обусловленные различием термоупругих свойств фаз и деформаций усадки. В работе [7] предпринята попытка расчета напряженно-деформированного состояния трехфазного композита на основе алмаза: алмаз–карбид кремния–кремний. Описанная в этой работе методика расчета остаточных напряжений была применена для композитов на основе алмазных нанопорошков и порошков тугоплавких соединений. В таблице приведены исходные данные для расчета и источники информации.

Таблица. Исходные данные для расчета остаточных напряжений в композитах на основе алмаза, карбида кремния, карбида вольфрама и кобальта

Название константы	Единица измерения	Значение [источник информации]			
		алмаз	β -SiC	WC	Co
Модуль объемного сжатия K	ГПа	442 [8]	363 [8]	400 [9]	307 [10]
Модуль сдвига μ	ГПа	576 [8]	165 [8]	288 [9]	75,3 [10]
Коэффициент линейного температурного расширения α	$K^{-1} \cdot 10^{-6}$	3,7 [11]	3,8 [11]	3,87 [9]	12,08 [10]
Усадка компонент за счет фазовых превращений e	б/р	0	0	0	0,044 [10]

Результаты и обсуждение

Как показали проведенные расчеты, уровень остаточных растягивающих напряжений в нанокompозите на основе карбида вольфрама в 2,8 раза ниже напряжений в композите алмаз–карбид кремния (рис. 1). Поэтому добавка карбида вольфрама в алмазный нанопорошок для получения нанокompозита является более целесообразной по сравнению с получением композитов в системе алмаз–кремний–карбид кремния. Следует подчеркнуть, что с увеличением содержания добавок уровень остаточных напряжений монотонно возрастает. Поэтому важным является поиск способов его снижения за счет введения других добавок или изменения параметров спекания.

На рис. 2 приведены результаты расчета остаточных напряжений в композите алмаз–карбид вольфрама–кобальт. Как видно из рисунка, увеличение содержания кобальта по объему в композите всего до 1,3 % резко уменьшает (от 87 МПа до нуля) значение средних растягивающих остаточных напряжений в алмазной фазе. Это значение соответствует наличию 4,3 % (по объему) кобальта в порошке твердого сплава.

Таким образом, добавка кобальта в композит на основе алмазного нанопорошка и карбида вольфрама позволяет улучшить его прочность за счет снижения уровня остаточных напряжений.

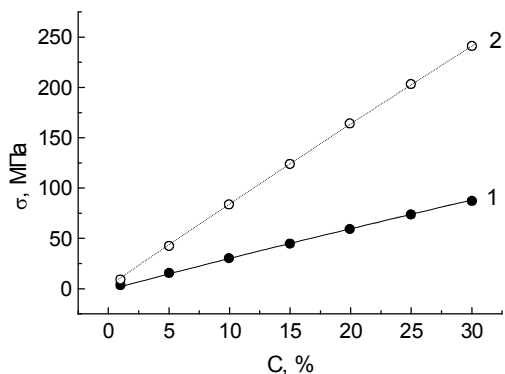


Рис. 1. Зависимость средних остаточных растягивающих напряжений (σ) в алмазной фазе двухфазных нанокompозитов алмаз–WC (1) и алмаз–SiC (2), спеченных при 8 ГПа и 1700 °С, от объемного содержания неалмазной фазы (C).

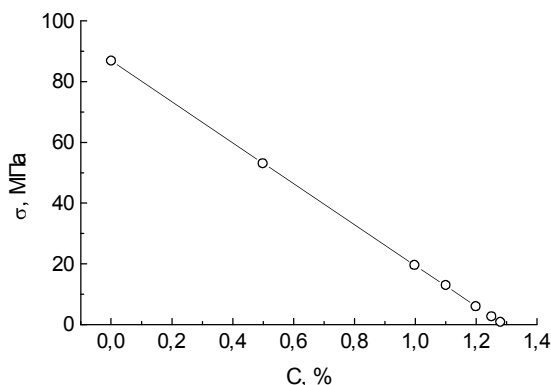


Рис. 2. Зависимость средних остаточных растягивающих напряжений (σ) в алмазной фазе нанокompозита алмаз–WC–Co от объемного содержания кобальта (C): объемное содержание алмаза – 70 %, температура спекания – 1500 °С.

