УДК 621.921.34-492.2:620.22-419

А. А. Бочечка (г. Киев)

Анализ движущих сил процесса спекания алмазных порошков микро- и нанодиапазонов при высоком давлении

Показано, что при спекании алмазных порошков не наблюдается суммирования давления Лапласа и внешнего давления, действующего на систему. Моделирование формы пор показало, что возможны случаи, когда капиллярные силы направлены против внешних сил. Предложено уравнение, описывающее предельное уплотнение системы алмазных частиц в этом случае. Экспериментальные значения плотности алмазных поликристаллов, спеченных из алмазных порошков различной дисперсности, в пределах погрешности измерений хорошо описываются этим уравнением. Для улучшения спекания необходимы добавки, образующие с углеродом химические соединения и связывающие алмазные наночастицы при спекании.

Ключевые слова*: спекание, высокие давления, давление Лапласа, алмазные нанопорошки, алмазные микропорошки, форма поры.*

Введение. В [1] показано, что при спекании алмазных порошков различной дисперсности, начиная с зернистости 5/3, в условиях высокого давления при одинаковых параметрах спекания плотность спеченных поликристаллов снижается с уменьшением размера спекаемых частиц. Анализ теоретических моделей, описывающих спекание, показал, что, в отличие от классических систем [2], при спекании алмазных порошков не наблюдается суммирования внешнего и капиллярного давлений. Как известно [3], направленность капиллярных сил зависит от вида кривизны поверхности пор. В алмазных брикетах форма пор определяется алмазными частицами, габитус которых формируется преимущественно гранями (100) и (111), поэтому классических сферических пор, для которых направление действия капиллярных и внешних сил совпадает, практически не наблюдается.

В настоящей работе предпринята попытка на основе простой модели определить величину и направленность сил, вызванных различной кривизной внутренней поверхности пор.

Основные положения. Для определения результирующего давления, возникающего в сплошной среде вокруг поры сложной формы, необходимо провести суммирование всех сил, возникающих на искривленных поверхностях. Как известно [3], под искривленной поверхностью, которая характеризуется радиусами кривизны r_1 и r_2 двух взаимно перпендикулярних нормальных сечений поверхности в данной точке, возникает давление Лапласа [3]

$$p_{\text{Л}} = \sigma\left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}\right),$$

где σ — свободная энергия, отнесенная к единице площади поверхности [3].

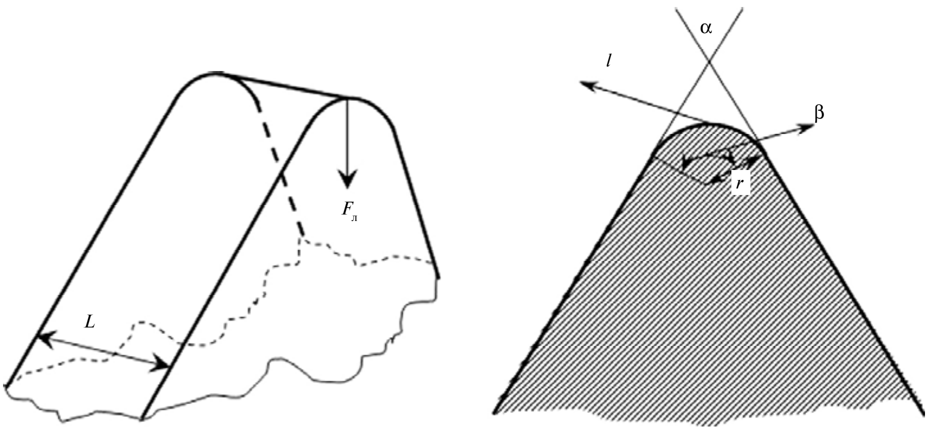
Рассмотрим фрагмент твердого тела, представляющий собой полубесконечную округленную призму (рис. 1, *а*) высотой L с углом основания α и радиусом округления r (рис. 1, *б*). Вследствие искривления поверхности возникает давление Лапласа

$$p_{\text{Л}} = \sigma\left(\frac{1}{r} + \frac{1}{\infty}\right) = \frac{\sigma}{r}$$

и соответствующая сила, направленная внутрь искривленной поверхности, — сила Лапласа

$$F_{\text{Л}} = p_{\text{Л}} S\,, \tag{1}$$

где S — площадь искривленной поверхности. Как следует из рис. 1, *б*, $S = Ll$, где l — длина дуги округления, $l = r\beta = r(\pi - \alpha)$, β — угловая величина дуги.



