

PACS: 81.05.ug, 84.37.+q, 07.10.-h

С.Н. Назарчук, Е.А. Свирид, В.С. Гаврилова, Л.А. Романко, А.А. Бочечка

СВОЙСТВА КОМПОЗИТА АЛМАЗ–КАРБИД ВОЛЬФРАМА НА ОСНОВЕ АЛМАЗНОГО ПОРОШКА АСМ 1/0

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина

Проведено спекание алмазного порошка АСМ 1/0 с добавкой вольфрама в условиях высоких давления и температуры. Изучены физико-механические и электрофизические свойства полученных композитов.

Ключевые слова: алмаз, оксид вольфрама, графитизация, спекание, электропроводность

В процессе спекания порошков алмаза в условиях высоких температуры и давления одной из проблем является графитизация алмазных частиц, препятствующая прочной взаимосвязи последних и формированию прочного и твердого поликристалла.

Введение в рабочий объем добавки предотвращает графитизацию и приводит к образованию сплошных границ между частицами композита путем реакции между алмазом и добавкой. Проблема гомогенности структуры спеченных композитов – равномерного распределения добавки по объему – решается при введении добавки в алмазные порошки химическим путем.

В настоящей работе представлена зависимость физико-механических и электрофизических свойств образцов композита, спеченных на основе алмазного порошка с введенной химическим путем добавкой вольфрама, от ее количества и условий спекания.

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 смесей компактов осуществляли путем термообработки в вакууме при температуре $500^\circ C$ до давления остаточных газов 10^{-3} Па. Герметизацию рабочего объема аппарата высокого давления типа «тороид» осуществляли механически. Спекание проводили при давлении 8 ГПа в течение 20 с в широком температурном диапазоне. Плотность спеченных поликристаллов определяли гидростатическим взвешиванием в дистиллированной воде [1]. Твердость образцов устанавливали методом ин-

дентирования с нагрузкой на индентор Кнуппа 9.8 N [2]. Погрешность определения твердости при надежности 0.95 не превышала 2 GPa. Фазовый анализ спеченных образцов композита осуществляли на основании данных о дифракции на полученных образцах рентгеновского $\text{Cu } K_{\alpha}$ -излучения [3].

Сопротивление образцов находили методом измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) на постоянном токе с использованием специально разработанной измерительной ячейки. Величину сопротивления определяли на омическом участке ВАХ.

Во всем исследуемом температурном интервале с повышением температуры спекания образцов увеличивается их плотность (рис. 1,а). Плотность поликристаллов, спеченных из алмазного порошка АСМ 1/0 без добавки, максимальная при $T = 1800^{\circ}\text{C}$, с повышением температуры спекания уменьшается за счет графитизации. Спекание алмазного порошка с добавлением вольфрама приводит к реакционному взаимодействию. Происходит химическая реакция, во время которой вольфрам с углеродом образуют карбид вольфрама, заполняющий промежутки между алмазными частицами, что увеличивает прочность и трещиностойкость материала, а также влияет на электрофизические свойства образцов.

С ростом температуры (особенно свыше $T = 1800^{\circ}\text{C}$) твердость получаемых образцов имеет тенденцию к снижению (рис. 1,б, за исключением кривой 3).

