

УДК 621.921.34-492.2:620.22-419

**Н. В. Новиков**, акад. НАН Украины; **А. А. Бочечка**, д-р техн. наук;  
**С. Н. Назарчук**, канд. техн. наук

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

## **ОСОБЕННОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ ПРИ РЕАКЦИОННОМ СПЕКАНИИ КОМПОЗИТОВ АЛМАЗ – КАРБИД ВОЛЬФРАМА И АЛМАЗ – КАРБИД КРЕМНИЯ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ**

*Рассмотрено взаимодействие между компонентами при спекании в условиях высокого давления алмазных композитов из порошков алмаза и вольфрама. На основании расчетов изменения свободной энергии Гиббса показано, что процессы карбидообразования при взаимодействии алмаза с вольфрамом более интенсивные, чем при взаимодействии с кремнием. Кремний связывает кислород, а вольфрам – газообразные продукты окисления алмаза, что останавливает графитизацию алмаза через газовую фазу. Проведено сравнение уровня остаточных растягивающих напряжений в композитах алмаз – карбид вольфрама и алмаз – карбид кремния.*

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

### **Введение**

В настоящее время эффективная работа породоразрушающего и металлообрабатывающего инструмента обеспечивается применением поликристаллических композиционных материалов на основе алмаза, известных на мировом рынке как РСД (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 (преимущественно кобальта). Это позволяет получить композиты с высокими физико-механическими свойствами, однако они резко ухудшаются при повышении температуры – термостабильность таких композитов невысокая.

Для улучшения спекания алмазных порошков применяют добавки, которые образуют в процессе спекания 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 еще в [1; 2]. Основная идея заключалась в снижении хрупкости материалов за счет введения более пластичных по сравнению с алмазом компонентов. Физико-химическое взаимодействие между указанными компонентами не исследовали. Однако именно взаимодействие с алмазом приводит к формированию структуры образованного композита и определяет уровень его физико-механических и эксплуатационных свойств.

Примером успешной реализации реакционного спекания алмазных порошков в условиях высокого давления является получение таких материалов как «синдакс» [3; 4], АКТМ [5; 6], в основе формирования которых лежит пропитка жидким кремнием алмазного порошка, сжатого высоким давлением, при взаимодействии которого с кремнием образуется карбид кремния, заполняющий поры между алмазными частицами.

В ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины впервые была установлена принципиальная возможность реакционного спекания в условиях высоких давления и температуры алмазных нанопорошков как детонационного, так и статического синтеза с нанопорошком вольфрама [7]. В результате взаимодействия алмаза с вольфрамом в процессе спекания в порах между

алмазными наночастицами образуются наночастицы карбида вольфрама, химически связанные с алмазными, что усиливает 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 температуре 1100 °С  $K_{TC} = 0,86$ ) [8].

Однако как при реакционном спекании алмаза с вольфрамом, так и при спекании с кремнием, на формирование композитов существенно влияет, причем негативно, взаимодействие компонентов исходной шихты с кислородом. Кислород находится в порах брикетов, формируемых из алмазных порошков в ячейках высокого давления, а также в качестве примеси входит в алмазные микро- и нанопорошки (физически сорбированные и химически связанные кислородсодержащие соединения на поверхности алмазных частиц).

Большое значение имеет также напряженно-деформированное состояние указанных композитов после перехода от высоких температуры и давления, при которых они формируются, к комнатной температуре и атмосферному давлению. Как известно [9], уровень средних остаточных растягивающих напряжений алмазных композитов определяется в основном величинами приложенных давления и температуры, а также разницей упругих констант их компонентов.

В настоящей работе проведен термодинамический анализ возможных реакций между компонентами исходных смесей для получения композитов алмаз – карбид вольфрама, алмаз – карбид кремния между собой и с кислородом, кислородсодержащими соединениями, а также сделана оценка уровня остаточных растягивающих напряжений в указанных композитах в зависимости от их состава и термобарических параметров получения.