а *б*

Рис. 1. Фрагмент полубесконечной призмы (*а*) и его поперечное сечение (*б*).

Подставив вышеприведенные выражения для $p_{\text{Л}}$ и S в формулу (1), получим

$$F_{\text{Л}} = \frac{\sigma}{r} Lr(\pi - \alpha) = \sigma L(\pi - \alpha)\,. \tag{2}$$

Таким образом, результирующая сила, возникающая под искривленной поверхностью вследствие действия давления Лапласа, не зависит от радиуса округления, а определяется углом искривления.

Рассмотрим цилиндрическую пору радиусом R, высотой L с призматическим выступом, направленным внутрь поры (рис. 2). Длина грани выступа — D, угол при вершине — α. Выделим четыре характерных участка искривленной поверхности и четыре соответствующие силы:

— у вершины угла α, сила $\vec{F}_1$ направлена вдоль радиуса поры от ее центра, величина силы согласно формуле (2) составляет $\left|\vec{F}_1\right| = \sigma L(\pi - \alpha)$;

— у основания призматического выступа, силы $\vec{F}_2$ и $\vec{F}_3$ направлены внутрь поры, их величина в соответствии с формулой (2) равна $\left|\vec{F}_2\right| = \left|\vec{F}_3\right| = \sigma L(\pi - \gamma)$, где γ — угол сопряжения выступа с поверхностью поры;

— фрагмент искривленной поверхности радиусом R с длиной дуги dl, сила $\vec{F}_R$ направлена вдоль радиуса R к центру поры, ее величина составляет $\left|\vec{F}_R\right| = \frac{\sigma}{R} L dl$.

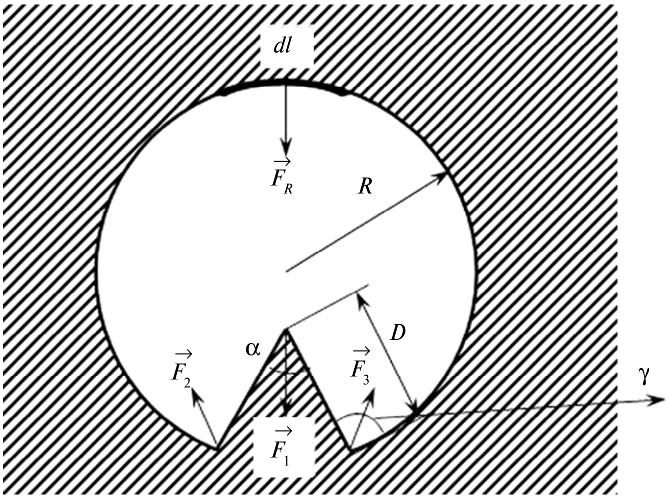


Рис. 2. Поперечное сечение цилиндрической поры с призматическим выступом.

Для нахождения суммарного вектора $\vec{F} = \vec{F}_1 + \vec{F}_2 + \vec{F}_3$ рассмотрим более детально геометрические фигуры, образованные указанными векторами и элементами поверхности поры (рис. 3). На рис. 3 $OA = R$, $AB = D$, $\angle ABC = \alpha$, $\angle BAM = \angle BCN = \gamma$, $\angle SCP = \gamma/2$, $\angle AOC = \varphi$, $\angle OAM = \angle OCN = \pi/2$. Очевидно

$$\left|\vec{F}_2 + \vec{F}_3\right| = PK = 2\left|\vec{F}_2\right| \cos\angle OPA .$$

Из треугольников OSC и SCP следует

$$\angle OSC = \frac{\pi}{2} - \frac{\varphi}{2};\ \angle CSP = \pi - \angle OSC = \pi - \left(\frac{\pi}{2} - \frac{\varphi}{2}\right) = \frac{\pi + \varphi}{2};$$

$$\angle OPA = \angle SPC = \pi - \left(\angle CSP + \angle SCP\right) = \pi - \left(\frac{\pi + \varphi}{2} + \frac{\gamma}{2}\right) = \frac{1}{2}\left(\pi - \varphi - \gamma\right).$$