Поскольку напряженно-деформированное состояние композита на основе алмаза и карбида вольфрама определяется как давлением и температурой синтеза, так и различием упругих констант и коэффициентов термического расширения, уровень остаточных напряжений в нем можно изменить, варьируя параметры спекания. Из зависимости, показанной на рис. 3, следует, что увеличение температуры спекания уменьшает уровень остаточных растягивающих напряжений в алмазной фазе нанокompозита.

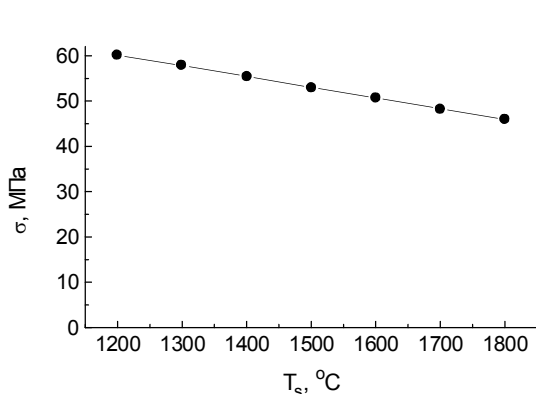


Рис. 3. Зависимость от температуры спекания (T_s) средних остаточных растягивающих напряжений (σ) в алмазной фазе нанокompозита алмаз (82 %)–WC (18 %), полученного при 8 ГПа.

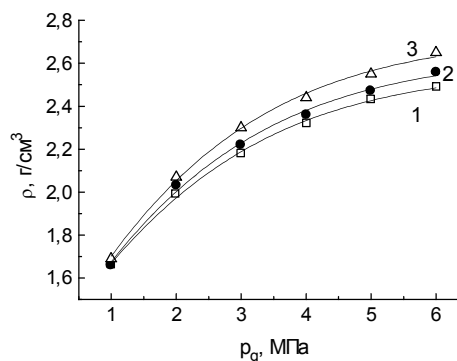


Рис. 4. Зависимость плотности компактов, сформированных в стальной пресс-форме из смеси алмазного нанопорошка УДА и порошка карбида вольфрама от давления в гидросистеме пресса: масса смеси составляла 316 мг (1), 464 мг (2), 765 мг (3).

На рис. 4 представлены результаты исследования зависимости плотности компактов, сформированных из смесей алмазного нанопорошка детонационного синтеза – УДА и по-

рошка карбида вольфрама, от усилия прессования в стальной пресс-форме. Зависимость плотности компактов от давления в гидросистеме прессы носит сигмовидный характер, т. е. с ростом давления плотность увеличивается, однако наступает момент, когда дальнейшее увеличение давления практически ее не изменяет. Такая же зависимость наблюдается и при прессовании порошка карбида вольфрама.

Общеизвестно, что из-за действия силы трения порошка о боковую поверхность матрицы с увеличением высоты компакта уменьшается его плотность [12]. Такая тенденция четко проявляется при прессовании порошка карбида вольфрама (рис. 5). При прессовании алмазного нанопорошка и его смеси с порошком WC она проявляется слабее, что свидетельствует о меньшей силе трения при движении частичек алмазного нанопорошка вдоль боковой поверхности матрицы пресс-формы.

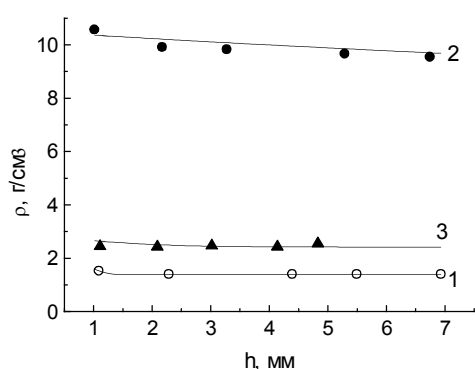


Рис. 5. Зависимость плотности компактов, сформированных в стальной пресс-форме при давлении в гидросистеме прессы 5 МПа, от их высоты: 1 – УДА; 2 – WC; 3 – УДА + WC.

