

УДК 539.89:621

А. И. Быков, И. И. Тимофеева, кандидаты техн. наук.;
Г. С. Олейник, докт. физ.-мат. наук; **В. В. Пасичный**, канд. техн. наук.,
В. С. Остапенко, инж.

*Институт проблем материаловедения им. И. Н. Францевича
НАН Украины, г. Киев, Украина*

СТРУКТУРНО-ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ АЛМАЗНОГО ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩЕГО КОМПОЗИТА ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИИ И ТЕМПЕРАТУРЕ

The results of research by the methods of X-ray and electronic microscopy analysis of transformations are presented for powder composition ($UDD + WO_3$) at pre-annealing in the environment of hydrogen in an interval 700-900 °C, and also at $P=7,7$ GPa, $T=1400 - 1700$ °C sintering of composition after annealing. It is rotined that in the environment of hydrogen reduction of WO_3 passes through the stages of forming of dioxide and tungsten oxycarbide, and then formation of tungsten carbides (W_2C and WC). At sintering of composition after hydrogen treatment the dispersion of carbides particles passes, and at $T = 1600$ °C transformation of diamond \rightarrow graphite passes in surroundings of such particles.

Для получения алмазных композитов используют чаще всего добавки в виде высоко-твердых веществ или же химически активных по отношению к углероду, которые в процессе спекания формируют карбиды. Типичным примером композитов второго типа являются алмазные материалы со связками на основе карбида бора и (или) карбида кремния, которые образуются непосредственно в условиях спекания при высоких давлении и температуре [1,2]. Большой интерес для получения алмазных композитов представляет карбид вольфрама, являющийся с одной стороны высокотвердой фазой, а с другой менее хрупкой по сравнению с карбидами бора и кремния.

При получении композитов на основе ультрадисперсного порошка алмаза динамического синтеза (УДА) важнейшими являются три проблемы: очистка поверхности порошковых частиц; достижение гомогенного распределения структурных составляющих я алмаза и связующей фазы – как в исходной смеси, так и при спекании; получение высокоплотного состояния. С этой точки зрения наибольший интерес представляют следующие подходы к получению таких композитов:

1. Применение добавок, способствующих удалению примесей, содержащихся на поверхности частиц, или их связыванию с образованием конденсированных фаз.
2. Использование добавок–связок в виде жидких растворов, способствующих их однородному распределению по поверхности наночастиц.
3. Осуществление предварительной обработки исходных порошковых смесей на основе УДА с целью организации химического взаимодействия составляющих с образованием высокотвердых фаз.

Последний подход является особенно актуальным при использовании добавок, взаимодействие которых с углеродом приводит к образованию высокотвердых фаз и сопровождается газовыделением. С этой точки зрения наибольший интерес представляет добавка оксида вольфрама как основы получения карбидов вольфрама.

В данной работе приведены результаты исследований, направленных на установление возможности получения вольфрамсодержащего нанодисперсного алмазного материала с использованием в качестве добавки к алмазу (УДА) оксида вольфрама. Основой для проведения такого исследования послужили следующие известные данные. Оксид вольфрама мо-

жет восстанавливаться до вольфрама оксидом углерода в контакте с конденсированным углеродом, а также водородом [3,4]. Из-за значительного объемного эффекта при восстановлении оксида вольфрама до вольфрама (уменьшение объема на ~69 %) процесс происходит путем формирования конечного продукта в более мелкозернистом состоянии по сравнению с исходным оксидом. Образующийся при восстановлении химически активный вольфрам в контакте с углеродом или его оксидом может образовывать карбид вольфрама. Известно также, что при высоких давлениях и температурах оксид вольфрама способствует превращению графита в алмаз [5]. По данным исследований [6] превращение графит → алмаз в этом случае проходит через газовую фазу. В работе [7] установлено, что при спекании порошковой композиции алмаз-оксид вольфрама при $p = 8-9$ ГПа и $T = 2200-2400$ °С происходят восстановление оксида вольфрама до W_3O_8 и образование карбида вольфрама формульного состава W_2C , а также кристаллизация мелкозернистого алмаза в порах.