Найдем соотношение между углами α, φ и γ. В треугольнике OBC $\frac{\varphi}{2} + \angle OBC + \angle BCO = \pi$; $\angle OBC = \pi - \frac{\alpha}{2}$; $\angle BCO + \frac{\pi}{2} = \gamma$, отсюда $\gamma = \frac{1}{2}\left(\pi + \alpha - \varphi\right)$. В треугольнике OQC $QC = R\sin\frac{\varphi}{2}$; в треугольнике BQC $QC = D\sin\frac{\alpha}{2}$, отсюда $\sin\frac{\varphi}{2} = \frac{D}{R}\sin\frac{\alpha}{2}$, $\varphi = 2\arcsin\left(\frac{D}{R}\sin\frac{\alpha}{2}\right)$.

Таким образом, $\angle OPA = \frac{1}{4}\left(\pi - \alpha - \varphi\right)$; $\left|\vec{F}_2\right| = \frac{1}{2}\sigma L\left(\pi - \alpha + \varphi\right)$;

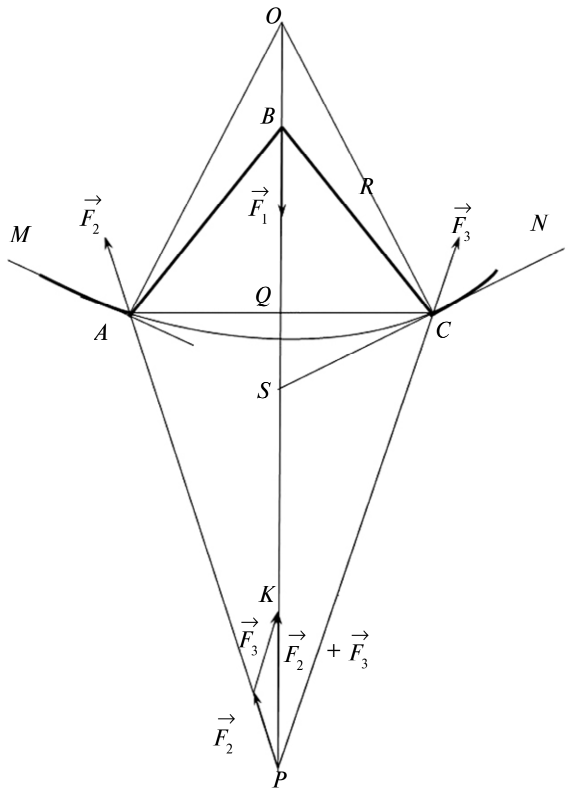


Рис. 3. Геометрические фигуры, образованные векторами $\vec{F}_1, \vec{F}_2, \vec{F}_3$.

$$\left|\vec{F}_2+\vec{F}_3\right| = \sigma L(\pi-\alpha+\varphi)\cos\frac{1}{4}(\pi-\alpha-\varphi).$$

Вектор $\vec{F}_2+\vec{F}_3$ направлен противоположно вектору $\vec{F}_1$, поэтому если направление от центра поры принять за положительное, получим

$$\left|\vec{F}_\Sigma\right| = \left|\vec{F}_1+\vec{F}_2+\vec{F}_3\right| = \left|\vec{F}_1\right| - \left|\vec{F}_2+\vec{F}_3\right| = \sigma L(\pi-\alpha) - \sigma L(\pi-\alpha+\varphi)\cos\frac{1}{4}(\pi-\alpha-\varphi).$$

В окончательном виде

$$\left|\vec{F}_\Sigma\right| = \sigma L\left[\pi-\alpha-(\pi-\alpha+\varphi)\sin\frac{1}{4}(\pi-\alpha-\varphi)\right], \qquad (3)$$

где $\varphi = 2\arcsin\left(\dfrac{D}{R}\sin\dfrac{\alpha}{2}\right)$.

