

УДК 666.233

А. В. Ножкина, докт. техн. наук¹; **А.А. Ермолаев, А.И. Лаптев**, кандидаты техн. наук²

¹ОАО «Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента» («ВНИИАЛМАЗ»), г. Москва, Россия

²Московский государственный институт стали и сплавов, г. Москва, Россия

СИНТЕЗ АЛМАЗНЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ КАРБОНАДО В СИСТЕМЕ НИКЕЛЬ–КОБАЛЬТ–УГЛЕРОД

Synthesis and properties polycrystalline diamond carbonado with alloy Ni–Co as catalysts have been studied. Optimal compound of alloy catalysts system Ni–Co have been fined. It is established that strength polycrystalline are depended from mechanical properties and compound metal binder.

Известно, что синтетические поликристаллические алмазы карбонадо, синтезируемые из графита в присутствии расплава-катализатора, представляют собой композиционный материал, состоящий из алмазной матрицы и металлокарбидной связки. Синтетический карбонадо обладает экстремально высокой для алмазных композитов твердостью. Однако недостаточно высокая прочность существенно ограничивает применение карбонадо в различных видах алмазного инструмента, в первую очередь, работающего с ударными нагрузками. Поэтому одним из путей повышения прочности карбонадо является подбор сплава-катализатора, состав которого и определяет состав его межкристаллитной связки и прочность. Ранее мы исследовали процесс синтеза карбонадо в системе никель–хром–углерод [1] и различных металлических системах на основе никеля, кобальта, марганца и железа [2]. Наиболее высокими прочностными свойствами обладали карбонадо, синтезированные с катализаторами на основе никеля или кобальта. Было отмечено, что введение хрома более 10 % в никель приводит к снижению прочностных свойств из-за образования карбидов хрома, аналогично действует введение железа и марганца. Интересно отметить – несмотря на то, что свойства чистых никеля и кобальта существенно различны (табл. 1), прочности карбонадо примерно равны.

Таблица 1. Механические свойства никеля и кобальта [3]

Металл	Модуль Юнга, ГПа	Прочность, МПа		Твердость, (НВ), МПа	Относительное растяжение δ , %
		$\sigma_{0.2}$	σ_B		
Никель	193–210	78–205	340–450	600–1000	30–40
Кобальт	196–215	–	235–255	1200–3000	5

Поэтому целью настоящей работы являлось определение состава сплава-катализатора на основе системы никель–кобальт, приводящего к синтезу карбонадо наибольшей прочности.

Сплав-катализатор для синтеза карбонадо представляет собой стержень определенных размеров. В данной работе для получения стержней катализатора был использован метод холодного формования–спекания, с последующей допрессовкой. Этот метод позволяет получать стержни катализатора заданного химического состава, а также нужной геометрической формы. В качестве компонентов смеси были выбраны порошок никеля ПНЭ-1 и порошок кобальта ПК-1у, обладающие хорошей прессуемостью. Были приготовлены смеси с содержанием кобальта 0; 20; 40; 60; 80; 100 %. Полученные смеси порошков формовали при давлении 600 МПа в стержни диаметром 2,6 мм и высотой около 3 мм. Далее отформованные образцы цилиндрической формы подвергали спеканию, которое осуществлялось в вакууме не менее 10^{-2} Па при температуре 1500 К в течение 3 ч. После этого осуществлялась допрессовка стержней катализатора на гидравлическом прессе при давлении 800 МПа. После каждой из операций по изготовлению катализатора проводили определение их плотности; полученные данные представлены на рис. 1.

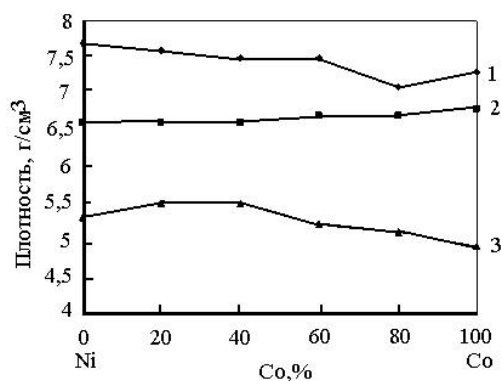


Рис. 1. Зависимости плотности стержней сплава-катализатора от их состава: 1 – спеченные, допрессованные стержни; 2 – спеченные стержни; 3 – исходные формованные стержни.

Никель обладает большей пластичностью, чем кобальт. Поэтому образцы с повышенным содержанием никеля формуются лучше. Наличие максимума на кривой 3 вызвано различием в зернистости исходных порошков никеля и кобальта.

