

УДК 621.921.34-492.2:536.421.5:539.89

Э.Н. Луцак, А.А. Бочечка, д-р техн. наук,
Л.А. Романко, А.С. Осипов, кандидаты технических наук

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

ПРОПИТКА АЛМАЗНОГО ПОРОШКА РАСПЛАВАМИ Co–Mo, Co–Ti ПОД ДЕЙСТВИЕМ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

At pressure 8 GPa the impregnation kinetics of the diamond micropowder ACM 20/14 by liquid melt Co–Ti and Co–Mo of various concentrations have been experimentally studied. It is shown, that temperature dependences of impregnation coefficients are described by Arrhenius equation. Correlation between concentration dependences of impregnation coefficients and viscosity of corresponding binary liquid melt is determined.

Введение

Межфазное взаимодействие углерода различных модификаций с никелем и кобальтом при определенных термодинамических условиях является базой для получения искусственных графитов, синтеза алмазов и создания на их основе композиционных материалов. Спекание алмазных микропорошков в присутствии этих металлов активизирует процесс, позволяет снизить температуру спекания и получить поликристаллический композит с улучшенными физико-механическими свойствами [1]. Технологично наиболее удобным способом введения жидкости в межалмазные промежутки является пропитка. При этом сохраняются контакты между алмазными частицами и достигается максимальное заполнение пор.

Заполнение межалмазных промежутков веществом, образующим с алмазом стойкие химические соединения при термобарических условиях, которые можно реализовать в аппарате высокого давления (АВД), позволяет повысить термостабильность полученного алмазного композита. Таким веществом может быть один или несколько сплавов системы металл группы железа – карбидообразующий элемент. Большое значение для выбора термобарических параметров получения таких композитов имеют закономерности миграции в пористой среде под действием высокого давления жидкостей, образованных из указанных сплавов. В настоящей работе приведены результаты исследования миграции расплавов кобальт–молибден и кобальт–титан в среде, образованной в результате действия давления 8 ГПа на алмазный порошок АСМ 20/14.

Методика исследования

Эксперименты при давлении 8 ГПа проводили в АВД типа тороид с центральным углублением диаметром 30 мм. Алмазный микропорошок АСМ 20/14 производства концерна «АЛКОН» в условиях высокого давления пропитывали жидкой фазой, образованной при нагреве в АВД сплавов кобальт–молибден и кобальт–титан. Содержание добавок в сплавах составляло 5, 10, 20, 30, 50 % по объему. Образцы сплавов спекали в вакуумной печи при температуре 1000 °С из смеси порошков кобальт–молибден, кобальт–гидрид титана.

Миграцию жидкой фазы в среду алмазного микропорошка в рабочем объеме АВД (рис. 1) изучали следующим образом. Строго по центру контейнера поместили стержень из исследуемого материала; между стержнем и трубчатым нагревателем засыпали исследуемый алмазный порошок. Верхний диск, контактирующий со стержнем, изготавливали из проводящего материала (графита), нижний — из непроводящего (графитоподобного нитрида бора – BN).