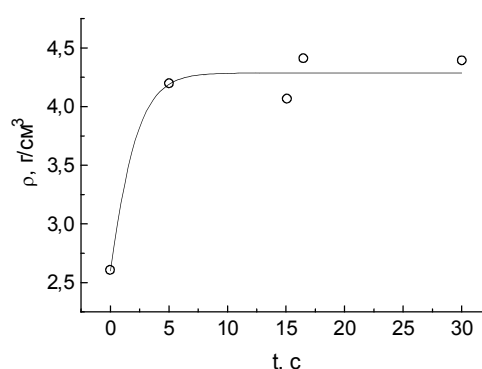


Рис. 6. Кинетика спекания композита на основе алмазного нанопорошка УДА и порошка карбида вольфрама (50 % по массе): давление – 8 ГПа, температура спекания – 1300 °С.

Таким же образом, как и при уплотнении алмазного нанопорошка [4], основное уплотнение брикетов из их смеси с порошком карбида вольфрама при комнатной температуре происходит во время прессования в стальных пресс-формах при давлениях ниже 1 ГПа.

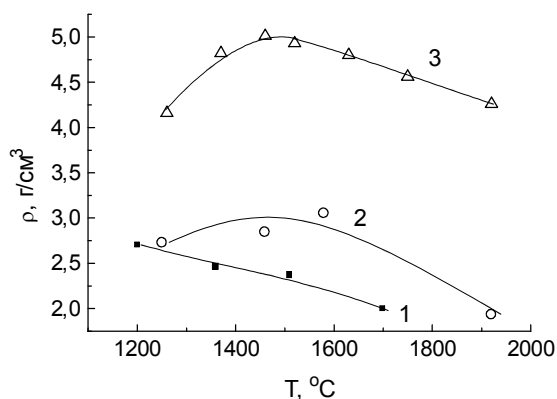


Рис. 7. Зависимость плотности материалов на основе нанопорошка УДА от температуры спекания: 1 – УДА без дегазации; 2 – УДА после вакуумной дегазации; 3 – УДА + WC (50 % по массе) после вакуумной дегазации; длительность спекания – 20 с, давление – 8 ГПа.

Спекание в АВД показало, что и для нанопорошков алмаза [13], и для смеси УДА–WC (рис. 6) уплотнение под действием высоких давления и температуры происходит в 2 этапа: сначала на протяжении 5 с за счет взаимного перемещения частичек плотность резко возрастает; в дальнейшем при медленном увеличении плотности происходят процессы структурной перестройки, как самих частичек, так и контактов между ними. Для алмаза характерным является также фазовый переход алмаз–графит. Такой переход обычно усиливается с увеличением длительности процесса. Исходя из этого, оптимальная продолжительность спекания лежит в

границах 15–20 с.

Для установления влияния вакуумной дегазации на спекание нанокompозита алмаз–карбид вольфрама проведено изучение температурной зависимости уплотнения в АД алмазного нанопорошка детонационного синтеза УДА в состоянии поставки, уплотнения УДА и смеси УДА + WC после вакуумной дегазации и механической герметизации рабочего объема АД (рис. 7).

Из приведенных данных видно, что вакуумная дегазация в сочетании с герметизацией рабочего объема дает возможность на 300 °С увеличить температуру спекания, при которой наблюдается рост плотности поликристалла с УДА. При этом при температуре спекания 1460 °С были впервые получены образцы с плотностью 3,06 г/см³.

Поскольку повышение плотности композита происходит, в первую очередь, за счет большей плотности частичек карбида вольфрама, то для оценки степени уплотнения алмазного нанопорошка в композите необходимо определить в нем плотность алмазной составляющей. Считая, что суммарный объем композита является аддитивной суммой объемов алмазной и карбидной составляющих, каждая из которых имеет свою пористость, для плотности алмазной поликристаллической составляющей ρ_a получим выражение:

$$\rho_a = \frac{(1 - C_m) \rho_{wc}}{\rho_{wc} - C_m \rho}, \quad (1)$$

где ρ_{wc} – плотность карбидной поликристаллической составляющей композита, ρ – плотность композита, C_m – концентрация карбида вольфрама в композите по массе.