Для исследования использовали порошок УДА детонационного синтеза, производимый фирмой «Алит». В качестве добавки применяли порошок оксида вольфрама, получаемый в солнечной печи из отходов псевдосплава вольфрам – медь (содержание меди ~5 %). Содержание оксида вольфрама в исходной смеси порошков составляло 15 % (по массе). После жидкостного смешивания порошков проводили сушку смеси при $T = 50$ °С на воздухе и последующее компактирование при $p = 0,5$ ГПа и комнатной температуре. Спрессованные высокопористые образцы подвергались отжигу в среде водорода в интервале температур 700–900 °С. Длительность отжига при каждой температуре составляла 1 ч. После термообработки в водороде порошковая смесь была подвергнута дополнительной обработке при $p = 4$ ГПа и $T = 20$ °С. Следует отметить, что в [8] нами показано, что отжиг в водороде монофазного нанодисперсного порошка алмаза (полученного из графита при высоком давлении ударного сжатия) приводит к значительной очистке поверхности его частиц. Это способствует повышению уплотняемости порошка по сравнению с аналогичной характеристикой порошка в исходном состоянии.

Спекание из обработанной в водороде порошковой смеси на основе композиции УДА проводили в камере типа тороид при $P = 7,5$ ГПа и температурах в интервале 1400–1700 °С. Длительность изотермической выдержки при каждой температуре составляла 30 с.

Структурные исследования исходных порошковых материалов, их смесей после обработки в водороде, а также полученных при спекании компактных образцов проводили методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с микродифракцией.

Определение твердости образцов при комнатной температуре осуществляли на приборе ПМТ–3 при нагрузке 2 Н.

В таблице обобщены результаты рентгеновского определения фазового состава исходной порошковой композиции (УДА+ WO_3) после обработки в среде водорода и спеченных образцов на основе такой композиции после обработки.

Фазовый состав порошковых композиций (УДА+ WO_3) после отжига в среде водорода и полученных на основе этих композиций при $p = 7,5$ ГПа поликристаллических образцов

№ образца	Температура отжига композиции в среде водорода, °С	Фазовый состав композиции после отжига	Температура спекания композиции, °С	Фазовый состав спеченных образцов
1	700	Алмаз, WO_2 (монокл. модиф.)-осн. сост., W_2CO , следы WO_3	1400	Алмаз, WO_2 , W_2CO , следы WO_3
2	800	Алмаз, WO_2 , WC , W_2C , W_3O_8 ?	1550	Алмаз, WO_2 , WC , W_2C

Продолжение таблицы

3	900	Алмаз, WC, W ₂ C, сле-ды W ₂ CO и WO ₃	1500	Алмаз, WC, следы графита
4	900	–	1600	Алмаз, WC, графит
5	900	–	1700	Алмаз, WC, графит

Дифракционные картины порошковой композиции в исходном состоянии, после ее обработки в водороде при $T = 900$ °С, а также образца на ее основе, спеченного при 1500 °С, приведены на рис. 1.