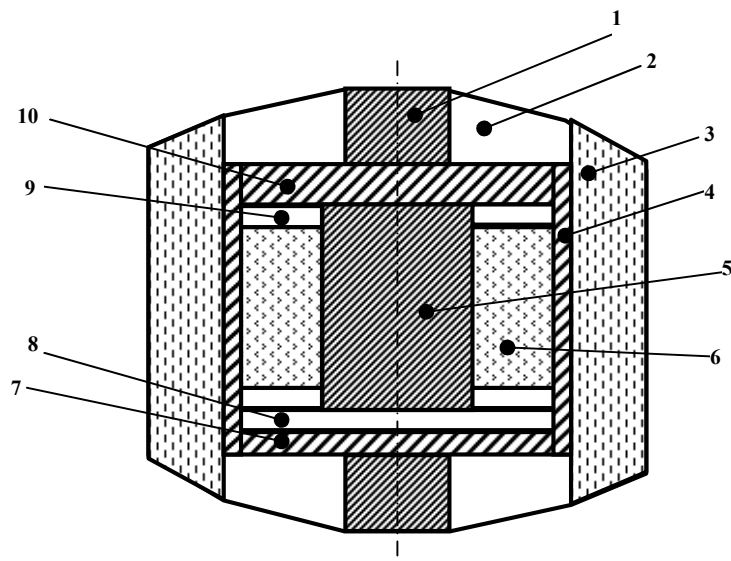


Рис. 1. Схема снаряжения рабочего объема при изучении кинетики пропитки: 1 – токоподвод; 2 – теплоизолирующая шайба; 3 – контейнер из литографического камня; 4 – графитовый нагреватель; 5 – металлический стержень; 6 – алмазный порошок; 7 – графитовый диск; 8 – диск из графитоподобного BN; 9 – шайба из графитоподобного BN; 10 – графитовый диск

Снаряженный таким образом контейнер поместили в АД и создали высокое давление $\sim 8,0$ ГПа. На прессовой установке ДО 2000 силу тока нагрева и напряжение, подаваемые на нагреватель, измерили прибором К505 (комплексный измеритель напряжения, силы тока и мощности). Силу тока регистрировали самописцем НЗ90 на диаграммной ленте. Для исследования кинетики пропитки на персональном компьютере выполнили дополнительную запись параметров нагрева – падение напряжения на нагревателе и силу тока, протекающего через рабочий объем.

Записав изменение силы тока в процессе пропитки, можно зафиксировать как момент ее начала, так и момент ее завершения, т. е. продолжительность миграции жидкой фазы t (рис. 2). Расстояние l , пройденное за это время жидкой фазой, определяли по толщине про-

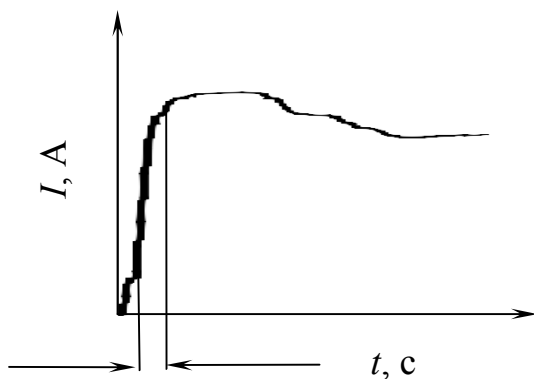


Рис. 2. Экспериментально зафиксированное изменение силы тока, который протекает через ячейку высокого давления при исследовании кинетики пропитки алмазного порошка АСМ 20/14 жидкостью, мигрирующей из сплава Со–Мо

при надежности $\alpha = 0,95$ не превышали 5 % их значений.

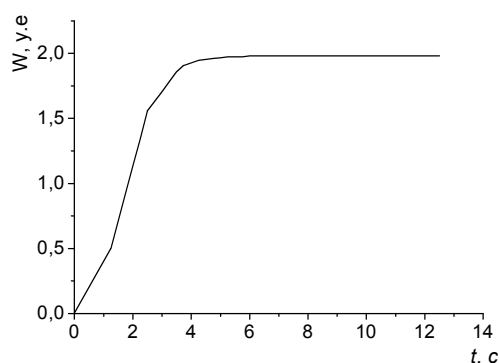


Рис. 4. Изменение мощности тока, протекающего через ячейку высокого давления при исследовании кинетики пропитки алмазного порошка АСМ 20/14 кобальтом, который мигрирует из сплава Со–Мо

питанного алмазного цилиндрического слоя после извлечения его из АВД (рис. 3).

