

УДК 621.921.34-492.2:536.421.5:539.89

С. Н. Назарчук¹; А. А. Бочечка¹, д-р техн. наук;
Г. А. Петасюк¹, канд. техн. наук; Н. Н. Белявина², канд. физ.-мат. наук

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

²Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, г. Киев, Украина

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ ПРИ СПЕКАНИИ ПОД ВЫСОКИМ ДАВЛЕНИЕМ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ РАЗЛИЧНОЙ ДИСПЕРСНОСТИ

Effect of high pressure and temperatures on change of dispersiveness and compaction of diamond powders of various genesis and granularity, on transformation diamond-graphite in the specified powders, and also on hardness of the polycrystals obtained as a result of such action has been studied. Optimum sintering parameters of the investigated powders have been determined.

Введение

В настоящее время значительное внимание уделяется вопросу создания на основе алмазных порошков различной дисперсности поликристаллических материалов с высоким уровнем физико-механических свойств путем воздействия на эти порошки высокого давления и высокой температуры [1, 2]. Применение таких материалов в качестве рабочих элементов перспективно прежде всего в буровом инструменте, а также при обеспечении необходимого уровня шероховатости рабочей поверхности в лезвийном.

Особенность работы аппаратов высокого давления (АВД), в которых спекаются алмазные порошки, состоит в создании на начальном этапе заданного давления при комнатной температуре, а затем в нагревании нагруженного рабочего объема до необходимой температуры.

Воздействие при комнатной температуре высокого давления на алмазные порошки приводит к разрушению алмазных частиц, что изменяет зерновой состав порошка за счет появления более мелких фракций. При воздействии высокой температуры на порошки алмаза (спекании) алмазные частицы графитизуются. Процесс графитизации препятствует образованию прочных связей между алмазными частицами (консолидации), что ухудшает формирование прочного и твердого поликристалла [3].

Цель настоящей работы – исследовать влияние перечисленных факторов на процесс формирования поликристаллов при воздействии высокого давления и высокой температуры на алмазные шлиф- и микропорошки.

Методика исследования

Для исследования использовали алмазный микропорошок статического синтеза АСМ 28/20, алмазные шлифпорошки АС6 160/125, АС6 125/100 в состоянии поставки и после термической обработки в среде водорода, алмазный порошок, синтезированный в системе Mg–Zn–C (без классификации по зернистости), а также порошок природного алмаза из зерен размером 5 мкм.

Размерные и морфологические характеристики алмазных порошков определяли с помощью компьютерно-аналитической диагностики на приборе «DiaInspect.OSM» [4–6].

Спекание проводили в АД типа «тороид» при давлении $8,0 \pm 0,5$ ГПа в широком температурном и временном диапазоне. Температуру выдерживали с точностью ± 30 °С.

Плотность спеченных поликристаллов определяли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде [7]. Массу измеряли на аналитических весах с точностью $\pm 0,005$ мг. Погрешность определения плотности – $\pm 0,01$ г/см³ при надежности 0,95.

Твердость образцов определяли с помощью прибора ПМТ-3 методом индентирования с нагрузкой на индентор Кнупа, равной 9,8 Н. Твердость вычисляли согласно Мейеру как отношение нагрузки к площади проекции отпечатка на плоскость, перпендикулярную к направлению приложения нагрузки [8]. Погрешность определения твердости – ± 4 ГПа при надежности 0,95.

Фазовый анализ спеченных поликристаллов алмаза осуществляли на основании данных о дифракции на полученных образцах рентгеновского $\text{Cu } K_\alpha$ излучения [9]. Содержание графита в образцах определяли по соотношению наиболее интенсивных линий в дифракционных спектрах графита и алмаза.

Результаты и их обсуждение

По данным гранулометрии алмазный порошок, синтезированный в системе Mg–Zn–C, состоит из частиц размером 20–315 мкм (рис. 1а). После воздействия на порошок давления 0,5 ГПа распределение частиц порошка по размерам приобретает другой вид (рис. 1б): вследствие дробления крупных частиц объемная доля мелких фракций размером 16–44 мкм увеличивается. При увеличении давления до 8 ГПа (рис. 1в) объемная доля фракций размером 14–20 мкм увеличивается до 84 %.

