

А. А. СЕМЕРЧАН, Ж. Г. МАЛИКОВА, В. П. МОДЕНОВ,
С. Г. НУЖДИНА

К ВОПРОСУ О НАПРАВЛЕННОЙ ПРОПИТКЕ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

(Представлено академиком Л. Ф. Верещагиным 24 V 1974)

В 1970 г. в Институте физики высоких давлений АН СССР путем направленной пропитки мелкокристаллических порошков синтетического алмаза металлической связкой при высоких давлениях и температуре был получен ряд новых алмазно-металлических композиционных материалов, превосходящих по механическим свойствам существующие металло- и минералокерамические твердые сплавы (¹). Так, твердость полученных таким способом материалов находилась в пределах 97 единиц НРА, прочность при испытаниях на осевое сжатие составляла 450 кг/мм², тогда как, например, прочность аналогичных по размерам образцов карбидовольфрамового твердого сплава ВК-6 достигала 400 кг/мм². Синтез алмазно-металлических композиций открывает широкие возможности для конструирования наиболее ответственных частей аппаратов высокого давления с целью достижения давлений порядка нескольких мегабар, что является одной из важнейших задач, стоящих перед современной физикой и техникой высоких давлений.

Механизм формирования структуры* алмазно-металлических композиционных материалов, полученных направленной пропиткой под давлением, пока еще окончательно не установлен. Однако можно предполагать, что основным носителем выдающихся физико-механических свойств этих материалов является жесткий алмазный каркас. Металлическая связка, введенная под давлением, также играет немаловажную роль. Проникая в поры между кристаллами алмаза, она скрепляет их, не нарушая при этом, по-видимому, контактов между ними. От качества заполнения связкой пор и характера взаимодействия с алмазом в значительной степени также зависят свойства получаемых композиций.

Данная работа посвящена исследованию процесса направленной пропитки алмазных порошков под давлением металлической связкой с целью выяснения закономерностей формирования структур алмазно-металлических композиционных материалов. В качестве объекта исследования нами была выбрана алмазно-металлическая композиция с медно-титановой связкой.

Выбор материала пропитки диктовался тем, что он должен хорошо смачивать поверхность алмаза и иметь температуру плавления не выше 1200—1300° С, так как при более высоких температурах могут происходить побочные процессы при получении композиции, например увеличивается интенсивность графитизации алмаза. Как известно, хорошо смачивают алмаз активные по отношению к углероду переходные металлы (Ti, Cr, Mn, Ni, Fe и др.), однако они тугоплавкие и вследствие высокой кинематической вязкости не будут пропитывать порошок алмаза. Чистые переходные металлы такие, как Ag, Au, Cu и т. д., имеют более низкие

* Подчеркиваем, что речь идет о «вторичной» структуре — структуре материала, в отличие от «первичной» структуры кристаллов.

Основные межплоскостные расстояния (d) и индексы (hkl) компонентов алмазно-металлической композиции с МТ-65

| hkl | $d, \text{Å}$ | Интенсивность | hkl | $d, \text{Å}$ | Интенсивность |
|-------|---------------|---------------|-------|---------------|--|
| (111) | 2,067 | ср | (220) | 1,282 | о. сл |
| (220) | 1,267 | ср | (311) | 1,092 | о. сл |
| (311) | 1,082 | сл | (331) | 0,833 | сл |
| (331) | 0,816 | о. сл | (101) | 2,335 | сл — фаза ω -Ti (следы) |
| (111) | 2,523 | я | (202) | 1,542 | о. я |
| (222) | 1,253 | сл | (133) | 1,253 | сл |
| (331) | 0,992 | ср | (002) | 2,173 | я — β -Cu ₃ Ti и β' -Cu ₃ Ti |
| (420) | 0,969 | ср | (102) | 2,100 | сл — γ -CuTi |

температуры плавления по сравнению с переходными металлами, но не взаимодействуют с углеродом и плохо смачивают его поверхность^(2,3). Добавление к этим металлам даже незначительного количества переходных приводит к резкому уменьшению краевого угла смачивания жидкой каплей поверхности алмаза. Таким образом, сплав таких двух металлов, как медь и титан, в свете изложенных представлений является одним из наиболее подходящих в качестве связующего.

Исследования проводились на цилиндрических образцах диаметром 12 мм и высотой 5 мм. Образцы были получены в аппарате высокого давления и температуры⁽⁴⁾ из порошков синтетического алмаза с размером кристаллов 3–5 мкм путем направленной пропитки медно-титановыми сплавами с различным содержанием титана по весу (от 30 до 70%, имеющихся в дальнейшем МТ-30, МТ-70 и т. д.) при температуре 1200–1250° С, давлении 35–40 кбар; продолжительность выдержки при этих параметрах составляла 1 мин.

Визуальный анализ полученных образцов показал, что при пропитке порошков алмаза под давлением медно-титановыми сплавами независимо от процентного содержания титана в сплаве в полученном брикете в направлении пропитки наблюдаются два слоя. Первый слой — «медно-титановый» — представляет собой алмазно-металлическую композицию стального цвета, материал этого слоя прочный и твердый. Второй слой — омедненный, светло-розового цвета, вязкий и рыхлый. Высота обоих слоев неодинакова и зависит, по-видимому, от различных факторов, в частности, от состава связки.

Для выяснения фазового состава материалов, полученных пропиткой медно-титановыми сплавами с различным содержанием титана, была получена серия рентгенограмм. Съемки проводились в цилиндрической камере диаметром 114,6 мм в фильтрованном медном излучении.