Коэффициент пропитки (или константу скорости пропитки) вычисляли по полученным экспериментальным значениям l и t [2-4]:

$$k = \frac{l^2}{t}$$

Как показали записи, сделанные с помощью персонального компьютера, мощность тока, протекающего через ячейку высокого давления, практически не изменяется в процессе пропитки алмазного порошка (рис. 4). За записанными значениями мощности тока нагрева в соответствии с методикой, описанной в [1], определяли температуру в рабочем объеме. Доверительные интервалы для значений T и k



Рис. 3. Внешний вид образца после пропитки алмазного порошка

Результаты и их обсуждение

Температурная зависимость коэффициента пропитки алмазного микропорошка АСМ 20/14 расплавами Со–Мо и Со–Ті показана на рис. 5. В пределах погрешностей определения коэффициента пропитки и температуры полученные зависимости описываются уравнением Аррениуса (рис. 6):

$$k = k_0 \exp \frac{-E_a}{RT}$$

где E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура, К.

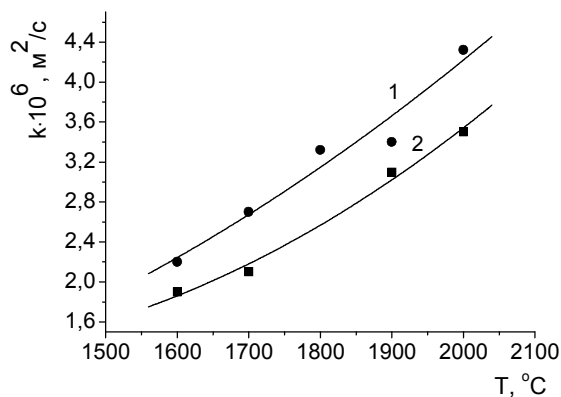


Рис. 5. Температурная зависимость коэффициента пропитки алмазного микропорошка АСМ 20/14 расплавами Со–Тi (1) и Со–Мо (2). Содержание Мо и Тi – 5 % по объему

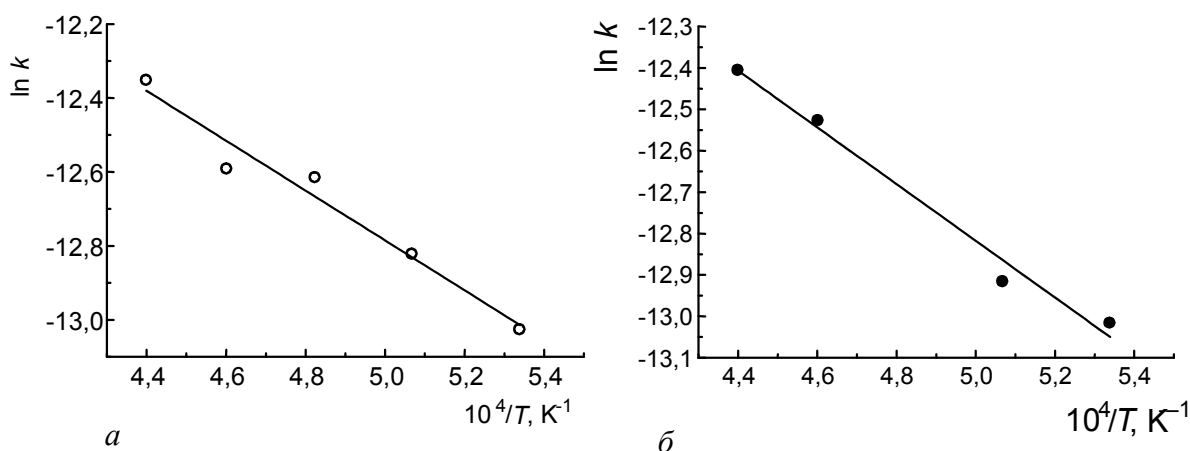


Рис. 6. Температурная зависимость коэффициента пропитки алмазного микропорошка АСМ 20/14 расплавами Со–Тi (а) и Со–Мо (б) в координатах $\ln k - 1/T$

Коэффициент пропитки алмазного микропорошка расплавом Со–Мо меньше коэффициента его пропитки расплавом Со–Тi во всем температурном интервале при объемном содержании добавок 5 %.