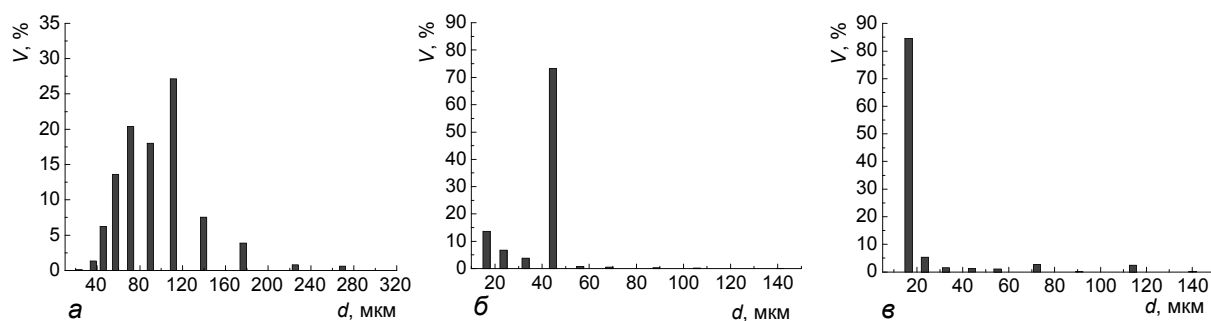


Рис. 1. Распределение по размерам частиц порошка, синтезированного в системе Mg–Zn–C: а – исходного; б – после воздействия давления $p=0,5$ ГПа, в – после воздействия давления $p=8$ ГПа; V – объемная доля; d – средний размер частиц

Подобная картина, т. е. уменьшение среднего размера частиц под воздействием высокого давления, наблюдается также в шлифпорошках (рис. 2в) и микропорошках (рис. 3в).

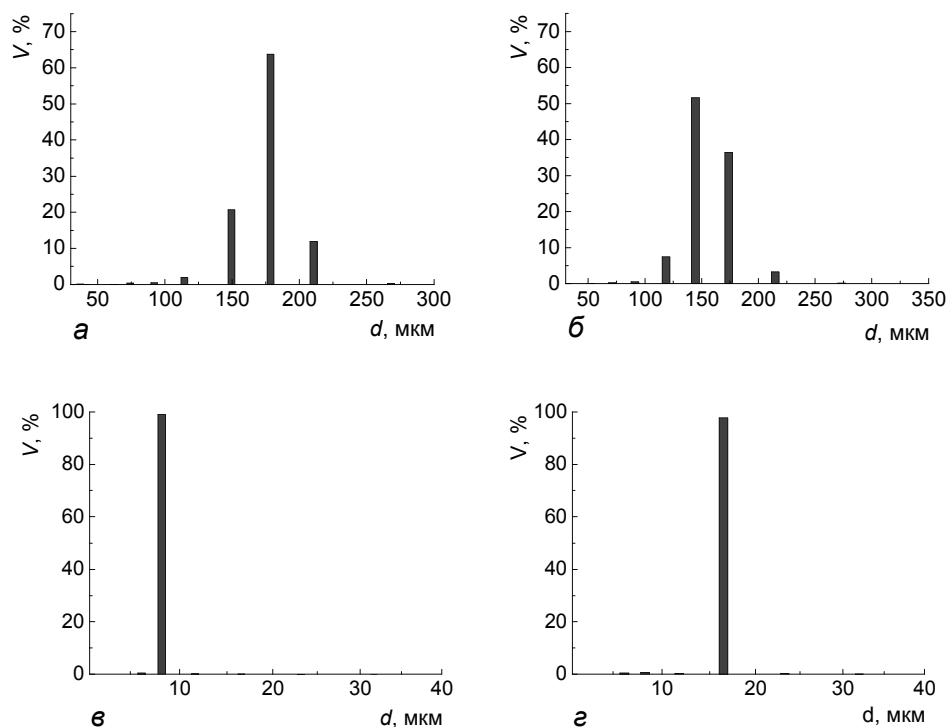


Рис. 2. Распределение по размерам частиц порошка AC6 I60/I25: а – исходного; б – обработанного в среде водорода; в – исходного после воздействия давления $p=8$ ГПа; г – обработанного в среде водорода, после воздействия $p=8$ ГПа

