

2. Структурные особенности сверхтвердых композитов системы алмаз – твердый сплав ВК6, отличающихся износостойкостью / Н. А. Бондаренко, Н. В. Новиков, В. А. Мечник и др. // Сверхтвердые матер. – 2004. – № 6. – С. 3–15.
3. Структуры двойных сплавов / М. Хансен, К. Андерко. – М. : Гос. Науч.-техн. изд-во л-ры по черной и цветной металлургии, 1962. – 608 с.
4. Composition and Structure of Cemented Carbides Produced by MMT-Process / A. F. Lisovsky, N. V. Tkachenko. // Powder Metallurgy Intern. – 1991. – 23. – N 3. – P. 157–161.
5. Стереометрическая металлография / С. А. Салтыков. – М. : Металлургия, 1970. – 375 с.
6. О массопереносе углерода в композиции алмаз – WC-Co / А.Ф. Лисовский, Н. А. Бондаренко. // Сверхтвердые матер. – 2015.
7. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов / В. И. Третьяков. – М. : Металлургия, 1976. – 528 с.
8. Термодинамическое исследование легирования композиции алмаз – WC-Co силицидами переходных металлов / А. Ф. Лисовский, Н. А. Бондаренко. // Сверхтвердые матер. – 2012. – № 4. – С. 33–37.

Поступила 27.04.15

УДК 621.921.34-492.2:536.421.5:539.89

**С. Н. Назарчук**, канд. техн. наук

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

### **ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОЛЬФРАМА НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТА АЛМАЗ – КАРБИД ВОЛЬФРАМА, ПОЛУЧЕННОГО РЕАКЦИОННЫМ СПЕКАНИЕМ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**

*Рассмотрено изменение физико-механических свойств образцов алмазного композита, полученных реакционным спеканием в условиях высокого давления смеси нанопорошков алмаза и вольфрама, при увеличении концентрации в ней вольфрама, определено ее оптимальное значение. Показано, что при неравномерном распределении фаз в объеме композита ухудшаются указанные свойства.*

**Ключевые слова:** алмаз, вольфрам, карбид вольфрама, высокое давление.

#### **Введение**

В настоящее время эффективная работа металлообрабатывающего инструмента обеспечивается применением поликристаллических композиционных материалов на основе алмаза, известных на мировом рынке как PCD (Polycrystalline Diamond), характерной особенностью которых является наличие жесткого каркаса из соединенных алмазных частиц.

При спекании алмазных порошков без добавок образуется, как правило, поликристалл с низким уровнем физико-механических свойств. Поэтому спекание осуществляют в присутствии металлов группы железа (в основном кобальта). Это позволяет получать композиты с высокими физико-механическими свойствами, однако последние резко ухудшаются при повышении температуры – термостабильность таких композитов невысокая.

Основной проблемой при формировании алмазных поликристаллов путем спекания является графитизация алмазных частиц при воздействии высокой температуры и высокого давления на алмазные порошки. Графитизация происходит как прямым переходом алмаза в графит при температуре более 1900 °С, так и через газовую фазу при взаимодействии алмаза с содержащимся в порах кислородом и кислородосодержащими группами на поверхности алмазных частиц [1]. Графитизация препятствует прочной взаимосвязи алмазных частиц и формированию прочного и твердого поликристалла [2].

Применение нанопорошков для получения керамики в порошковой металлургии является одним из способов активации спекания. Спекание при высоком давлении алмазных нанопорошков статического синтеза без добавок при дегазации и герметизации рабочего объема позволяет получать поликристаллы без заметной графитизации, но контакты между спеченными частицами имеют точечный характер и в значительной части объема отсутствуют сплошные границы [3].

Одним из способов улучшения спекания алмазных порошков является применение добавок, которые при спекании образуют химические соединения с углеродом и, таким образом, связывают алмазные частицы. Введение тугоплавких металлов или их карбидов в качестве добавок к алмазным порошкам для получения поликристаллических алмазных материалов предложено в [4; 5]. Основная идея заключалась в снижении хрупкости материалов за счет введения более пластичных по сравнению с алмазом компонент. Физико-химическое взаимодействие указанных компонентов и алмаза приводит к формированию структуры образованного композита и определяет уровень его физико-механических и эксплуатационных свойств [6]. Введение в рабочий объем геттера кислорода также препятствует графитизации спекаемых алмазных частиц [7] и приводит к образованию сплошных границ между ними при существенном увеличении длительности спекания и предотвращении падения давления в рабочем объеме, вызванного фазовыми превращениями в материале контейнера при длительном воздействии на него высоких давления и температуры.

В ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины впервые установили принципиальную возможность реакционного спекания в условиях высоких давления и температуры алмазных нанопорошков как детонационного, так и статического синтеза с нанопорошком вольфрама [8]. В результате взаимодействия алмаза с вольфрамом при спекании в промежутках между алмазными наночастицами образуются наночастицы карбида вольфрама, химически связанные с алмазными, что улучшает связь между зернами полученного композита. В композите сочетаются высокие твердость ( $HV5 = 25$  ГПа), трещиностойкость ( $K_{IC} = 6,6$  МПа·м<sup>1/2</sup>) и термостабильность (при 1100 °С  $K_{TC} = 0,86$ ) [9].

Создание на основе алмазных порошков композиционного материала высокой твердости и трещиностойкости перспективно для его применения в качестве рабочего элемента инструмента при чистовой обработке широкого класса материалов [10].

Цель настоящей работы – определить зависимость физико-механических свойств образцов композита, спеченных из алмазного нанопорошка АСМ5 0,1/0 с введенной химическим путем добавкой вольфрама, от ее количества и термобарических параметров спекания.

#### **Методика исследования**

Для приготовления образцов использовали алмазный микропорошок статического синтеза АСМ5 0,1/0 в состоянии поставки. В порошок химическим путем вводили оксид вольфрама ( $WO_3$ ) в различных массовых соотношениях. Металл из оксида восстанавливали отжигом приготовленных смесей в среде водорода.

Спекание проводили в аппарате высокого давления (АВД) типа «тороид» с диаметром центрального углубления 20 мм [2] при давлении 7,7 ГПа в течение 20 с при температуре 1800–1900 °С. Твердость образцов определяли методом индентирования с нагрузкой на индентор Кнупа 9,8 Н [11] на стационарном твердомере УИТ-HVmicro-1 с автоматической нагрузкой индентора. Погрешность определения твердости при надежности 0,95 не превышала 2 ГПа.

#### **Результаты исследования и их обсуждение**

Влияние различного содержания добавки вольфрама на физико-механические свойства спеченных в условиях высокого давления композитов алмаз – карбид вольфрама на основе алмазного порошка АСМ 1/0 изучено в [10]. Появление остатка  $WO_2$  в композите свидетельствует о неполном восстановлении металла из оксида вольфрама  $WO_3$  при отжиге 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.

Предпринятые меры по оптимизации отжига в среде водорода смесей порошков алмаза и  $WO_3$  позволили избавиться от остатков в них оксида вольфрама  $WO_2$  после отжига, т. е. оксид  $WO_3$  полностью восстанавливается до металлического вольфрама.

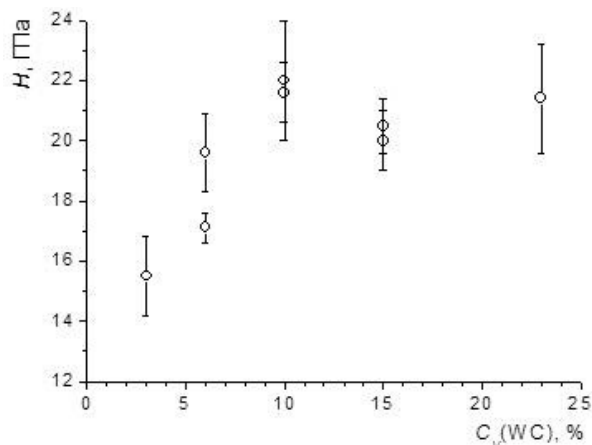


Рис. 1. Зависимость твердости алмазных нанокompозитов алмаз–WC, спеченных при 7,7 ГПа и 1850 °С, от объемного содержания карбида вольфрама

Механизм такого снижения исследован недостаточно. Предположительно это связано с графитизацией алмазных частиц при более высокой температуре [10], но неалмазного углерода методами рентгеновской дифрактометрии в указанных образцах не обнаружено [3].



Рис. 2. Структура нанокompозита алмаз–WC, спеченного при 7,7 ГПа и 1850 °С с объемным содержанием WC 10% (длина отпечатка от индентора Кнупа при нагрузке 9,8 Н составляет 81 мкм)

образцов, спеченных в температурном диапазоне 1800–1900 °С. Наиболее удачными являются образцы, спеченные при температуре 1850 °С, при содержании добавки 10% (об.), твердость которых составляет 22 и 23 ГПа.

Типичный отпечаток после индентирования с нагрузкой на индентор Кнупа 9,8 Н, показан на рис. 2.

Радиус закругления режущей кромки образцов (рис. 3) составляет примерно 3–5 мкм, что достаточно для получения шероховатости  $Ra = 0,4$  мкм, а волнистости  $Raw = 0,7$  мкм [12].

