

7. Дибориды титану/алюминию в композитах, отриманих реакційним спіканням при високому тиску в системі cBN–TiC–Al / Н. П. Беженар, С. А. Божко, Т. А. Гарбуз та ін. // Сверхтвердые материалы. – 2008. – №5. – С. 40–50.
8. Боримский А.И., Новиков Н.В. Аппараты высокого давления для синтеза и спекания сверхтвердых материалов // Сверхтвердые материалы: Моногр. в 6 т. Т.1. Синтез алмаза и подобных материалов. – Киев: Алкон 2003. – С. 29–95.

Надійшла 01.06.09

УДК 621.921.34-492.2:536.421.5:539.89

А. А. Бочечка<sup>1</sup>, Н. Ф. Гадзыра<sup>3</sup>, доктора технических наук, С. Н. Назарчук<sup>1</sup>,  
В. С. Гаврилова<sup>1</sup>, Л. А. Романко<sup>1</sup>, канд. техн. наук, Н. Н. Белявина<sup>2</sup>, канд. физ.-мат. наук,  
А. И. Черниенко<sup>2</sup>,

<sup>1</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

<sup>2</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина

<sup>3</sup>Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича НАН Украины, г. Киев

## КОМПОЗИТ АЛМАЗ-КАРБИД ВОЛЬФРАМА НА ОСНОВЕ АЛМАЗНОГО ПороШКА АСМ 1/0

*The high pressure – high temperature sintering of the diamond powders with addition of tungsten has been studied. The density and the hardness of the sintered composites have been measured and the X-ray phase analyses of the composites has been conducted. The composite material with high physical-mechanical properties has been obtained.*

### Введение

Создание композиционного материала на основе алмазных микропорошков с высокой твердостью и трещиностойкостью перспективно для его применения в качестве рабочего элемента инструмента как при чистовой обработке широкого класса материалов, так и при буровых работах. В этой связи повышение эффективности спекания алмазных порошков является актуальной задачей.

Одна из проблем при воздействии высокой температуры и высокого давления на порошки алмаза – графитизация алмазных частиц в процессе спекания. Графитизация препятствует прочной взаимосвязи алмазных частиц и формированию прочного и твердого поликристалла [1]. При этом следует заметить, что для алмазных порошков с уменьшением размера зерна графитизация происходит интенсивней в процессе спекания при одинаковых термодинамических параметрах. Так, для нанопорошка алмаза детонационного синтеза интенсивная графитизация начинается при температуре 1200 °С в основном через газовую фазу при взаимодействии алмаза с кислородом или кислородсодержащими соединениями [2].

В связи с изложенным перед спеканием алмазных порошков с размером зерна менее 1 мкм предпочтительно проводить их дегазацию с герметизацией рабочего объема аппарата высокого давления (АВД) [2]. Введение в рабочий объем добавки (как гетера кислорода) также препятствует графитизации композитов [3] и приводит к образованию сплошных границ путем реакционного спекания между алмазной матрицей и армирующей составляющей. Применение в качестве добавки карбид вольфрама повышает физико-механические характеристики композитов [4]. Проблема гомогенности структуры спеченных композитов, равно-

мерного распределения добавки по объему решается при введении добавки химическим путем в алмазные порошки.

Цель настоящей работы – проанализировать результаты исследования зависимости физико-механических свойств образцов композита, спеченных на основе алмазного порошка с введенной химическим путем добавкой вольфрама, от ее количества и термобарических параметров спекания.

#### Методика исследования

Для приготовления образцов использовали алмазный микропорошок статического синтеза АСМ 1/0 в состоянии поставки. В порошок химическим путем вводили оксид вольфрама ( $WO_3$ ) в разных массовых соотношениях. Металл из оксида восстанавливали отжигом приготовленных смесей в среде водорода.

Десорбцию газов из спрессованных из смесей компактов, осуществляли путем термообработки в вакууме при температуре  $500\text{ }^\circ\text{C}$  до давления остаточных газов  $10^{-3}$  Па. Герметизацию рабочего АД осуществляли механически. Спекание проводили в АД типа «тороид» с диаметром центрального углубления 20 мм [1] при давлении 8 ГПа в течении 20 с в широком температурном диапазоне. Плотность спеченных поликристаллов определяли гидростатическим взвешиванием в дистиллированной воде [5]. Твердость образцов определяли методом индентирования с нагрузкой на индентор Кнупа, равной 9,8 Н [6]. Погрешность определения твердости при надежности 0,95 не превышала 2 ГПа. Фазовый анализ спеченных образцов композита осуществляли на основании данных о дифракции на полученных образцах рентгеновского  $Cu\ K_\alpha$  излучения [7].