Следует заметить, что температурная обработка порошков в среде водорода уменьшает степень разрушения алмазных частиц под действием высокого давления. По-видимому, во время указанной обработки на поверхности частиц сглаживаются острые выступы и кромки, которые при воздействии давления на порошок служат источником образования трещин. Из сравнения гистограмм на рис. 2в, 2г и рис. 3в, 3г видно, что для обработанного порошка максимум объемной доли частиц смещен в сторону больших значений размера частиц. Величина этого смещения для шлиф- и микропорошков составляет около 8 мкм.

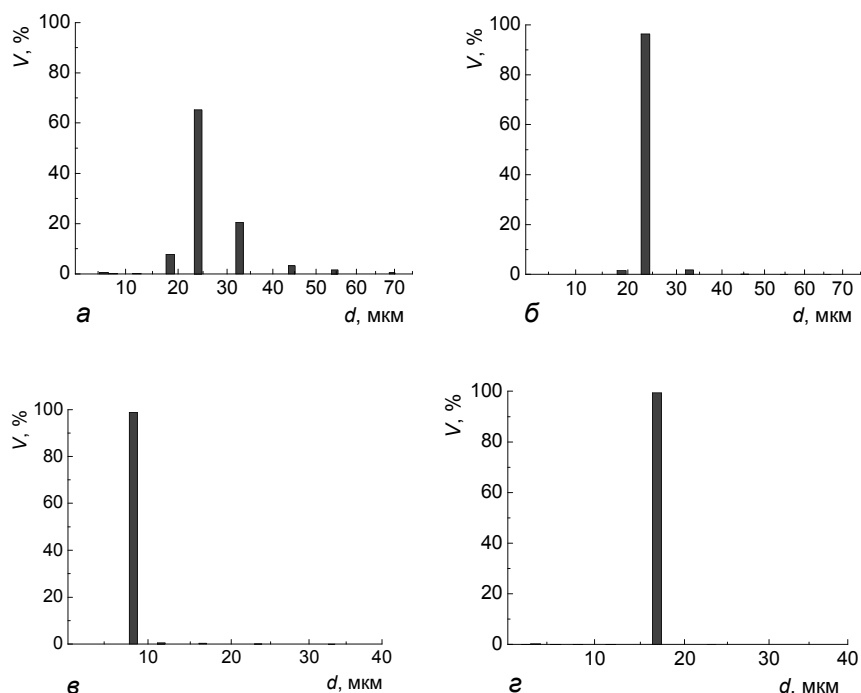


Рис. 3. Распределение по размерам частиц порошка АСМ 28/20: а – исходного; б – обработанного в среде водорода; в – исходного после воздействия давления $p=8$ ГПа; г – обработанного в среде водорода, после воздействия $p=8$ ГПа

Следует заметить, что температурная обработка порошков в среде водорода уменьшает степень разрушения алмазных частиц под действием высокого давления. По-видимому, во время указанной обработки на поверхности частиц сглаживаются острые выступы и кромки, которые при воздействии давления на порошок служат источником образования трещин. Из сравнения гистограмм на рис. 2в, 2г и рис. 3в, 3г видно, что для обработанного порошка максимум объемной доли частиц смещен в сторону больших значений размера частиц. Величина этого смещения для шлиф- и микропорошков составляет около 8 мкм.

На рис. 4 видно, что под действием давления до 8 ГПа из-за дробления порошков средний размер частиц шлифпорошков алмаза значительно уменьшается – от 160–180 до 10–30 мкм. Причем, как было установлено, частицы порошка, синтезированного в системе Mg–Zn–C, разрушаются в основном при давлении до 0,5 ГПа, далее с увеличением давления до 8 ГПа размер частиц значительно не изменяется (кривая 3 на рис. 4).