Для определения ρ_{wc} было проведено спекание порошка карбида вольфрама в АД при начальном давлении 8 ГПа и разных температурах. Полученная экспериментально зависимость с достаточной степенью точности описывается функцией

$$\rho_{wc} = 12,668 + 1,01 \cdot 10^{-3} T.$$

На основе этой функции и формулы (1) была определена плотность алмазной поликристаллической составляющей в композите алмаз–карбид вольфрама. Полученные данные представлены на рис. 8.

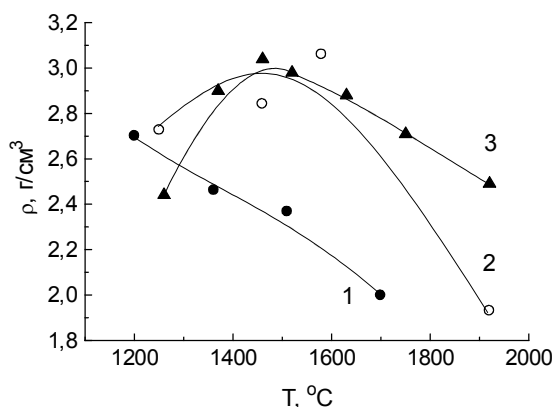


Рис. 8. Зависимость плотности алмазной составляющей материалов на основе нанопорошка УДА от температуры спекания: 1 – УДА без дегазации; 2 – УДА после вакуумной дегазации; 3 – УДА + WC (50 % по массе) после вакуумной дегазации; длительность спекания – 20 с, давление – 8 ГПа.

Как видно из рисунка, наличие карбида вольфрама в композите способствует спеканию алмазного нанопорошка при температурах 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, которые находятся в порах поликристалла, и функциональными группами на поверхности алмазных наночастичек. Вакуумная дегазация дает возможность повысить температуру спекания до 1600 °С, однако дальнейшее повышение температуры вызывает графитизацию.

Механизм взаимодействия частичек карбида вольфрама с алмазными наночастичками до конца не выяснен, однако имеющиеся данные дают основание считать, что, кроме снижения уровня остаточных напряжений в композите, о котором шла речь раньше, основной причиной по-

положительного влияния карбида вольфрама на спекание УДА является химическое взаимодействие карбида вольфрама с кислородсодержащими соединениями и углеродом. С одной стороны, карбид вольфрама может быть геттером для кислорода и его соединений, с другой – при взаимодействии в условиях высоких температур с алмазом и неалмазным углеродом возможно образование высших карбидов. Об образовании стойкой непроводящей оболочки на поверхности образцов композита УДА–WC свидетельствует исследование электрофизических свойств композита. Формирование прочных границ соединения между алмазными наночастичками и частичками карбида вольфрама зафиксировано методами электронной микроскопии.

Измерения твердости по Кнупу (нагрузка на индентор составляла 9,8 Н) полученных образцов показали, что наибольшее значение (32 ГПа) имеют образцы композита, спеченные при температуре 1630 °С. Таким образом, добавка карбида вольфрама в алмазный нанопорошок детонационного синтеза наряду с проведением вакуумной дегазации дает возможность повысить температуру спекания без заметной графитизации алмаза, благодаря чему твердость композита на основе УДА (32 ГПа) превышает твердость поликристалла, спеченного из этого же порошка без добавок (28 ГПа).

Добавка кобальта в смесь алмазный нанопорошок УДА–карбид вольфрама как при смешивании трех исходных компонентов, так и при смешивании УДА с порошком твердого сплава ВК6, приводит к снижению плотности композита при проведении спекания при температурах выше 1400 °С (рис. 9). Таким образом, кобальт нивелирует химическое взаимодействие УДА с карбидом вольфрама, которое приводит к улучшению спекания композита при повышении температуры.