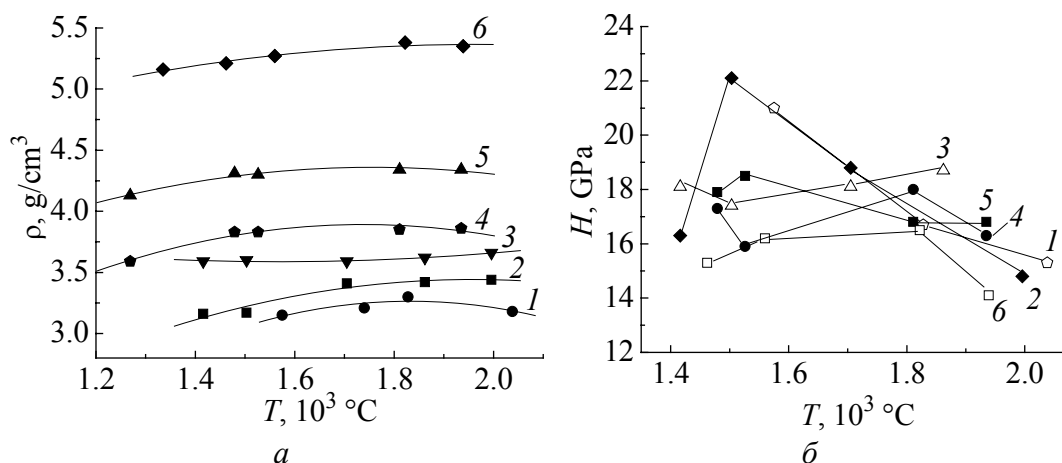


Рис. 1. Зависимости от температуры спекания плотности (а) и твердости (б) образцов, спеченных из алмазного порошка АСМ 1/0 (кривая 1), а также с добавлением вольфрама в количестве, vol.%: 2 – 2.5, 3 – 4.3, 4 – 6, 5 – 9, 6 – 17.5

Характер изменения твердости материала зависит как от количества добавки, так и от температуры спекания образцов композита. С повышением температуры спекания поликристаллов на основе алмазного порошка АСМ 1/0 твердость снижается. С добавлением вольфрама твердость образцов снижается при значительно более высокой температуре. С увеличением содержания добавки вольфрама при $T = 1530$ и 1830°C характер изменения твердости одинаковый. При добавлении 2.5 vol.% W твердость повышается до 22–23 GPa, а с увеличением содержания добавки до 17.5% – снижается до

16 GPa. При температуре спекания 1950°C значения твердости не превышают 16 и 17 GPa для концентрации добавки соответственно 6 и 9 vol.%.

Из данных, приведенных в таблице, следует, что при добавлении 4.3 vol.% W в образцах присутствует оксид вольфрама WO₂, количество которого увеличивается с ростом концентрации добавки. При этом уменьшается содержание карбида вольфрама, который образуется в процессе реакционного спекания, что приводит к снижению твердости и изменению электрофизических свойств образцов (рис. 2).

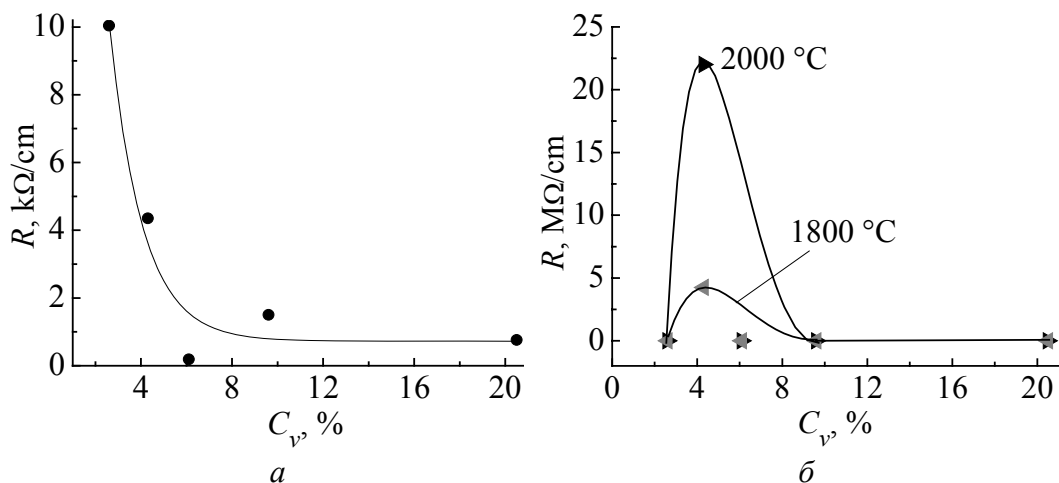


Рис. 2. Зависимость от количества вольфрама относительного сопротивления композитов, спеченных при температурах 1500°C (а), 1800 и 2000°C (б)