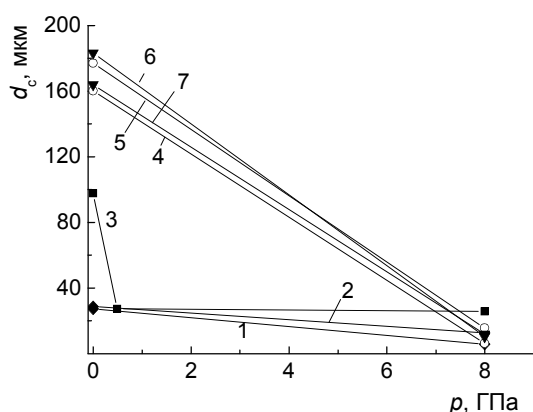


Рис. 4. Изменение среднего размера зерен алмазного порошка после воздействия высокого давления: 1 – АСМ 28/20, исходного; 2 – АСМ 28/20, обработанного в среде водорода; 3 – синтезированного в системе Mg–Zn–C; 4 – АС6 125/100, исходного; 5 – АС6 125/100, обработанного в среде водорода; 6 – АС6 160/125, исходного; 7 – АС6 160/125, обработанного в среде водорода

Кинетика уплотнения под действием высокого давления и высокой температуры алмазных шлифпорошков (кривые 1 и 2 на рис. 5) практически такая же, как и при спекании в АД алмазных микропорошков (кривая 3 на рис. 5.) [10]. На первом этапе в течение 10–20 с резко увеличивается плотность, что вызвано преимущественно взаимным перемещением частиц порошка в сочетании с изменением формы частиц за счет пластической деформации; на втором этапе при незначительном изменении плотности происходят процессы структурной перестройки.

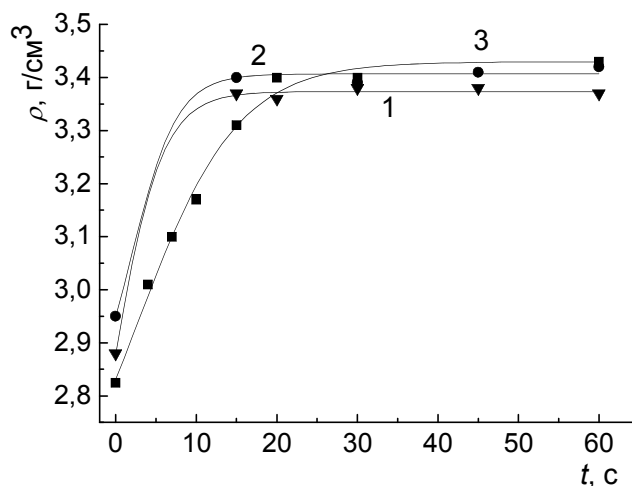


Рис. 5. Зависимости от длительности спекания плотности поликристаллов, спеченных из алмазных порошков: 1 – АС6 160/125, $T=1725^{\circ}\text{C}$; 2 – синтезированного в системе Mg-Zn-C , $T=1750^{\circ}\text{C}$; 3 – АСМ 28/20, $T=1600^{\circ}\text{C}$; начальное давление $p=8$ ГПа

Для исследованных порошков на втором этапе характерно незначительное уменьшение плотности с увеличением продолжительности спекания. Обычно это связано с графитизацией спекаемых алмазных частиц. При температуре спекания $1400\text{--}1700^{\circ}\text{C}$ и давлении 8 ГПа алмаз графитизируется в основном вследствие взаимодействия с газами, находящимися в порах, и кислородсодержащими соединениями на поверхности частиц [10]. В исследованной области температур ($1400\text{--}2000^{\circ}\text{C}$) в течение 6–10 с спекания давление вблизи поверхности поры соответствует термодинамической области стабильности графита. С повышением температуры спекания увеличивается интенсивность сдвиговых напряжений на поверхности пор. При температуре выше 1700°C это вызывает фазовое превращение алмаз→графит деформационным путем, для которого характерна закономерная кристаллографическая взаимосвязь исходной и образованной фаз.