#### **Методика расчета изменения свободной энергии Гиббса при протекании химических реакций**

Изменение свободной энергии Гиббса при протекании химических реакций рассчитывали в соответствии с методикой, изложенной в [10].

Значение  $\Delta G$  вычисляют по данным о термодинамических величинах исходя из соотношения

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S,$$

где  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  – изменение в результате реакции соответственно энтальпии и энтропии системы при температурах  $T$ .

Значения энтальпии и энтропии участвующих в реакции веществ в стандартном состоянии при атмосферном давлении приведены в [11]. Взятые из учебников по физической химии формулы для расчета энтальпии образования вещества в стандартном состоянии, изменения энтальпии при нагреве вещества от температуры стандартного состояния до текущей, а также энтропии в стандартном состоянии и при текущей температуре приведены в [12].

Изменение свободной энергии Гиббса, вызванное изменением объема твердой фазы при повышении давления от  $p_0$  до  $p$  и температуры от  $T_0$  до  $T$ , рассчитывали по формуле [12]:

$$\Delta G_p = \frac{A}{\rho} [1 + 3\alpha'(T - T_0)] \left[ p - p_0 - \frac{1}{2} \beta (p - p_0)^2 \right],$$

где  $A$  – масса одного моля;  $\rho$  – плотность;  $\alpha'$  – коэффициент теплового расширения;  $\beta$  – объемный коэффициент сжимаемости вещества.

При выполнении закона Менделеева–Клапейрона изменение  $\Delta G$  с повышением давления для одного моля любого газа

$$\Delta G_p = \int_{p_0}^p V(p) dp = RT \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p}{p_0}.$$

Таким образом, процедура вычисления  $\Delta G$  сводится к подсчету разницы между суммарной свободной энергией Гиббса веществ в правой части реакции и аналогичной величиной в левой части. Необходимые справочные данные приведены в [11; 13–16].

### Методика расчета остаточных напряжений в композитах

Поскольку композиты формируются при высоких температуре и давлении, при охлаждении и снятии давления в материале возникают остаточные напряжения, обусловленные различием термоупругих свойств фаз и деформаций усадки. Расчет остаточных напряжений в многофазных материалах основан на предположении о случайном распределении в них структурных элементов, макроизотропности материала, изотропности компонентов, выполнении уравнений равновесия и отсутствии флуктуаций деформации в пределах фазы [17].

Формулы для расчета средних остаточных напряжений в фазах двухфазного материала приведены в [18], для трехфазного материала – в [19], необходимые справочные материалы – в [14; 20; 21].

### Результаты исследований и их обсуждение

При воздействии высокого давления на алмазный порошок распределение напряжения по объему контактирующих частиц зависит от их формы, размера, физико-механических свойств и взаимного расположения, площади контакта, передаваемого частицей усилия сжатия. Вследствие этого при спекании алмазных порошков под действием

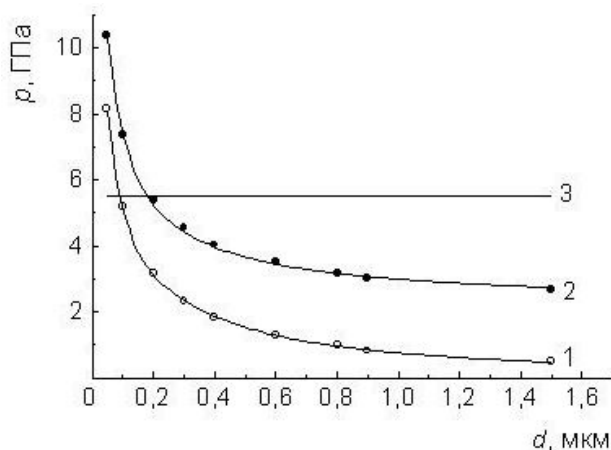


Рис. 1. Зависимости давления Лапласа (1) и среднего давления (2) на поверхности пор алмазных поликристаллов от среднего размера частиц исходного алмазного порошка: 3 – давление фазового равновесия алмаз↔графит; начальное давление 8 ГПа; температура спекания 1550 °С

высокого давления давление во внеконтактной области алмазной частицы может соответствовать области термодинамической стабильности как графита, так и алмаза. Как показано в [22] при воздействии высоких давления и температуры на алмазные порошки размером 0,2 мкм и менее давление в алмазной фазе соответствует области термодинамической стабильности алмаза (рис. 1). При условии сохранения жесткости алмазного каркаса давление в образованной в результате графитизации графитовой фазе соответствует области термодинамической стабильности графита, т. е. реализуется ситуация, когда и алмаз, и графит являются термодинамически стабильными фазами.