Представим себе цилиндрическую пору радиуса R, высотой L с регулярно расположенными одинаковыми призматическими выступами в количестве n с длиной грани D, углом при вершине α. Фрагмент такой поры представлен на рис. 4. Угол $\theta = \dfrac{2\pi}{n}$. К рассмотренным выше участкам искривленной поверхности вокруг выступа прилегают два искривленных участка радиусом R с длиной дуги $dl = \dfrac{(\theta-\varphi)R}{2} = \left(\dfrac{\pi}{n}-\dfrac{\varphi}{2}\right)R$. Вследствие действия давления Лапласа на этих участках возникают силы $\vec{F}_5$ и $\vec{F}_6$, направленные внутрь поры к центру, величиной

$$\left|\vec{F}_5\right| = \left|\vec{F}_6\right| = \sigma L\left(\frac{\pi}{n} - \frac{\varphi}{2}\right). \tag{4}$$

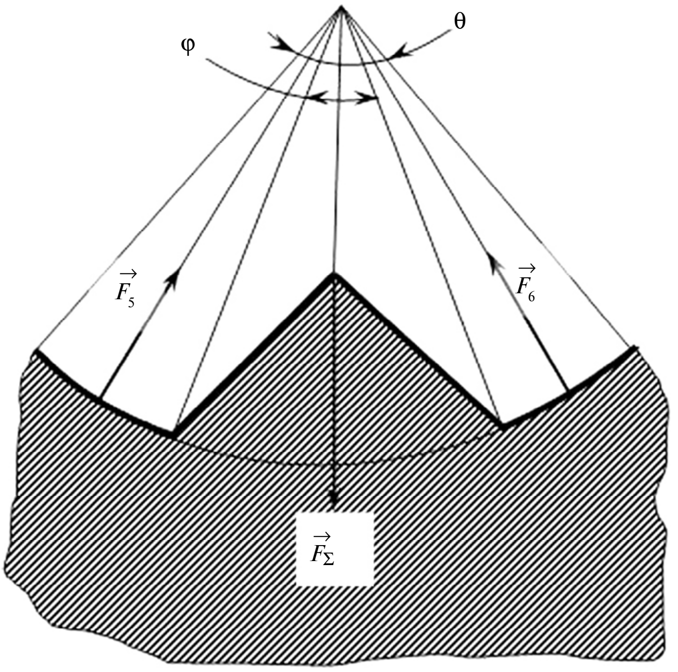


Рис. 4. Поперечное сечение фрагмента цилиндрической поры с призматическим выступом.

Вследствие симметричности векторов $\vec{F}_5$ и $\vec{F}_6$ относительно вектора $\vec{F}_\Sigma$ (см. рис. 4) суммарный вектор $\vec{F} = \vec{F}_\Sigma + \vec{F}_5 + \vec{F}_6$ направлен вдоль вектора $\vec{F}_\Sigma$, а его модуль равен

$$\left|\vec{F}\right| = \left|\vec{F}_\Sigma\right| - 2\left|\vec{F}_5\right|\cos\left(\frac{\theta + \varphi}{4}\right). \tag{5}$$

Определим среднее давление, вызванное действием силы $\vec{F}$, на условно выделенной криволинейной цилиндрической поверхности радиусом *R*. Площадь участка такой поверхности в рассматриваемом фрагменте составляет $S = \frac{2\pi}{n} RL$. В соответствии с формулой (1)

$$p = \frac{\left|\vec{F}\right|}{S} = n\frac{\left|\vec{F}\right|}{2\pi RL}.$$

Подставляя в последнюю формулу значение $\left|\vec{F}\right|$, которое определяется формулами (5), (4) и (3), в окончательном виде получим

$$p = \frac{\sigma}{R} f\left(\alpha, \frac{D}{R}, n\right), \tag{6}$$

где $f\left(\alpha, \frac{D}{R}, n\right) = \frac{n}{2\pi}\left[\pi - \alpha - (\pi - \alpha + \varphi)\sin\frac{1}{4}(\pi - \alpha - \varphi) - 2\left(\frac{\pi}{n} - \frac{\varphi}{2}\right)\cos\frac{1}{2}\left(\frac{2\pi}{n} + \varphi\right)\right]$;

$$\varphi = 2\arcsin\left(\frac{D}{R}\sin\frac{\alpha}{2}\right).$$

Таким образом, среднее давление на цилиндрической поверхности радиуса R в поре рассмотренной формы определяется величиной давления Лапласа в цилиндрической поре указанного радиуса и значением функции, зависящей от количества и геометрических характеристик призматических выступов. Положительное значение $f(\alpha, D/R, n)$, в соответствии с принятым выше условием, означает направленность капиллярных сил, вызывающих рассматриваемое давление, от центра поры, т. е. против внешних сил, действующих на систему.