#### Результаты

Исследован характер изменения плотности образцов композита в зависимости от температуры спекания в АДТ смесей алмазного порошка АСМ 1/0 с различным содержанием вольфрама. Во всем исследуемом интервале температур с повышением температуры спекания образцов увеличивается их плотность (рис. 1, а). Плотность поликристаллов, спеченных из алмазного порошка АСМ 1/0 без добавки, максимальная при температуре  $T = 1800\text{ }^\circ\text{C}$ , уменьшается с повышением температуры спекания за счет графитизации (см. кривую 1 на рис. 1 а). Спекание алмазного порошка с добавлением вольфрама приводит к реакционному взаимодействию. Происходит химическая реакция, во время которой вольфрам с углеродом образует карбид вольфрама, который заполняет промежутки между алмазными частицами, что увеличивает прочность и трещиностойкость материала.

Твердость получаемых образцов (ее значения показаны на рис. 1 б, за исключением кривой 3) имеет тенденцию к снижению с повышением температуры, особенно свыше  $T = 1800\text{ }^\circ\text{C}$ .

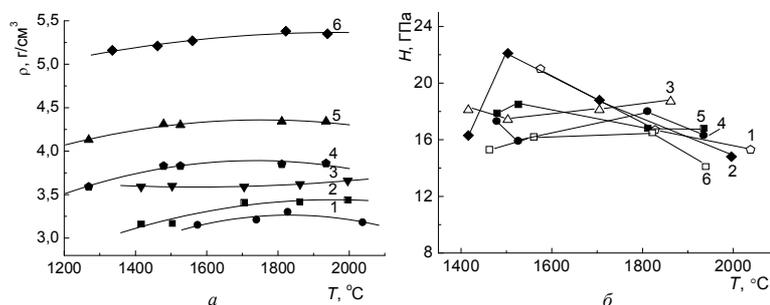


Рис. 1. Зависимости плотности (а) и твердости (б) образцов, спеченных из алмазного порошка АСМ 1/0 (1) с добавлением вольфрама в количестве 10 % (масс.) (2), 16 % (3), 21 % (4), 29 % (5), 47 % (6), от температуры спекания

Характер изменения твердости материала зависит как от количества добавки, так и от температуры спекания образцов композита (рис. 2). С повышением температуры спекания поликристаллов на основе алмазного порошка АСМ 1/0 твердость снижается. Твердость образцов с добавлением вольфрама снижается при значительно более высокой температуре. С

увеличением содержания добавки вольфрама при температурах спекания 1530 и 1830 °С характер изменения твердости одинаковый. Сначала при содержании добавки 10 % (масс.) твердость повышается до 22–23 ГПа, а затем с увеличением содержания добавки до 47 % – снижается до 16 ГПа. При температуре спекания 1950 °С твердость не превышает 16 и 17 ГПа для концентрации добавки соответственно 21 и 29 % (масс.).

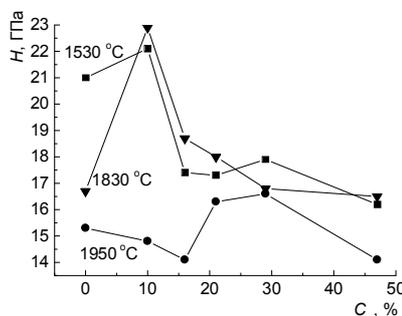


Рис. 2. Зависимости твердости материала от количества добавки вольфрама при различных температурах спекания

Из данных, приведенных в таблице, следует, что при содержании добавки 16 % (масс.) в образцах присутствует оксид вольфрама  $WO_2$ , количество которого увеличивается с увеличением содержания добавки. При этом уменьшается содержание карбида вольфрама, который образуется в процессе реакционного спекания, что приводит к снижению твердости образцов. Появление значительного количества остатка  $WO_2$  в композите свидетельствует о неполном восстановлении металла из оксида вольфрама  $WO_3$  в процессе отжига приготовленных смесей (алмазного порошка с добавкой) в среде водорода.