В порах алмазного брикета находятся газы, входящие в состав воздуха. На поверхности алмазных частиц находятся кислородсодержащие функциональные группы. При высокой температуре они активно взаимодействуют с алмазом, что приводит к образованию диоксида или монооксида углерода. Результаты расчета констант равновесия реакций в системе углерод – кислород в условиях, характерных для спекания алмазных порошков, показаны на рис. 2.

Поскольку константы равновесия реакций для алмаза значительно больше, чем для графита, в закрытом объеме эти реакции для алмаза протекают в прямом, для графита – в обратном направлении, т. е. алмаз окисляется, а графит выделяется из газообразных продуктов реакции. Энергия активации этих процессов ( $210 \pm 20$  кДж/моль для природного алмаза [23]) ниже энергии активации процесса прямой перестройки решетки алмаза в

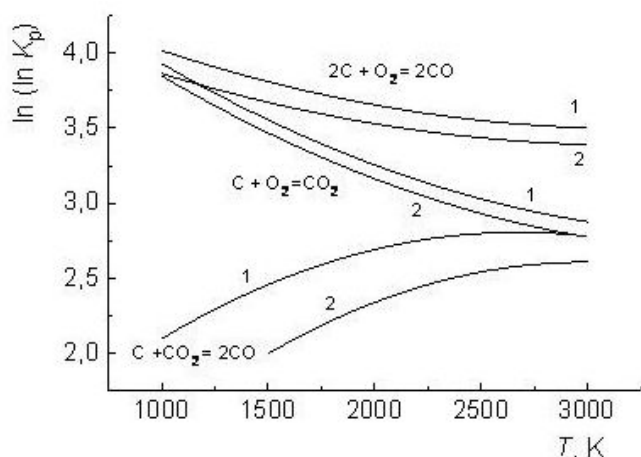


Рис. 2. Зависимости от температуры констант равновесия реакций в системе С – О: 1 – алмаз при давлении 8 ГПа; 2 – графит при нормальном давлении

решетку графита ( $1060 \pm 80$  кДж/моль [24]) и указанные процессы, приводящие к графитизации алмазных частиц при спекании в условиях высокого давления, протекают при более низкой температуре по сравнению с прямой перестройкой алмазной решетки.

Сравнение приоритетов взаимодействия алмаза с кислородом, вольфрамом и кремнием показывает, что и при нормальном, и при высоком давлении в системе  $C_{\text{алм}}\text{-Si-O}$  реакции алмаза с кислородом предпочтительнее его реакции с кремнием, а в системе  $C_{\text{алм}}\text{-W-O}$  термодинамически выгоднее образование карбида вольфрама, чем окисление алмаза (рис. 3). Таким образом, процессы карбидообразования

при взаимодействии алмаза с вольфрамом должны происходить более интенсивно, чем при взаимодействии с кремнием. Это подтверждается экспериментально.