Таблица

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

| Содержание добавки C_V , vol.% | Температура спекания, °C | Относительная интенсивность рентгеновских линий | | | |
|----------------------------------|--------------------------|---|----|-----------------|------------|
| | | C (алмаз) | WC | WO ₂ | C (графит) |
| 2.5 | 1420 | 60 | 37 | 3 | — |
| | 1500 | 49 | 51 | — | — |
| | 1710 | 46 | 52 | — | 2 |
| | 1860 | 41 | 53 | — | 5 |
| | 2000 | 45 | 55 | — | — |
| 4.3 | 1420 | 40 | 45 | 3 | — |
| | 1500 | 41 | 55 | 4 | — |
| | 1710 | 33 | 62 | 5 | — |
| | 1860 | 31 | 64 | 5 | — |
| | 2000 | 45 | 30 | — | — |
| 6 | 1270 | 50 | 28 | — | — |
| | 1480 | 39 | 25 | 16 | — |
| | 1530 | 29 | 49 | 17 | — |
| | 1810 | 31 | 50 | 9 | — |
| | 1940 | 28 | 55 | 11 | — |

Высокие значения сопротивления наблюдаются при объемной концентрации карбида вольфрама 4.6%, что можно объяснить оптимальным содержанием добавки при спекании в высокотемпературной области. Недостаток добавки вызывает графитизацию композитов (см. таблицу), в результате чего снижается сопротивление; при высоком содержании добавки проводником выступает непрореагировавший вольфрам.

Отсутствие графита в образцах, по-видимому, объясняется тем, что при контакте частиц вольфрама и алмаза в процессе спекания реализуются термодинамические условия, при которых образование карбида вольфрама энергетически более выгодно, чем графитизация. С другой стороны, вольфрам является геттером кислорода, и пока весь вольфрам не превратится в карбид, он будет связывать кислород, который вызывает графитизацию алмаза через газовую фазу.

Таким образом, введение химическим путем в алмазный порошок АСМ 1/0 оптимального количества вольфрама исключает графитизацию по всему объему образцов, спеченных в температурном диапазоне 1200–2000°C.

1. С.С. Кивилис, Плотномеры, Энергия, Москва (1980).
2. В.К. Григорович, Твердость и микротвердость металлов, Наука, Москва (1976).
3. Я.С. Уманский, Н.В. Чириков, Рентгенография материалов: Физ. энцикл., БРЭ, Москва (1994), т. 4, с. 377–378.

С.М. Назарчук, К.А. Свирид, В.С. Гаврилова, Л.А. Романко, О.О. Бочечка

ВЛАСТИВОСТІ КОМПЗИТУ АЛМАЗ–КАРБІД ВОЛЬФРАМУ НА ОСНОВІ АЛМАЗНОГО ПОРОШКУ АСМ 1/0

Проведено спікання алмазного порошку АСМ 1/0 з добавкою вольфраму в умовах високих тиску і температури. Вивчено фізико-механічні і електрофізичні властивості отриманих композитів.

Ключові слова: алмаз, оксид вольфраму, графітизація, спікання, електропровідність

S.N. Nazarchuk, E.A. Svirid, V.S. Gavriloba, L.A. Romanko, A.A. Bochechka

PROPERTIES OF DIAMOND–TUNGSTEN CARBIDE COMPOSITE BASED ON DIAMOND POWDER ASM 1/0

The high pressure–high temperature sintering of the diamond powder ASM 1/0 with addition of tungsten has been carried out. The physical-mechanical and electrophysical properties of composites have been studied.

Keywords: diamond, tungsten oxide, graphitization, sintering, electrical conduction

Fig. 1. Density (a) and hardness (b) of samples sintered from diamond powder ASM 1/0 (curve 1) with the addition of tungsten in the amount, vol. %: 2 – 2.5, 3 – 4.3, 4 – 6, 5 – 9, 6 – 17.5, vs. sintering temperature

Fig. 2. Resistance of the composites sintered at 1500°C (a), 1800 and 2000°C (b) as a function of tungsten addition volume