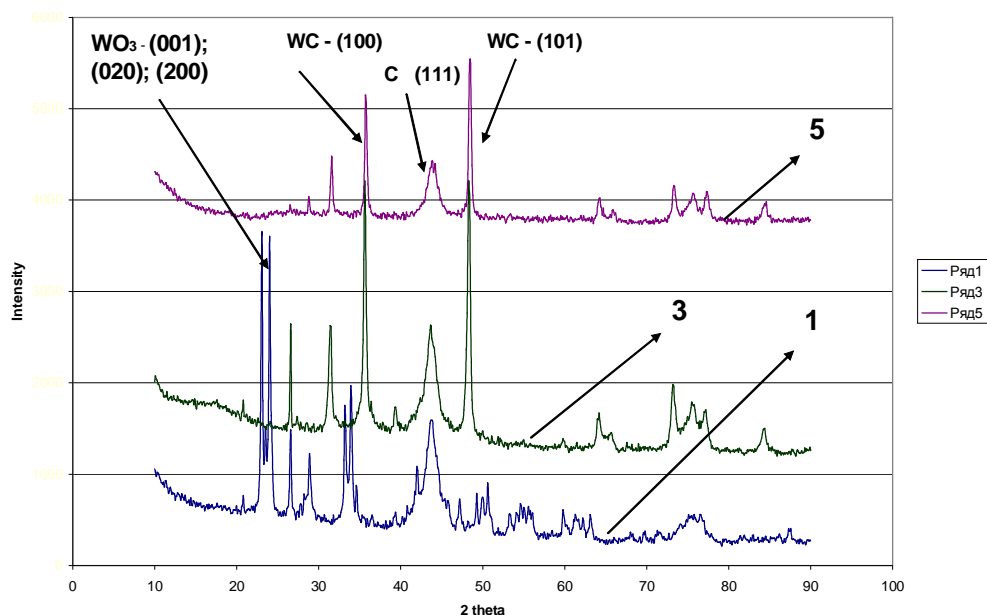


Рис. 1. Дифрактограммы, полученные от исходной шихты УДА+WO₃ (1); термообработанной в водороде (3) и спеченного поликристалла (5).

Изменение кристалломорфологии частиц оксида вольфрама и продуктов его восстановления с ростом температуры при отжиге в водороде и в процессе спекания по результатам электронно-микроскопических исследований приведено на рис. 2–5.

Исходный порошок УДА состоял из агрегатов частиц. Плоские рыхлые агрегаты имели размеры в плоскости изображения 5–10 мкм и более. Размеры плотных объемных агрегатов не превышали единиц микрона. Основной диапазон размеров монокристаллических частиц в агрегатах (по результатам электронно-микроскопического исследования с помощью темного поля) составлял 1–7 нм. Имелись также отдельные группы сросшихся независимых частиц размерами до 10 нм. Путем рентгенофазового анализа, а также микродифракционных исследований в порошке УДА неалмазный углерод не обнаружен.

В исходном порошке оксида вольфрама содержались частицы двух морфологических типов – в форме шариков диаметром 0,1–0,3 мкм с основной составляющей 0,1–0,15 мкм и имеющие в плоскости изображения сечения прямоугольника, ромба и трапеции. Порошок был составлен конгломератами в виде групп на основе 2, 4 и более индивидуальных частиц, между которыми имелись сплошные контакты (рис. 2). Такие группы частиц образовывали рыхлые агрегаты. Рентгенофазовым анализом установлено, что в порошке содержался только оксид вольфрама орторомбической модификации. По данным рентгеноспектрального поэлементного микроанализа в порошке имеются только вольфрам и кислород.

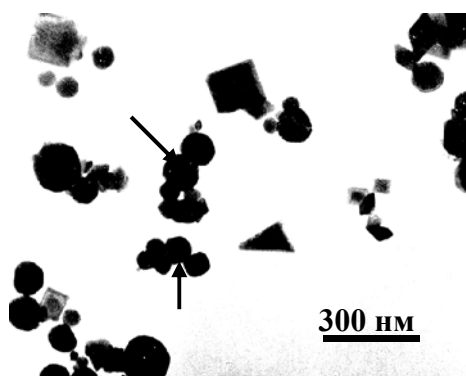


Рис.2. Электронно-микроскопическое изображение исходных частиц оксида вольфрама WO_3 . Стрелками указаны группы частиц со сплошными границами сопряжения.