Анализ функции $f(\alpha, D/R, n)$ выполним для значений углов α, которые образуются между плоскостями, наиболее часто встречающимися в частицах алмаза правильной формы (табл. 1). На рис. 5 представлена зависимость указанной функции от соотношения *D/R* при максимально возможном количестве выступов n, которое определяется значением α и *D/R*:

$$n = [x],$$

где $x = \dfrac{2\pi}{2\arcsin\left(\dfrac{D}{R}\sin\dfrac{\alpha}{2}\right)}$.

Таблица 1. Величина углов между плоскостями, наиболее часто наблюдаемыми в кристаллах алмаза

№	Угол	Величина угла	
		в радианах	в градусах
1	между противоположными плоскостями (111)	1,230959	70,5287
2	между смежными плоскостями (100)	π/2	90,0000
3	между смежными плоскостями (111)	1,91063	109,4710
4	между плоскостью (100) и плоскостью (111)	2,148146	123,0797

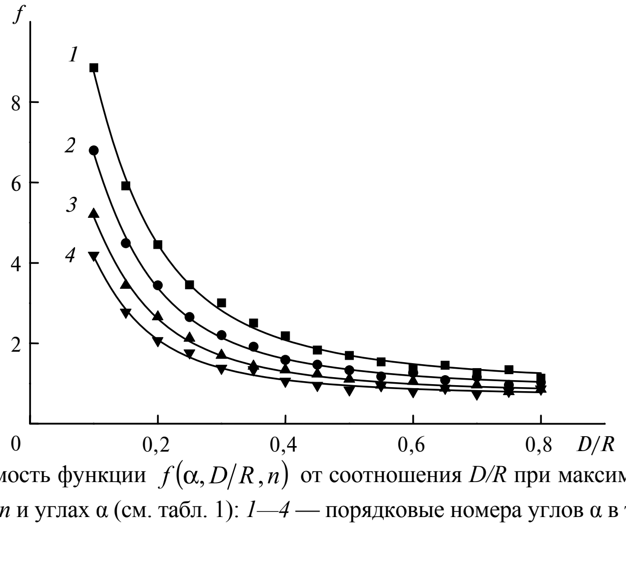


Рис. 5. Зависимость функции $f(\alpha, D/R, n)$ от соотношения *D/R* при максимальном количестве выступов n и углах α (см. табл. 1): *1*—*4* — порядковые номера углов α в табл. 1.

Уменьшение угла α наряду с увеличением количества выступов при уменьшении соотношения D/R ведет, как видно из рисунка, к увеличению противодействия капиллярных сил внешнему давлению.

В [4] показано, что основой описания уплотнения алмазного порошка под действием высоких давления и температуры может служить простейшая модель вязкопластичной среды, предложенная еще в [5], если провести более строгое математическое решение задачи о течении вязкопластичного сферического слоя под действием внешнего давления и давления Лапласа. Из полученного в [4] уравнения для кинетики уплотнения алмазного порошка под действием высоких давления и температуры следует уравнение для предельно достижимой пористости θ_l [1], корнем которого она является

$$p_{\text{Л}} + \frac{p}{1-\theta} = -\frac{2}{\sqrt{3}}\tau_{\text{т}} \ln\theta, \tag{7}$$

где p — внешнее давление, действующее на систему, $\tau_{\text{т}}$ — предел текучести алмаза на сдвиг.

Нетрудно показать, что для цилиндрической поры связь между текущими радиусом поры R, пористостью θ и начальными радиусом R_0, пористостью θ_0 задается выражением

$$R = R_0\left[\frac{(1-\theta_0)\theta}{(1-\theta)\theta_0}\right]^{\frac{1}{2}}. \tag{8}$$

Учитывая вышесказанное, заменим в формуле (7) $p_{\text{Л}}$ на $-p$ (см. формулу (6)). С учетом выражения (8) для R получим уравнение

$$\frac{p}{1-\theta} - \frac{\sigma}{R_0} f\left(\alpha, \frac{D}{R}, n\right)\left[\frac{(1-\theta_0)\theta}{(1-\theta)\theta_0}\right]^{-\frac{1}{2}} = -\frac{2}{\sqrt{3}}\tau_{\text{т}} \ln\theta, \tag{9}$$