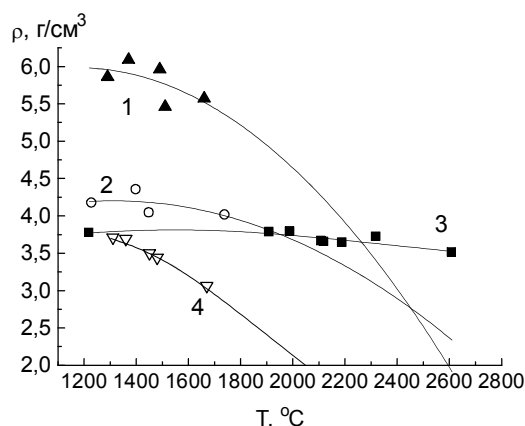


Рис. 9. Зависимость плотности материалов на основе нанопорошка УДА от температуры спекания: 1 – УДА + WC (28,7% по объему) + Co (1,3 % по объему); 2 – УДА + ВК6 (50 % по массе); 3 – УДА + VC (50 % по массе); 4 – УДА + CrC₃ (50 % по массе); длительность спекания – 20 с, давление – 8 ГПа.

При добавлении порошка карбида хрома к порошку ультрадисперсного алмаза УДА снижение плотности спеченного композита начинается уже при 1300 °С (см. рис. 9), т. е. добавка карбида хрома нивелирует даже вакуумную дегазацию порошка. Возможной причиной этого может быть окисление исходного порошка карбида хрома при его хранении. В этом случае графитизация ультрадисперсного алмаза происходит за счет его взаимодействия с кислородсодержащими соединениями хрома в процессе спекания.

Такое же положительное влияние на спекание алмазного нанопорошка УДА, как и карбид вольфрама, имеет карбид ванадия (см. рис. 9). Максимального значения плотность композита УДА–VC достигает при температуре спекания 2000 °С, что дает возможность повысить уровень физико-механических свойств композита на основе алмазного нанопорошка детонационного синтеза.

Литература

1. Шульженко А. А., Бочечка А. А., Романко Л. А. и др. Особенности спекания нанометрических алмазных порошков, термообработанных в вакууме // Сверхтв. материалы. – 2000. – № 6. – С. 50–56.
2. Патент 3145690 ФРН, МКІ³ С 04 В 39/00. Verfahren zum Herstellen von Drahtziehstein - Presskörpern, insbesondere Diamantpress-körpern und das Produkt des Verfahrens / H. S. Cho. – Оpubл. 26.08.83.

3. Шульженко А. А., Бочечка А. А., Гаргин В. Г. и др. Влияние десорбции газов на структуру и свойства поликристаллов, спеченных из нанометричных алмазных порошков. // *Сверхтв. материалы.* – 1998. – № 4. – С. 46–52.
4. Бочечка А. А., Гаврилова В. С. Уплотнение алмазных нанопорошков под действием давлений до 8 ГПа // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 8.* – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2005. – С. 111–114.
5. Кивилис С. С. Плотномеры. – М.: Энергия, 1980. – 280 с.
6. Григорович В. К. Твердость и микротвердость металлов. – М.: Наука, 1976. – 230 с.
7. Бочечка А. А. Остаточные напряжения в композите, полученном пропиткой кремнием алмазного порошка при высоком давлении // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его применения: Сб. науч. тр. – Вып. 7.* – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2004. – С. 132–135.
8. Картузов В. В., Ротмистровский К. Е., Степаненко А. В., Трефилов В. И. Метод прогнозирования упругих характеристик алмазных композитов // *Порошковая металлургия.* – 2001. – № 11–12. – С. 85–91.
9. Самсонов Г. В., Винницкий И. М. Тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
10. Свойства элементов. Ч. 1. Физические свойства. Справочник. 2-е изд. / Под ред. Г. В. Самсонова. – М.: Металлургия, 1976. – 600 с.
11. Физические величины. Справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Меймехова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
12. Федорченко И. М., Андриевский Р. А. Основы порошковой металлургии. – Киев: Наук. думка, 1961. – 420 с.
13. Бочечка А. А., Шульженко А. А. Кинетика спекания алмазных нанопорошков детонационного и статического синтеза // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его применения: – Сб. науч. тр. – Вып. 6.* – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2003. – С. 199–204.

Поступила 16.06.2006 г.