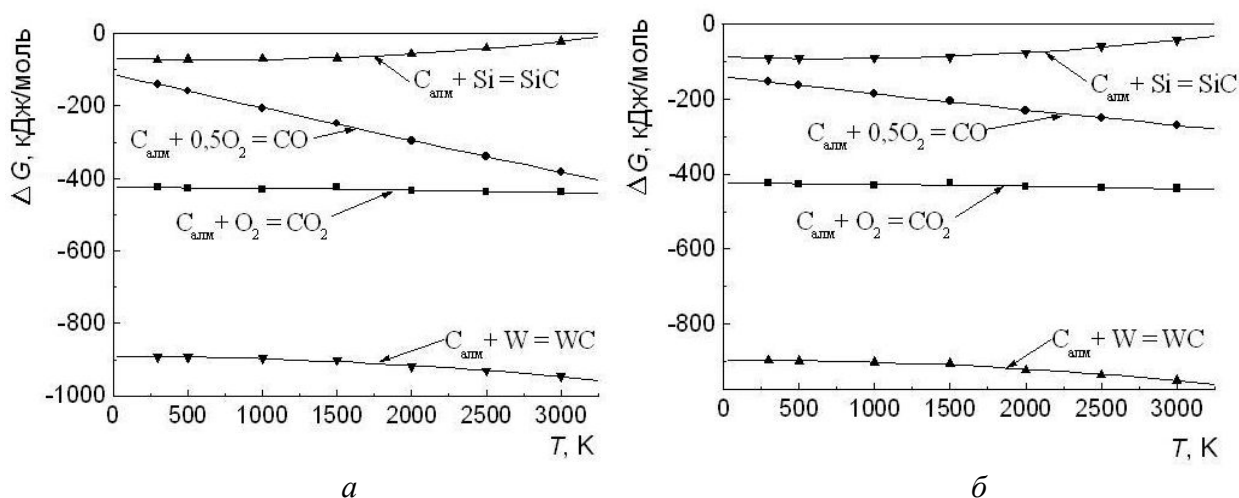


Рис. 3. Изменение свободной энергии Гиббса при протекании реакций алмаза с кислородом, вольфрамом и кремнием при нормальном давлении (а) и 8 ГПа (б) в зависимости от температуры

Как известно, в композитах алмаз – карбид кремния при большом содержании в исходной шихте алмаза по сравнению с кремнием, как правило, присутствует непрореагировавший кремний, тогда как в композитах алмаз – карбид вольфрама при аналогичных соотношениях компонентов в исходной шихте несвязанного вольфрама не наблюдается.

Если не предпринимается специальных мер, в композите на основе алмаза, полученном пропиткой алмазного микропорошка кремнием при высоких давлении и температуре, содержится 1–2 % несвязанного кремния и около 18–19 % (об.) карбида кремния [19]. При этом растягивающие напряжения в алмазе составляют 0,6–1,0 ГПа (рис. 4). В отдельных случаях содержание несвязанного кремния в образцах достигает 5 %. При таком содержании кремния в зависимости от количества карбида кремния напряжения в алмазе составляют 1,9–2,2 ГПа.

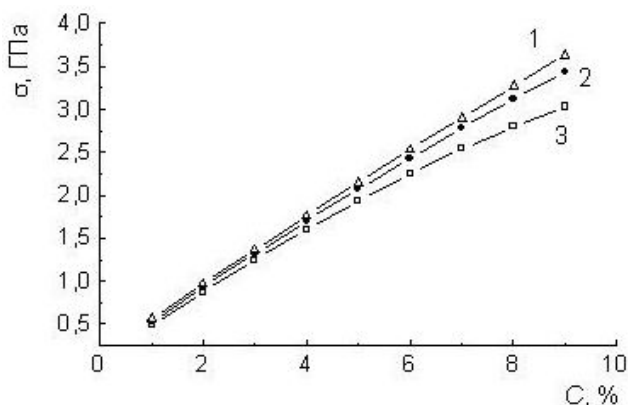


Рис. 4. Зависимости средних остаточных растягивающих напряжений  $\sigma$  в алмазной фазе композита алмаз–SiC–Si от объемного содержания кремния  $C$  при содержании алмаза 80 (1), 85 (2), 90 % (3)