С технологической точки зрения заслуживает внимания линейная усадка стержней металлкатализатора при спекании. График зависимости линейной усадки от состава стержней представлен на рис. 2.

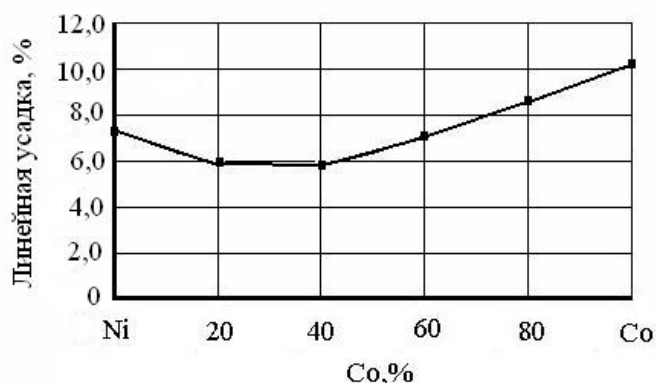


Рис. 2. Влияние состава на усадку образцов в системе Co–Ni при спекании ($T = 1500$ К, $\tau = 1$ ч).

Максимальной линейной усадкой при спекании обладает чистый кобальт, при содержании 40 % Co в шихте усадка минимальна.

Расчетные значения пористости стержней сплавов-катализаторов приведены в табл. 2. При расчете пористости плотность кобальта и никеля принимали равной $8,9 \text{ г/см}^3$.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод, что наибольшей плотностью и минимальной пористостью обладают образцы, подвергнутые спеканию с последующим прессованием. Пористость таких стержней лежит в пределах от 13,6 до 20,2 %, что приблизительно в 3 раза меньше пористости исходных формованных стержней (37,9–44,5 %), а также в 2 раза меньше пористости формованных и спеченных стержней сплава-катализатора (23,3–25,9 %).

Таблица 2. Пористость стержней металла-катализатора

Вид стержней металла-катализатора	Значение средней пористости стержней металла-катализатора, %					
	Состав стержней металла-катализатора					
	100 % Co	80 % Co – 20 % Ni	60 % Co – 40 % Ni	40 % Co – 60 % Ni	20 % Co – 80 % Ni	100 % Ni
Спеченные, прессованные	17,9	20,2	16,1	15,3	14,5	13,6
Спеченные	23,3	25,1	25,1	25,7	25,9	25,9
Формованные	44,5	42,8	41,8	37,9	38,3	41,0

Таким образом, для синтеза алмазных поликристаллов в качестве металла-катализатора лучше использовать стержни, подвергшиеся спеканию и повторной прессовке, из-за их высокой плотности, а, следовательно, и большего содержания металла-катализатора в объеме стержня.

Синтез поликристаллов проводили в камере типа тороид при давлении 9,0 ГПа из графита МГОСЧ. Масса образующегося поликристалла составляла 0,8–1,0 карат. После синтеза поликристаллы дробили, отсеивали фракцию 500/400 для определения прочности согласно ГОСТ 9206–80.

Измерение прочности алмазных зерен производили на установке ДА-2М. Результаты определения прочности поликристаллов карбонадо приведены на рис. 3. Анализ представленных данных показал наличие максимума на кривой прочности для поликристаллов, синтезированных с катализатором, содержащим 60 % Co.

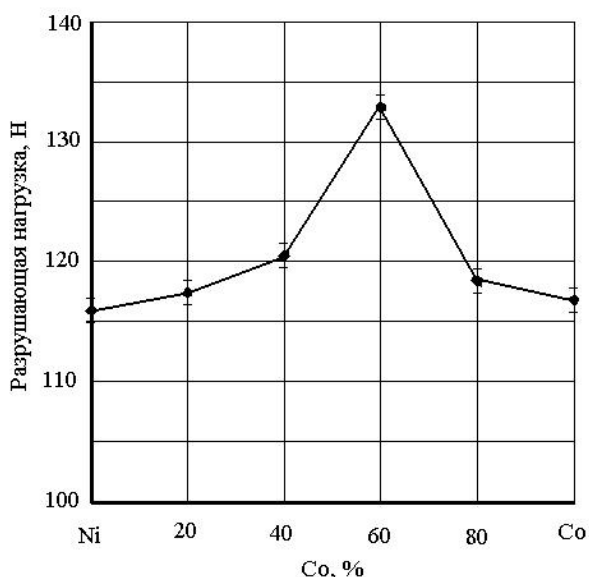


Рис. 3. Зависимость прочности карбонадо (АРК4, фракция 500/400) от состава сплава-катализатора

затора, не участвовавшего в синтезе, так и для межкристаллитной связки наблюдается закономерное линейное увеличение периода решетки ГЦК фазы.