В табл. 1 представлены основные межплоскостные расстояния образцов алмазно-металлической композиции, изготовленных с применением сплава пропитки с 65% содержанием титана. Как вытекает из табл. 1, в состав этого материала наряду с алмазом входят несколько компонентов: карбид титана, медь, фаза ω -титан и титаниды меди.

Анализ рентгенограмм образцов, полученных пропиткой сплавами, содержащими 70 и 30% титана, показывает, что и эти материалы имеют указанный выше качественный состав, но несоответствие в интенсивности линий карбида титана и меди на рентгенограммах образцов позволяет заключить, что содержание TiC в композиции с МТ-70 значительно выше, чем в композиции с МТ-30, тогда как содержание меди, наоборот, в первом случае меньше, чем во втором.

Значительный интерес представляло исследование фазового состава «медно-титанового» слоя брикета вдоль направления пропитки. Для этого образец, полученный пропиткой сплавом с 65% содержанием титана, де-

лился в направлении пропитки на три части, каждая из которых исследовалась рентгенографически. Было выявлено, что во всех трех частях в отдельности качественный состав материала один и тот же, но концентрация TiC в первых двух частях несколько выше, чем в третьей, а меди соответственно ниже.

Таким образом, установлено, что при направленной пропитке порошков алмаза медно-титановыми сплавами при высоких давлениях и температуре происходит изменение состава связующего вдоль направления пропитки: материал пропитки обедняется титаном вследствие его карбидизации на поверхности алмазных кристаллов и относительно обогащается содержанием меди.

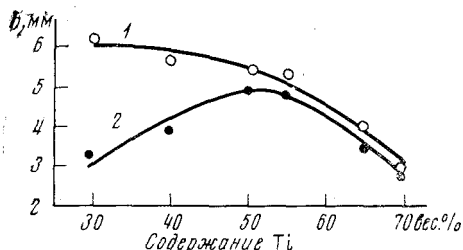


Рис. 1. Зависимость общей глубины пропитки (1) и высоты «медно-титанового» слоя (2) от процентного содержания Ti в медно-титановом сплаве

а следовательно, и меньшая степень карбидизации, тем глубина пропитки, по-видимому, должна быть больше. На рис. 1 представлена зависимость глубины пропитки алмазного порошка от процентного содержания титана в сплаве медь — титан. Из рис. 1, 1 видно, что предполагаемая закономерность полностью подтверждается: общая глубина пропитки при увеличении содержания Ti в сплаве от 30 до 70% снижается с 6 до 3 мм. Вместе с тем следует отметить, что кривая зависимости высоты «медно-титанового» слоя от концентрации титана в сплаве (кривая 2) проходит через максимум, соответствующий концентрации Ti в пределах 50–55%. При большем содержании Ti в связке наблюдается уменьшение высоты этого слоя, что обуславливается, по-видимому, увеличением кинематической вязкости сплавов при карбидизации титана (3).

Наряду с исследованием влияния состава связующего на высоту «медно-титанового» слоя полученных материалов в работе были проведены механические испытания аналогичных образцов, в частности измерения прочности на осевое сжатие. При этом наибольший интерес представляла оценка прочности композиций, полученных в условиях, отвечающих максимальной высоте «медно-титанового» слоя. Оказалось, что прочность образцов, изготовленных с применением сплава пропитки с содержанием Ti в интервале 50–55% колеблется в пределах 450–500 кг/мм². При содержании Ti в сплаве выше 55% прочность образцов практически не меняется.

Следовательно, наиболее оптимальными сплавами пропитки с точки зрения получения высокопрочных образцов больших размеров являются сплавы с концентрацией титана 50–55%. Это имеет большое практическое значение при использовании алмазно-металлических композиций в качестве конструкционного материала для аппаратов высокого давления.

Анализ изложенных данных позволяет выдвинуть следующий механизм направленной пропитки под давлением алмазных порошков медно-титановой связкой. При нагреве выше температуры плавления медно-титановых сплавов с концентрацией титана от 30 до 70% жидкий сплав под воздействием высокого давления и капиллярных сил начинает проникать по микропорам между кристаллами алмаза. При этом сразу же происходит интенсивная карбидизация титана на разогретых до температуры пропитки поверхностях алмазных кристаллов с образованием карбидных пленок. Карбидизация титана приводит к закупорке вначале наиболее мелких

пор, затем более крупных, причем, чем дальше проникает медно-титановый сплав сквозь слой алмазного порошка, тем меньше в нем содержание титана и увеличивается содержание меди. После окончательной закупорки пор на периферии алмазного брикета со стороны пропитки дальнейшее распространение связки прекращается и процесс пропитки завершается.

В заключение следует отметить, что полученные представления о процессе направленной пропитки под давлением алмазных порошков медно-титановыми сплавами являются новым вкладом в изучение закономерностей формирования структур алмазно-металлических композиций. Вместе с тем они позволяют правильно решить важную технологическую задачу получения образцов больших размеров, что крайне необходимо для конструирования новых аппаратов высокого давления, работающих в мегабарном диапазоне.

Авторы выражают глубокую благодарность акад. Л. Ф. Верещагину за внимание и интерес к работе, а также Р. А. Алиханову, участвовавшему в обсуждении рассматриваемых здесь вопросов.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
22 V 1974

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Л. Ф. Верещагин, А. А. Семерчан и др., Авт. свид. № 411724, 1973. ² Ю. В. Найдич, Г. А. Колесниченко, Сборн. Поверхностные явления в металлургических процессах, М., 1963. ³ В. Н. Еременко, Ю. В. Найдич, И. А. Лавриненко, Спекание в присутствии жидкой металлической фазы, Киев, 1968. ⁴ Л. Ф. Верещагин, А. А. Семерчан и др., ДАН, т. 186, № 5, 1045 (1969).