Твердость образцов, полученных при температуре  $T = 1850$  °С (рис. 1), достигает максимума при 10% карбида и составляет 22 ГПа (твердость отдельных образцов достигала 24 ГПа). Дальнейшее увеличение содержания карбида вольфрама до 23% не приводит к существенному изменению твердости (20–22 ГПа). Следует заметить, что характер изменения твердости материала зависит как от количества добавки, так и температуры спекания образцов композита [10]. В настоящей работе показано, что твердость образцов, полученных при температуре 1850–1900 °С, составляет 24–25 ГПа и снижается с повышением оптимальной температуры спекания.

Отсутствие графитизации можно объяснить тем, что при спекании алмаз вступает в химическое взаимодействие с вольфрамом, кроме того, он связывает продукты окисления углерода и таким образом останавливает графитизацию через газовую фазу [7].

При спекании алмазного порошка с добавлением вольфрама происходит химическая реакция вольфрама с алмазом, в результате которой образуется карбид вольфрама, который заполняет промежутки между алмазными частицами, что увеличивает прочность и трещиностойкость материала [3].

Таким образом, введение химическим путем в алмазный порошок АСМ 0,1/0 достаточного количества добавки вольфрама исключает графитизацию по всему объему

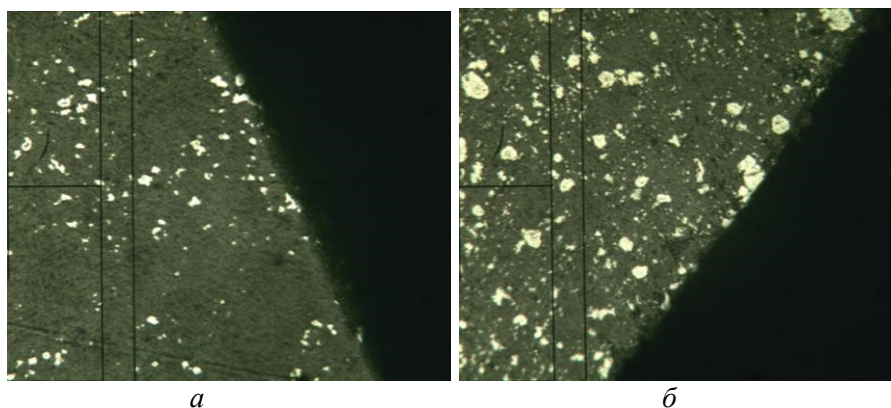


Рис. 3. Структура образцов нанокompозита алмаз–WC, спеченных при 7,7 ГПа и 1850 °С с объемным содержанием WC 6 (а) и 15% (б) (расстояние между вертикальными линиями 10 мкм)

Структура образцов довольно неоднородная. Не удалось добиться равномерного распределения добавки по объему смеси в отличие от спекания композита на основе ультрадисперсного алмазного порошка детонационного синтеза, при котором было достигнуто равномерное распределение фаз [3] и получены образцы с высокими изотропными физико-механическими свойствами. В настоящих образцах особенно заметна неоднородность при концентрации WC 16% и больше. Наблюдаются большие алмазные агломераты размером 100–200 мкм (рис. 4 а) и до 40 мкм включения WC (рис. 4 б), чего незаметно в образцах с малой концентрацией добавки (рис. 3 а).

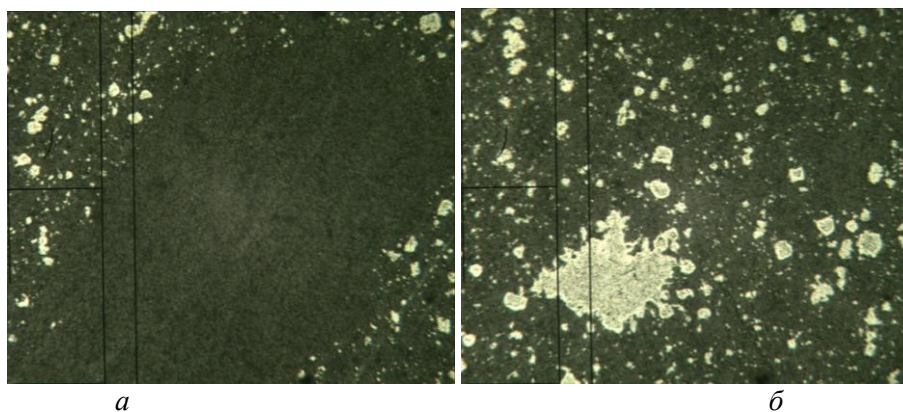


Рис. 4. Общий вид агломератов алмаза (а) и карбида вольфрама (б) в структуре нанокompозита алмаз–WC, спеченного при 7,7 ГПа и 1850 °С с объемным содержанием WC 15% (расстояние между вертикальными линиями 10 мкм)

### Выводы

Несмотря на образование агломератов в структуре нанокompозита алмаз –карбид вольфрама достигнут удовлетворительный уровень физико-механических и эксплуатационных (шероховатость, волнистость обработанной поверхности) свойств образцов. Указанные свойства возможно улучшить путем оптимизации методики приготовления смесей алмазного порошка с вольфрамом и уменьшения размера частиц карбида вольфрама до размеров алмазных частиц.