корнем которого является предельно достижимая пористость θ_l. На поверхности поры давление $p_{\text{п}}$ в этом случае имеет значения

$$p_{\text{п}} = \frac{2}{\sqrt{3}}\tau_i + \frac{\sigma}{R} f\left(\alpha, \frac{D}{R}, n\right). \tag{10}$$

Результаты и обсуждение. Расчет проведем для температуры спекания 1550 °С, поскольку в этом случае предсказанное теорией предельное значение пористости близко к наблюдаемому экспериментально ее минимальному значению [6]. В соответствии с этой работой при данной температуре $\tau_{\text{т}}$ = 1,9 ГПа, при начальном давлении 8 ГПа в процессе спекания из-за фазовых превращений в материале контейнера и усадки порошка в рабочем объеме аппарата высокого давления (АВД) устанавливается давление p = 7,1±0,3 ГПа. Приведенные в [7] зависимости эффективного диаметра пор d_0 и пористости θ_0 в брикете, полученном при комнатной температуре воздействием давления 8 ГПа на алмазные порошки, от среднего размера частиц исходного порошка d описываются функциями

$$d_0 = A_0 + A_1 e^{-\frac{d}{t_1}} + A_2 e^{-\frac{d}{t_2}} \text{ при } d > 0{,}8 \text{ мкм};$$

$$d_0 = 0{,}1d \text{ при } x \le 0{,}8 \text{ мкм};$$

$$\theta_0 = B_0 + B_1 e^{-\frac{d}{\tau_1}} + B_2 e^{-\frac{d}{\tau_2}},$$

где A_0, A_1, A_2, B_0, B_1, B_2, t_1, t_2, τ_1, τ_2 — константы, значения которых приведены в табл. 2. Учитывая также, что $R_0 = d_0/2$, а наибольшее значение поверхностной энергии алмаза (для грани (100)) равно 9,2 Дж/м^2 [8], получим в итоге все необходимые данные для решения уравнения (9) в зависимости от задаваемого исходного среднего размера частиц алмазного порошка. Для реализации такого решения на языке Turbo Basic была составлена соответствующая программа.

Таблица 2. Константы, входящие в уравнения, описывающие эффективный диаметр пор и пористость в алмазных брикетах, полученных при комнатной температуре и давлении 8 ГПа

Константа	Значение
A_0, мкм	0,465
A_1, мкм	–0,389
A_2, мкм	–0,152
t_1, мкм	1,563
t_2, мкм	27,7
B_0, %	18,8
B_1, %	10,95
B_2, %	10,81
τ_1, мкм	16,68
τ_2, мкм	2,096

Результаты расчета плотности поликристаллов $\rho = (1 - \theta_l)\rho_м$ на основе значений θ_l, полученных из уравнения (9), представлены на рис. 6. Как видно из рисунка, экспериментальные значения плотности алмазных поликристаллов, спеченных при 1550 °С из алмазных порошков различной дисперсности, в пределах погрешности измерений хорошо описываются уравнением (9). Таким образом, при спекании алмазных нанопорошков в АВД имеет место противодействие капиллярных сил внешнему давлению.

В этом случае увеличение капиллярного давления с уменьшением зернистости спекаемого алмазного порошка в соответствии с уравнением (10) приводит к увеличению среднего давления на поверхности пор [1]. Для алмазных нанопорошков (d < 0,1 мкм) давление на свободной поверхности алмазных частиц соответствует термодинамической области стабильности алмаза, что исключает графитизацию за счет прямого фазового превращения алмаза в графит. Следовательно, графитизация алмазных нанопорошков происходит исключительно за счет взаимодействия с кислородом и кислородсодержащими группами на поверхности частиц.

Проведение десорбции газов с поверхности частиц алмазного нанопорошка марки АСМ5 0,1/0 вакуумной обработкой не увеличивает плотность спеченных поликристаллов, но за счет уменьшения графитизации алмазных наночастиц твердость поликристаллов возрастает в 1,5—2 раза [1].

Наряду с дегазацией алмазных нанопорошков для улучшения спекания необходимо найти добавки, образующие химические соединения с углеродом и таким способом связывающие наночастицы алмаза при спекании. Для этого были апробированы карбиды переходных металлов [9].