Как видно из данных таблицы, при отжиге смесей (УДА + оксид вольфрама) в водороде с ростом температуры образование карбида вольфрама проходит через стадии формирования двуокиси и оксикарбида вольфрама. Образование карбида вольфрама начинается при $T = 800\text{ }^\circ\text{C}$, а при $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$ имеет место фактически полное восстановление оксида вольфрама и образование карбидов вольфрама. Микрофракционными исследованиями установлено, что при отжиге только при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в отдельных микрообъемах протекает превращение алмаз \rightarrow графит.

Из результатов электронно-микроскопических исследований смесей (УДА+ WO_3) после отжига в водороде следует, что в частицах WO_3 при $T = 700\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается появление слабо выраженного микрорельефа на поверхностях огранки, однако правильная огранка частиц сохраняется, а при $800\text{ }^\circ\text{C}$ происходит разрыхление частиц и образующийся карбид вольфрама выявляется в виде нанодисперсных зерен размерами 20–50 нм (рис. 3).

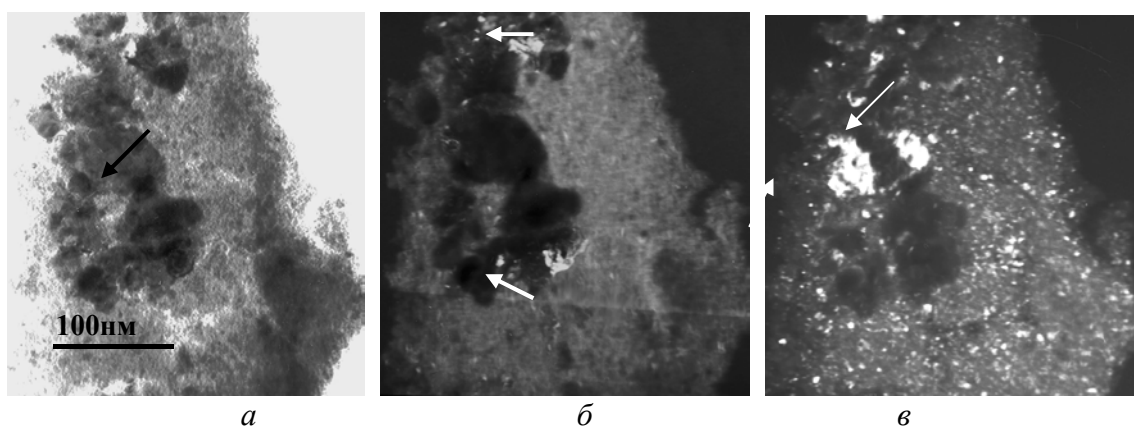


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение агрегата композиции (УДА+ WO_3) после отжига в H_2 при $T=800\text{ }^\circ\text{C}$: -светлое поле(а) и темное поле в 100 WC (б) и совместном отражении 100 WC и 111 алмаза (в); стрелкой указана группа разрыхленных частиц (а), группы нанодисперсных зерен WC(б и в).

После отжига при $900\text{ }^\circ\text{C}$ на основе исходных частиц WO_3 формируются объемные частицы карбида вольфрама поликристаллического строения. В областях локализации таких частиц проходит их спекание. Исследованиями с помощью темного поля установлено, что карбид вольфрама состава W_2C расположен на поверхности частиц монокарбида вольфрама.

При спекании исследованных композиций, отожженных в водороде при $T = 700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$, фазовый состав вольфрамсодержащих составляющих в полученных поликристаллах фактически не изменяется. Только при спекании смесей, отожженных при $T = 900\text{ }^\circ\text{C}$, в конечном продукте отсутствуют примеси оксикарбида вольфрама, содержащегося в отожженной смеси (см. таблицу). Однако особенности структуры вольфрамсодержащих фаз в композиции оказывают влияние на формирование их структуры в спеченных композитах.

Так, в микроструктуре композита, полученного из смеси, обработанной при $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, сохраняется форма исходных частиц WO_3 (см. рис. 3). При спекании смесей, отожженных при $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$, имеют место разрушение частиц и формирование на их основе отдельных фрагментов (рис. 4).