**Влияние термобарических параметров спекания на фазовый состав композиционного материала, спеченного из смеси алмазного порошка с добавлением вольфрама (давление составляет 8 ГПа)**

Содержание добавки, % (масс.)	Температура спекания, °С	Относительная интенсивность рентгеновских линий			
		С (алмаз)	WC	$WO_2$	С (графит)
10	1420	60	37	3	–
	1500	49	51	-	–
	1710	46	52	-	2
	1860	41	53	-	5
	2000	45	55	-	–
16	1420	40	45	3	–
	1500	41	55	4	–
	1710	33	62	5	–
	1860	31	64	5	–
	2000	45	30	-	–
21	1270	50	28	-	–
	1480	39	25	16	–
	1530	29	49	17	–
	1810	31	50	9	–
	1940	28	55	11	–

Отсутствие графита в образцах объясняется тем, что при спекании алмаз сразу вступает в химическое взаимодействие с непрореагировавшим вольфрамом. Также возможно

отсутствие графитизации, так как вольфрам является геттером кислорода, а пока весь вольфрам не превратится в карбид вольфрама, он будет связывать кислород.

Таким образом, введение химическим путем в алмазный порошок АСМ 1/0 достаточного количества добавки вольфрама исключает графитизацию по всему объему образцов, спеченных в температурном диапазоне 1200–2000 °С. Наиболее удачными явились образцы с твердостью 22 и 23 ГПа, спеченные при температуре соответственно 1530 и 1830 °С с содержанием добавки 10 % (масс.). Физико-механические свойства поликристаллов с содержанием добавки более 16 % (масс.) сравнительно низкие. Повысить их можно в результате обработки методики отжига приготовленных смесей в водороде, исключив остаток оксида вольфрама.

### Выводы

1. При добавлении вольфрама а алмазный порошок АСМ 1/0 во всем исследуемом интервале температур плотность образцов увеличивается с повышением температуры спекания. Плотность поликристаллов, спеченных из алмазного порошка АСМ 1/0 без добавки, максимальная при температуре  $T = 1800$  °С и уменьшается с повышением температуры спекания.

2. Твердость образцов спеченных с добавлением вольфрама в алмазный порошок АСМ 1/0 снижается при более высокой температуре по сравнению с поликристаллами полученных из этого порошка без добавки.

3. Появление остатка  $WO_2$  в композите свидетельствует о неполном восстановлении металла из оксида вольфрама  $WO_3$  в процессе отжига в среде водорода смесей алмазного порошка с добавкой. С увеличением количества оксида вольфрама  $WO_2$  уменьшается содержание карбида вольфрама, что приводит к снижению твердости образцов.

4. Введение химическим путем добавки к алмазному порошку АСМ 1/0 исключает процесс графитизации по всему объему образцов, спеченных в температурном диапазоне 1200–2000 °С.

### 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. Бочечка А. А., Романко Л. А., Гаврилова В. С., и др. Особенности спекания алмазных порошков различной дисперсности в условиях высокого давления // Сверхтвердые матер. – 2007. – № 1. – С.24–31.
3. Пат. 3145690 ФРН, МКІЗ С 04 В 39/00. Verfahren zum Herstellen von Drahtziehstein - Presskörpern, insbesondere Diamantpress-körpern und das Produkt des Verfahrens / Н. S. Cho. – Оpubл. 26.08.83.
4. Бочечка А. А., Романко Л. А., Шаповалов Д. Ю., Назарчук С. Н. Влияние карбидов переходных металлов на получение композитов на основе алмазного нанопорошка детонационного синтеза // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2006. – Вып. 9. – С. 190–196.
5. Кивилис С. С. Плотномеры. – М.: Энергия, 1980. – 280 с.
6. Григорович В. К. Твердость и микротвердость металлов. – М.: Наука, 1976. – 230 с.
7. Уманский Я. С., Чириков Н. В. Рентгенография материалов: Физ. энцикл.. – М.: БРЭ, 1994. – Т. 4. – С. 377–378.

*Поступила 25.06.09*