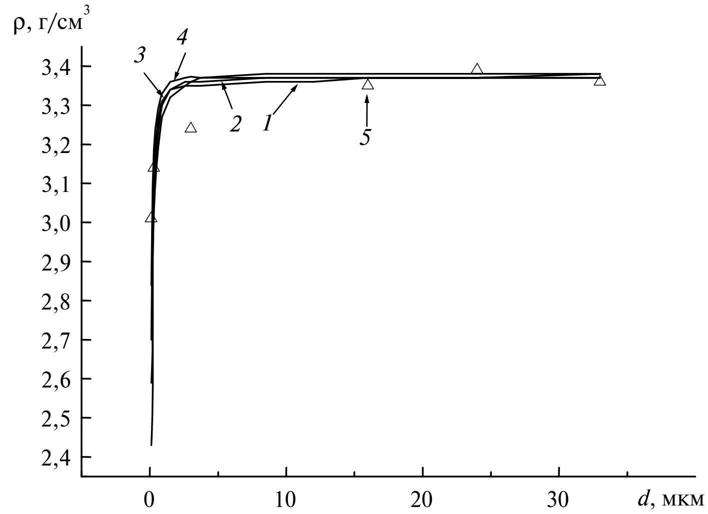


Рис. 6. Зависимость предельной плотности поликристаллов, спеченных при начальном давлении 8 ГПа и температуре 1550 °С, от среднего размера частиц исходного алмазного порошка, полученная в соответствии с уравнением (9) (*1*—*4* — номера углов α в табл. 1, *D/R* = 0,5) и экспериментально (*5*).

Введение карбида вольфрама в композит способствует спеканию алмазного нанопорошка при температурах выше 1600 °С, тогда как при спекании ультрадисперсных алмазов без добавок и без дегазации интенсивная графитизация начинается при $T > 1200$ °С за счет взаимодействия алмаза с кислородсодержащими соединениями. Вакуумная дегазация дает возможность повысить температуру спекания до 1600 °С, однако дальнейшее повышение температуры вызывает графитизацию [9].

Поиск добавок, взаимодействие алмаза с которыми приводило бы с ростом температуры спекания к увеличению плотности в высокотемпературной области, остается актуальной задачей.

Выводы

Предложена модель противодействия капиллярных сил спеканию алмазных частиц за счет внешнего воздействия. Получено уравнение для среднего давления на условно выделенной цилиндрической поверхности в зависимости от геометрических характеристик поры и предложено уравнение уплотнения порошка для этого случая, хорошо описывающее полученные экспериментальные данные.

Наряду с дегазацией алмазных нанопорошков для улучшения их спекания в исходный порошок необходимо вводить добавки, образующие химические соединения с углеродом и таким способом связывающие наночастицы алмаза при спекании.

1. *Bochechka A. A., Romanko L. A., Gavrilova V. S. et al.* Special features of sintering diamond powders of various dispersions at high pressures // J. Superhard Materials. — 2007. — N 1. — P. 24—31.
2. *Гегузин Я. Е.* Физика спекания. — М.: Наука, 1984. — 312 с.
3. *Адамсон А.* Физическая химия поверхностей. — М.: Мир, 1979. — 566 с.

4. *Головчан В. Т.* Анализ применимости простейшей модели вязкопластической среды для исследования кинетики уплотнения при спекании алмазных поликристаллов // Сверхтв. материалы. — 2000. — № 2. — С. 8—18.
5. *Mackenzie J. K., Shuttleworth R.* A phenomenological theory of sintering // Proc. Phys. Soc. B. — 1949. — **62**, N 12. — P. 833—852.
6. *Бочечка А. А., Луценко А. Н.* Кинетика уплотнения алмазного порошка при различных температурах под действием высокого давления // Сверхтв. материалы. — 2002. — № 1. — С. 67—81.
7. *Бочечка А. А*. Изучение факторов, определяющих кинетику миграции жидкой фазы при спекании алмазных порошков методом пропитки // Поликристаллические материалы на основе синтетического алмаза и кубического нитрида бора. — Киев: ИСМ АН УССР, 1990. — С. 15—24.
8. *Федосеев Д. В., Новиков Н. В., Вишневский А. С., Теремецкая И. Г.* Алмаз: Справ. — Киев: Наук. думка, 1981. — 78 с.
9. *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. — Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2006. — Вып. 9. — С. 190—196.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 17.07.09