В работах [3; 4] было показано, что течение жидких никеля, кобальта и его сплавов через пористые среды, образованные уплотненными в АД алмазными порошками, описывается законом Дарси [5; 6]. В дифференциальном виде этот закон имеет вид [3, 4]:

$$\frac{dl}{dt} = \frac{K_{\text{п}} \Delta p}{\eta l},$$

где $K_{\text{п}}$ – коэффициент проницаемости; Δp – перепад давления; η – динамическая вязкость жидкости.

Для указанных случаев в соответствии с [7] при фиксированной температуре в течение пропитки коэффициент пропитки $k = 2 \frac{K_{\text{п}} \Delta p}{\eta}$ остается практически постоянным. В исследованном интервале температур величины $K_{\text{п}}$ и Δp изменяются незначительно, поэтому температурную зависимость коэффициента пропитки определяет в основном изменение вязкости жидкой фазы.

С увеличением содержания титана и молибдена в соответствующих сплавах увеличивается вязкость жидкостей, пропитывающих алмазный порошок, и это приводит к уменьшению коэффициентов пропитки (рис. 7).

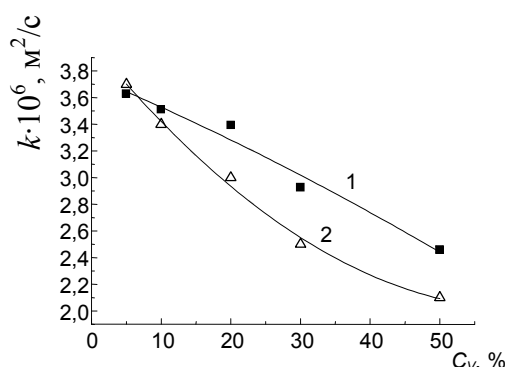


Рис. 7. Зависимость коэффициентов пропитки алмазного микропорошка АСМ 20/14 расплавами на основе кобальта от объемной концентрации молибдена (1) и титана (2); $p = 8 \text{ ГПа}$; $T = 1900 \text{ }^\circ\text{C}$

При этом в системе Со–Ті коэффициенты пропитки снижаются более интенсивно и при содержании добавки 20 % коэффициент пропитки для Со–Мо существенно превышает коэффициент пропитки для Со–Ті.

Для описания вязкости бинарных никелевых сплавов в [8] применена формула А. Эйнштейна [9], которая в физической химии используется для определения вязкости коллоидных смесей:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5C_V, \quad (1)$$

где η — вязкость смеси, η_0 — вязкость растворителя, C_V — объемная доля растворенного вещества.

Исходя из формулы (1) и с учетом того, что коэффициент пропитки обратно пропорционален вязкости жидкости, получаем:

$$\frac{k_0}{k} = 1 + 2,5C_V, \quad (2)$$

где k — коэффициент пропитки смеси, k_0 — коэффициент пропитки растворителя.

Экспериментальные зависимости отношения коэффициента пропитки алмазного микропорошка АСМ 20/14 расплавом кобальта (k_0) к коэффициентам пропитки расплавами на его основе (k) от объемной доли добавок для обеих систем описываются линейными функциями (рис.8). При этом считаем, что соотношения объемов добавок и основного вещества (кобальта) в жидком и твердом состояниях не различаются. Различия заключаются в значении коэффициента около C_V . На основании полученных данных приходим к выводу, что расплав Со–Ті ближе к классическому варианту модели бинарного раствора, предложенного А. Эйнштейном, чем Со–Мо.