*Розглянуто зміну фізико-механічних властивостей зразків алмазного композиту, отриманих реакційним спіканням в умовах високого тиску суміші нанопорошків алмазу і вольфраму, при збільшенні концентрації в ній вольфраму, визначено її оптимальне значення. Показано, що за нерівномірного розподілу фаз в об'ємі композиту зазначені властивості погіршуються.*

**Ключові слова:** алмаз, вольфрам, карбід вольфраму, високий тиск.

*The change of physical and mechanical properties of diamond composite samples has been studied. Samples were obtained by reaction sintering under high pressure of diamond and tungsten nanopowders mixture, increasing the concentration of tungsten in it to its optimal value was determined. It was shown that phase uneven distribution in the amount of the composite leads to deterioration of these properties.*

**Key words:** *diamond, tungsten, tungsten carbide, high pressure.*

### Литература

1. Влияние карбидов переходных металлов на получение композитов на основе алмазного нанопорошка детонационного синтеза / А. А. Бочечка, Л. А. Романко, Д. Ю. Шаповалов, С. Н. Назарчук // 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.
2. Поликристаллические материалы на основе алмаза / А. А. Шульженко, В. Г. Гаргин, В. А. Шишкин, А. А. Бочечка. – К. : Наук. думка, 1989. – 192 с.
3. Поликристаллический композиционный материал «Алмаз – карбид вольфрама» / С. Н. Назарчук, А. А. Бочечка, Г. С. Олейник, и др. // Сверхтвердые матер. – 2011. – № 1. – С. 3–17.
4. Pope V. J., Horton M. D., Hall H. T. Megadiamond, a new superhard material // Congr. Amer. Assos. Techn. Diamond, Scotdail, Arisona. – 1972. – 1. –Р. 390–401.
5. Пат. 2043350 Франция, МКИ<sup>1</sup> В 24 D 3.00. Comprime de diamante avec procede de fabrication / Н. Т. Hall. – Оpubл. 30.07.75.
6. Новиков Н. В., Бочечка А. А., Назарчук С. Н. Особенности взаимодействия между компонентами при реакционном спекании композитов алмаз – карбид вольфрама и алмаз – карбид кремния в условиях высокого давления // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К. : ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2012. – Вып. 15 – С. 232–240.
7. Пат. 3145690 ФРН, МКІЗ С 04 В 39/00. Verfahren zum Herstellen von Drahtziehstein – Pressk (rpern, insbesondere Diamantpress-k (rpern und das Produkt des Verfahrens / Н. S. Cho. – Оpubл. 26.08.83.
8. Пат. на винахід № 93803 Україна, М. кл.<sup>6</sup> МПК, В24D 3/02, В22F 3/14. Спосіб отримання алмазного композиційного матеріалу / М. В. Новіков, О. О. Бочечка, С. М. Назарчук, В.С. Гаврилова, Г. С. Олейник, Л. А. Романко, І. А. Свешніков, С. Д. Заболотний. – Оpubл. 10.03.11. Бюл. № 5.
9. Алмазний полікристалічний композиційний матеріал алмаз – карбід вольфраму для бурового інструменту / О. О. Бочечка, І. А. Свешніков, С. М. Назарчук, и др. // Інструмент. світ. – К. : ІПЦ АЛКОН НАН України, 2011. – № 1–2 (49–50). – С. 50–52.
10. Композит алмаз–карбид вольфрама на основе алмазного порошка АСМ 1/0 / А. А. Бочечка, Н. Ф. Гадзыра, С. Н. Назарчук, и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К. : ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2009. – Вып. 12. – С. 244–247.
11. Григорович В. К. Твердость и микротвердость металлов. – М. : Наука, 1976. – 230 с.
12. Получение нанокompозита алмаз – карбид вольфрама и его применение для чистового точения сплавов алюминия / А. А. Бочечка, Н. Е. Стахнив, Л. Н. Девин, С. Н. Назарчук // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – К. : ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2014. – Вып. 17. – С. 240–247.

*Поступила 09.07.15*