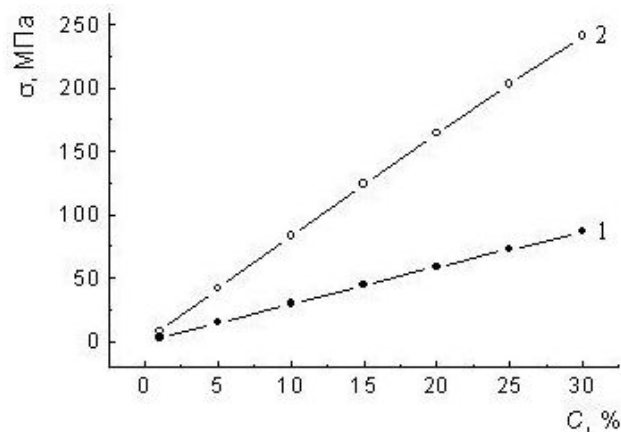


Рис. 5. Зависимости средних остаточных растягивающих напряжений  $\sigma$  в алмазной фазе двухфазных нанокompозитов алмаз–WC (1) и алмаз–SiC (2), спеченных при 8 ГПа и 1700 °С, от объемного содержания неалмазной фазы  $C$

Как показали расчеты, остаточные растягивающие напряжения в алмазном композите с добавкой карбида вольфрама в 2,8 раза ниже напряжений в композите алмаз – карбид кремния (рис. 5). По нашему мнению, это является одной из основных причин повышенной хрупкости нанокompозитов, полученных в системе алмаз–кремний–карбид кремния, по сравнению с нанокompозитом алмаз – карбид вольфрама.

Следует отметить, что среди рассмотренных реакций наибольшее уменьшение свободной энергии Гиббса происходит при взаимодействии вольфрама с углеродом, причем с его метастабильной фазой (рис. 6, а). Это означает, что если создаются условия, при которых алмаз находится в области стабильности графита, непосредственное взаимодействие алмаза с вольфрамом препятствует прямой перестройке его решетки в графитовую. Кремний также прежде всего реагирует с алмазом, если последний находится в термодинамической области стабильности графита, и с графитом, если термобарические параметры соответствуют области стабильности алмаза (рис. 6, б). Однако, как отмечалось, его способность к карбидообразованию намного слабее по сравнению с вольфрамом, хотя повышение давления в системе и улучшает эту способность.

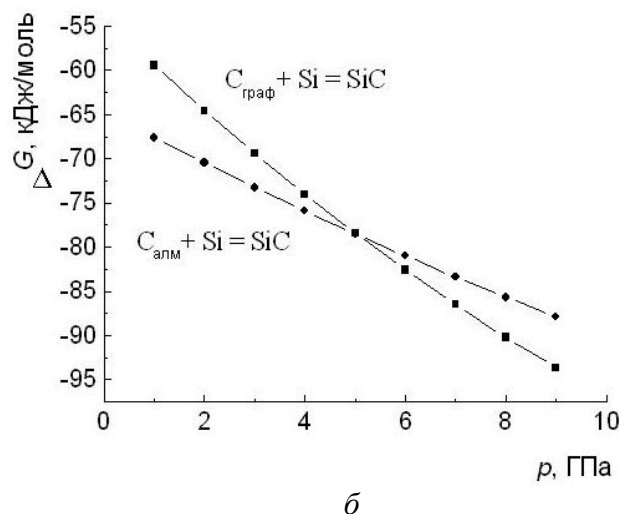
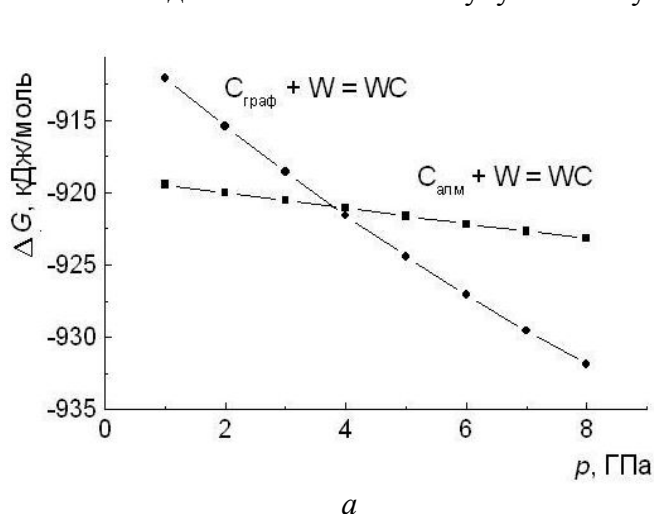