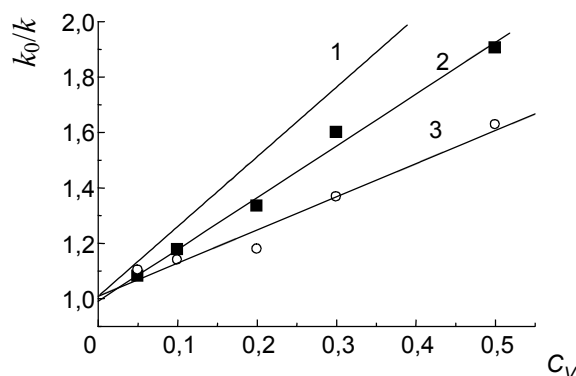


Рис. 8. Зависимости отношения коэффициента пропитки алмазного микропорошка АСМ 20/14 расплавом кобальта (k_0) к коэффициентам пропитки расплавами на его основе (k) от объемной доли добавок: $T = 1900$ °С; 1 – в соответствии с уравнением (2); 2 – Со–Ті; 3 – Со–Мо

Выводы

1. При давлении 8 ГПа экспериментально изучена кинетика пропитки алмазного микропорошка 20/14 кобальтом и расплавами Со–Ті и Со–Мо. Содержание добавок в сплавах составляло 5, 10, 20, 30, 50 % по объему. Установлено, что пропитка расплавами Со–Мо и Со–Ті происходит более медленно по сравнению с пропиткой чистым кобальтом. Температурные зависимости коэффициента пропитки алмазных микропорошков расплавами Со–Мо и Со–Ті описываются уравнением Аррениуса.

2. С увеличением содержания титана и молибдена в соответствующих сплавах происходит замедление движения жидкости через пористую систему, что приводит к уменьшению коэффициентов пропитки. При этом в системе Со–Ті коэффициент пропитки уменьшается интенсивнее и уже при содержании добавки 20 % коэффициент пропитки для Со–Мо существенно превышает коэффициент пропитки для Со–Ті.

3. Экспериментальные зависимости отношения коэффициента пропитки растворителя (Со) к коэффициенту пропитки расплавов Со–Ті и Со–Мо от объемной доли добавок описываются линейной функцией, подобной функции А. Эйнштейна, которая описывает вязкость бинарных растворов малой концентрации. Различия заключаются в значении коэффициента около C_V . При этом расплав Со–Ті более близок к классическому варианту модели бинарного раствора, предложенного А. Эйнштейном, чем расплав Со–Мо.

Литература

1. Шульженко А.А., Гаргин В.Г., Шишкин В.А., Бочечка А.А. Поликристаллические материалы на основе алмаза. – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с.
2. Еременко В.Н., Лесник Н.Д. О пропитке пористого карбида титана кобальтом, никелем и их сплавами с медью // Порошковая металлургия. – 1961. – № 1. – С. 43–49.
3. Лисовский А.Ф. Миграция расплавов металлов в спеченных композиционных телах. – К.: Наук. думка, 1984. – 256 с.
4. Бочечка А.А. Миграция жидкой фазы при спекании алмазных порошков методом пропитки в условиях высоких давлений и температур // Сверхтвердые материалы. – 1999. – № 2. – С. 17–23.
5. Шейдеггер А.Э. Физика течения жидкостей через пористые среды. – М.: Гостоптехиздат, 1960. – 252 с.
6. Лыков А.В. Тепломассообмен: справочник. – М.: Энергия, 1978. – 480 с.
7. Бочечка А.А., Гаргин В.Г. Влияние жидкой фазы на уплотнение алмазных порошков при термобарическом воздействии // Физико-химические процессы на межфазной

границе при синтезе алмазов и формировании алмазосодержащих композитов. – К.: ИСМ НАН Украины, 1993. – С. 8–15.

8. Леви Л.И., Козлов Л.Л., Шуголь Б.М. и др. О связи между некоторыми свойствами бинарных никелевых сплавов в твердом и жидком состояниях. // Известия вузов. Черная металлургия. – 1978. – № 3. – С. 148 – 152.
9. Einstein A. Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen // Annalen der Physik. – 1906. – F. 4. – В19. – S. 289–306.

Поступила 17.06.08