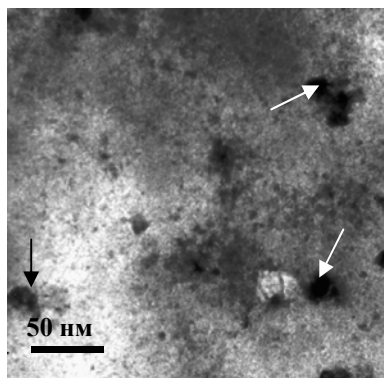


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение типичной области микроструктуры композита, сформированного при $T = 1550\text{ }^{\circ}\text{C}$ на основе исходной композиции, обработанной в водороде при $T = 800^{\circ}\text{C}$ (стрелками указаны включения вольфрамсодержащих фаз).

Такая ситуация является закономерной, поскольку вольфрамсодержащие частицы, формирующиеся в процессе водородной обработки при этой температуре, являются пористыми и в процессе уплотнения при высоком давлении проходит их механическое разрушение. В композите, полученном из смеси, отожженной при $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$, карбид вольфрама представлен как в виде объемных частиц размерами $0,1\text{--}0,15\text{ }\mu\text{m}$, наследующих форму его частиц, содержащихся в смеси, так и нанодисперсных ($30\text{--}50\text{ nm}$) образований (рис. 5). При этом с ростом температуры спекания от 1500 до $1700\text{ }^{\circ}\text{C}$ доля мелкозернистой составляющей увеличивается, а начиная с $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$, проходит образование графита в границах сопряжения алмаз – карбид вольфрама.

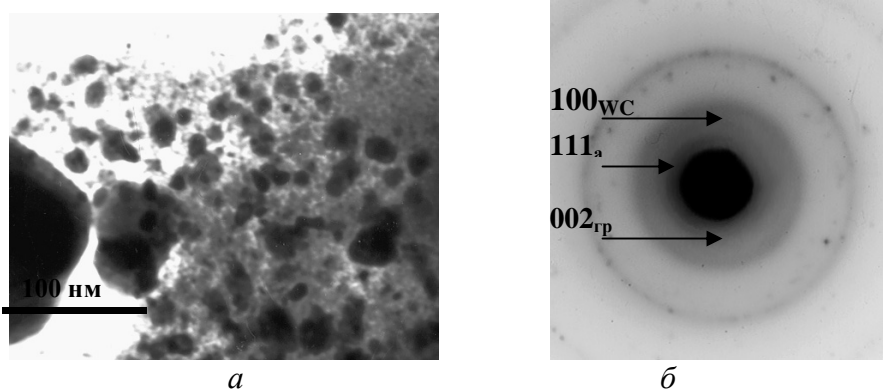


Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение типичной области микроструктуры композита (получен при $T = 1500\text{--}1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ на основе исходной шихты, обработанной в водороде при $T = 900\text{ }^{\circ}\text{C}$) с включениями карбида вольфрама различной зернистости – (а) и микроэлектроннограмма (б) от участка, где содержится неалмазный углерод, образующийся при спекании.

Измельчение частиц карбида вольфрама при спекании можно объяснить развитием первичной рекристаллизации, так как его частицы уже в исходной порошковой смеси являются фрагментированными. В процессе спекания разориентированные фрагменты частиц становятся центрами рекристаллизации, т. е. зародышами роста новых зерен.

Спекание матричной составляющей композита – наноалмазного порошка – проходит с участием процессов структурных превращений, описанных ранее в работе [9]. Особенностью является то, что при отжиге в среде водорода уже при $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ в системе наночастиц алмаза осуществляется формирование их плотных агрегатов. При спекании композиций (УДА

+WO₃), обработанных в водороде при $T = 800\text{--}900$ °С, в окружении вольфрамсодержащих фаз в большей мере проходит укрупнение зерен алмаза. Это осуществляется не путем диффузионного массопереноса, а в результате объединения исходных частиц по морфологически плоским поверхностям их огранки. Отмеченная особенность в различии размеров зерен в алмазной матрице и областях, прилегающих к включениям вольфрамсодержащих фаз, вероятно, связана, прежде всего, с более плотной упаковкой порошка УДА в окружении фазы-добавки.