При повышении температуры спекания начиная с 1800°C незначительно уменьшается плотность спеченных из крупных порошков поликристаллов. Резко уменьшается плотность при спекании порошка природного алмаза с размером частиц около 5 мкм (рис. 6). Последнее объясняется тем, что с уменьшением размера спекаемых алмазных частиц (средний размер частиц указанного порошка в 2 раза меньше размера частиц шлиф- и микропорошка после действия высокого давления) в общем количестве атомов увеличивается доля поверхностных атомов, связанных с гидроксил- и карбонилсодержащими группами, взаимодействие с которыми и вызывает графитизацию алмазного ядра. Это связано с тем, что с повышением температуры спекание и графитизация становится более интенсивными.

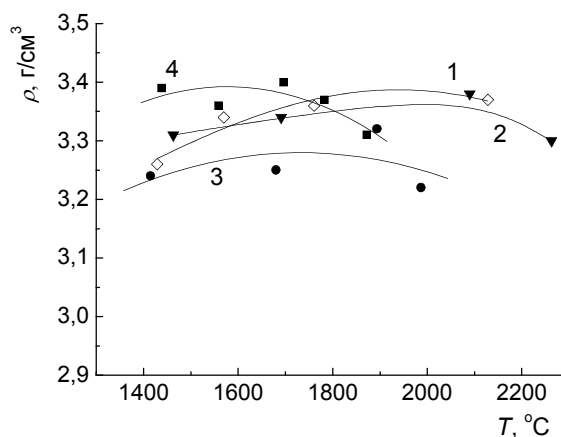


Рис. 6. Зависимости от температуры спекания плотности поликристаллов, спеченных из алмазных порошков: 1 – АС6 160/125; 2 – синтезированного в системе Mg–Zn–C; 3 – АСМ 28/20; 4 – природного алмаза размером частиц 5 мкм; начальное давление $p=8$ ГПа

До момента начала графитизации поликристаллы на основе алмаза имеют наибольшую твердость (см. таблицу). Так твердость образцов, спеченных при температурах выше 1800 °С, уменьшается. О том, что это связано с графитизацией, свидетельствуют данные о содержании графита в образцах, полученные методом дифракции рентгеновских лучей.

Таблица. Твердость поликристаллических образцов, спеченных при $T=1800$ °С

Порошок	Твердость H , ГПа
Природный алмаз размером частиц 5 мкм	20
АСМ 28/20	32
АС6 160/125	44
Синтезированный в системе Mg–Zn–C	74

Графит появлялся в поликристаллах алмаза, спеченных при температуре 1750 °С из порошка, синтезированного в системе Mg–Zn–C, начиная с 15 с (рис. 7), причем содержание образуемого графита прямо пропорционально длительности спекания. В поликристаллах алмаза, спеченных из шлифпорошка при этой же температуре, также замечено появление графита с дальнейшим увеличением его содержания при повышении температуры спекания (кривая 2 на рис. 8). Для поликристаллов, спеченных из порошка природного алмаза, уровень графитизации выше во всем интервале температур, чем вызвано общее снижение твердости образцов до 16–20 ГПа.

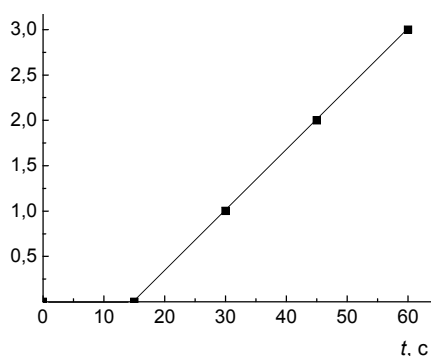


Рис. 7. Зависимость содержания графита в поликристаллах, спеченных из порошка алмаза, синтезированного в системе Mg–Zn–C, от длительности спекания, $T = 1750$ °С