Для выяснения процессов, влияющих на прочность поликристаллов, мы исследовали их фазовый состав и определили параметры решеток исследуемых фаз. Изучение фазового состава образцов карбонадо проводили на рентгеновской установке ДРОН-3М. Съемку проводили на $\text{Cu-K}\alpha$ излучении с применением графитового монохроматора. Количественный рентгенофазовый анализ проводили с помощью программы «PHAN%», разработанной на кафедре рентгенографии МИСиС. На рис. 4 представлены данные по расчету параметра решетки алмаза (3), межкристаллитной связки поликристалла (2) и остаточного сплава-катализатора, не участвовавшего в синтезе алмаза (1).

Анализ данных по фазовому и структурному анализу, представленному на рис. 4, показывает, что как для катали-

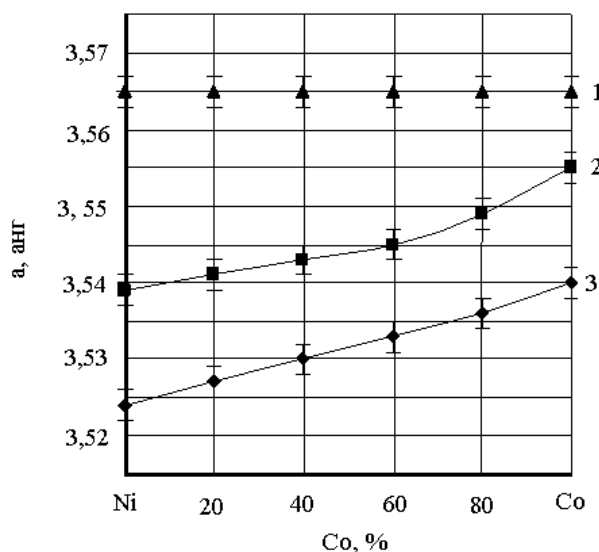


Рис. 4. Зависимость периода решетки алмаза (3), межкристаллитной связки (2) и сплава-катализатора, не участвовавшего в синтезе (1) от химического состава сплавов-катализаторов.

Например, для сплава-катализатора, не участвовавшего в синтезе, его значение составляет от 3,524 Å для чистого Ni до 3,540 Å для чистого Co; для межкристаллитной связки период решетки изменялся от 3,535 Å для 100 % Ni до 3,551 Å для 100 % Co. При этом значения периода решетки существенно больше, чем в исходных катализаторах. Например, для чистого Ni период решетки увеличивается с 3,524 до 3,535 Å, а для чистого Co – с 3,54 до 3,551 Å. Это может быть связано с межфазными упругими напряжениями в системе алмаз-металл, с внедрением примесей в решетку катализатора.

При содержании в исходном сплаве-катализаторе 80 % Со и более в синтезируемом поликристалле фиксируется наличие двухфазной межкристаллитной связки на основе α -Со (гексагональная, плотноупакованная структура) и β -Со (гранцентрированная, кубическая структура). Причем даже при использовании в качестве катализатора чистого Со, α фаза обнаруживается в незначительном количестве (1,5 %). В связи с этим следует отметить, что в процессе синтеза карбонадо α -Со практически полностью переходит в β -Со (ГЦК фаза), что, по нашему мнению, определяется условиями охлаждения после синтеза и наличием межфазной ориентации алмаз – металл в процессе синтеза.

Выводы

Методами порошковой металлургии изготовлены катализаторы состава Ni-Со для синтеза поликристаллов карбонадо с заданными геометрическими размерами и пористостью от 13,6 до 20,2 %. При изучении влияния состава катализатора на прочность синтезируемых карбонадо установлено наличие максимума на прочностной зависимости при 60 % Со.

Проведен фазовый и структурный анализ исследуемых карбонадо и межкристаллитной связки. Установлено увеличение параметров кристаллической решетки сплавов-катализаторов, содержащихся в карбонадо, по сравнению с исходными.

Литература

1. Ермолаев А. А., Лаптев А. И., Санников Д. С. Синтез алмазных поликристаллов карбонадо в системе никель–хром–углерод // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. – 2000. – № 4. – С. 43–46.
2. Лаптев А. И., Манухин А. В., Санников Д. С., Ермолаев А. А. Механические свойства и фазовый состав «карбонадо», синтезированных в различных металлических системах // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. – 2002. – № 2. – С. 51–54.
3. Тихонов Л. В., Кононенко В. А., Прокопенко Г. И. и др. Механические свойства металлов и сплавов: Справочник. – К.: Наук. думка. – 1986. – 568 с.

Поступила 15.07.07.