Определение твердости было проведено на всех образцах, полученных при разных температурах (см. таблицу). Максимальную твердость, величина которой достигает 25 ГПа, показали образцы, спеченные в температурном интервале 1450–1500 °С из отожженной при $T = 900$ °С шихты.

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Фазообразование в порошковой композиции (УДА+WO₃) с формированием карбидов вольфрама проходит при отжиге в среде водорода, начиная с 800 °С. Превращение оксида вольфрама в его карбиды осуществляется через стадии образования диоксида и оксикарбида вольфрама.

2. При спекании порошковых композиций при $p = 7,5$ ГПа и $T = 1400\text{--}1550$ °С взаимодействие алмаза с кислородосодержащими соединениями вольфрама не имеет места.

3. Спекание композиций (УДА + карбиды вольфрама, образующиеся на стадии предварительного отжига в среде водорода) при 1500–1700 °С сопровождается диспергированием частиц карбидов, а, начиная с $T = 1600$ °С, частичным превращением алмаза в графит в областях его контактирования с зернами карбида вольфрама.

Совокупность результатов структурных исследований и оценки микротвердости полученных образцов нанодисперсного композита на основе исходного порошка УДА может быть основанием для заключения о возможности использования микрокристаллического оксида вольфрама, получаемого при утилизации псевдосплавов системы карбид вольфрама – медь, как исходной составляющей для формирования связующей фазы из карбидов вольфрама в алмазных композитах.

Работа выполнена при финансовой поддержке УНТЦ, проект № 1745.

Литература

1. Шульженко А. А., Гаргин В. Г., Бочечка А. А. и др. Применение алмазных нанопорошков для увеличения прочности композита на основе алмаза и карбида кремния // *Сверхтв. материалы*. – 2000. – № 3. – С. 3–15.
2. Шульженко А. А., Стратийчук Д. А., Белявина Н. Н., Маркив В. Я. Формирование сверхтвердой керамики на основе карбида бора (B₄C) в условиях высокого давления // *Там же*. – 2003. – № 4. – С. 11–15.
3. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства лишь в микророботах спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 526 с.
4. Скороход В. В., Солонин Ю. М., Уварова И. В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. – Киев: Наук. думка, 1990. – 246 с.
5. Астахов М.В., Зиганшина Р. Н., Шалимов М.Д. О механизме образования алмаза с участием газовой фазы в области высоких давлений и температур // *Известия вузов. Черная металлургия*. – 1993. – № 3. – С. 15–18.
6. Шалимов М. Д., Зиганшина Р. Н. О механизме образования алмазов в системах графит-оксиды металлов при высоких давлениях и температурах // *Ежегодник 2000*, т. 7. – ИФВД, Троицк, 2001. – С. 122–124.

7. Екимов Е. А., Гиерлотка С., Зибров И. П. и др. Спекание алмаза в присутствии WO_3 // Неорганические материалы. – 2004.– **40**, № 6. – С. 688–692.
8. Олейник Г. С., Быков А. И., Морозова Р. А., Морозов И. А., и др. Роль предобработки в среде водорода порошка алмаза, полученного из графита, в его уплотнении при высоких давлении и температуре // Наноструктурное материаловедение.– 2005.–№ 1.– С. 73–81.
9. Олейник Г. С., Шульженко А. А., Бочечка А. А. и др. Влияние дисперсности исходных порошков алмаза на особенности формирования микроструктуры материалов на их основе // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 8. – Киев: ИСМ НАНУ, 2005. – С. 205–215.

Поступила 13.07.2006 г.