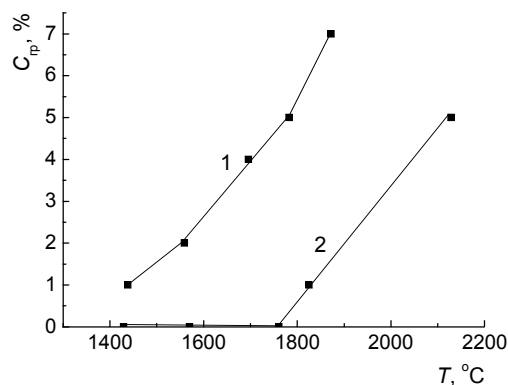


Рис. 8. Зависимости содержания графита в алмазных поликристаллах, спеченных из порошка природного алмаза (1) и порошка AC6 160/125 (2), от температуры спекания

Таким образом, для всех исследованных поликристаллов физико-механические свойства наиболее высоки при спекании соответствующих порошков в течение 20 с при температуре около 1800 °С. При таких параметрах степень графитизации минимальна и соответственно степень связи между частицами в поликристалле наиболее высокая.

Выводы

1. При действии давления 0,5 ГПа на алмазные порошки при комнатной температуре значительно уменьшается средний размер частиц порошков; при дальнейшем увеличении давления до 8 ГПа средний размер частиц порошков уменьшается незначительно.

2. Обработка порошков в среде водорода уменьшает степень разрушения алмазных частиц под действием высокого давления, что в свою очередь, приводит к увеличению размера частиц в среднем на 8 мкм.

3. С увеличением температуры спекания в интервале 1800–2200 °С за счет графитизации уменьшаются плотность и твердость поликристаллов, спеченных из исследованных алмазных порошков.

4. Наиболее высокую плотность и твердость имеют алмазные поликристаллы, спеченные в течении 20 с при температуре 1800 °С.

Авторы выражают благодарность доктору технических наук Н.Ф. Гадзыре за термическую обработку алмазных порошков в среде водорода.

Литература

1. 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. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ АЛ-КОН НАНУ, 2005. – С. 205–215.
2. Shulzhenko A. A., Bochechka O. O., Sokolov A. N., Gargin V. G. The Physiko-Mechanical Properties of Polycrystals Produced by HP – HT Sintering of Diamond Nanopowders // Deformation and Fracture in Structural PM Materials. Proceedings of the International Conference, Stará Lesná, Slovak Republic, September 27–30, 2005. – Košice: Emilena, 2005. – P. 124–130.
3. Шульженко А. А., Гаргин В. Г., Шишкин В. А., Бочечка А. А. Поликристаллические материалы на основе алмаза. – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с.
4. List E., Frenzel J. Vollstadt H. A new system for single particle strength testing of grinding powders // Industrial diamond review. – 2006. – №1. – P. 42–47.
5. Новиков Н. В., Богатырева Г. П., Петасюк Г. А. К вопросу повышения информативности морфологических характеристик порошков из сверхтвердых материалов, опреде-

- ляемых на видео-компьютерных диагностических комплексах // Сверхтв. материалы. – 2005. – № 3. – С. 73–85.
6. Петасюк Г. А. Системно-критеріальний метод кількісної оцінки однорідності надтвердих дисперсних матеріалів // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2003. - № 5. – С. 101–105.
 7. Кивилис С. С. Плотномеры. – М.: Энергия, 1980. – 280 с.
 8. Григорович В. К. Твердость и микротвердость металлов. – М.: Наука, 1976. – 230 с.
 9. Уманский Я. С., Чириков Н. В. Рентгенография материалов // Физическая энциклопедия. – М.: БРЭ, 1994. – Т. 4. – С. 377–378.
 10. Бочечка А. А., Луценко А. Н. Кинетика уплотнения алмазного порошка при различных температурах под действием высокого давления // Сверхтв. материалы. – 2002. – № 1. – С. 67–81.

Поступила 12.06.08