Рис. 6. Зависимости от давления изменения свободной энергии Гиббса реакций вольфрама при температуре 2000 К (а) и кремния при температуре 1700 К (б)

Существуют  $p$ ,  $T$ -области, в которых вольфрам активно взаимодействует с кислородом (рис. 7). Однако расчеты показали, что он не может быть геттером кислорода, так как уменьшение энергии Гиббса при взаимодействии кислорода с алмазом намного превышает  $\Delta G$  его реакции с вольфрамом как при нормальном, так и при высоком давлении. В то же время кремний является геттером кислорода, причем воздействие высокого давления способствует протеканию реакции образования твердофазного диоксида кремния (рис. 7).

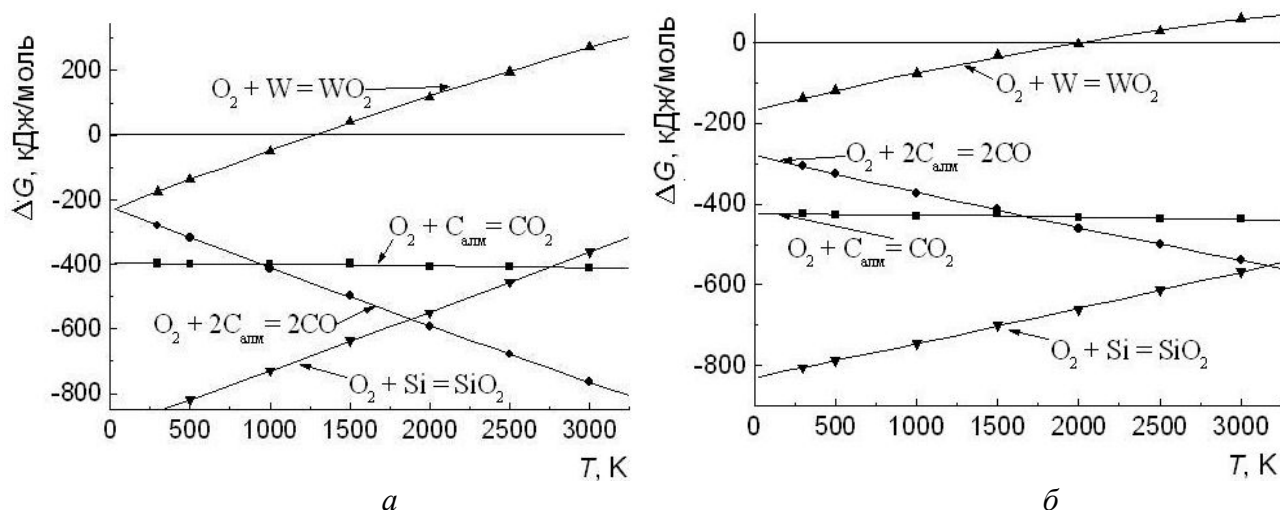


Рис. 7. Изменение свободной энергии Гиббса при протекании реакций кислорода с алмазом, вольфрамом и кремнием при нормальном давлении (а) и 8 ГПа (б) в зависимости от температуры

Результаты расчетов также показали, что в условиях высокого давления свободная энергия Гиббса значительно уменьшается при протекании реакций вольфрама с диоксидом (рис. 8) и монооксидом углерода (рис. 9). В результате этих реакций образуются твердофазные карбид и триоксид вольфрама, т.е. вольфрам связывает газообразные продукты окисления алмаза, тем самым замедляя или останавливая процесс графитизации алмаза через газовую фазу. Так, по данным рентгеновского фазового анализа, в состав композита, полученного спеканием при высоком давлении смеси алмазного нанопорошка УДА с нанопорошком металлического вольфрама, входят карбид вольфрама WC и оксид вольфрама  $WO_3$ , в то время как графита в нем не обнаруживается [25].

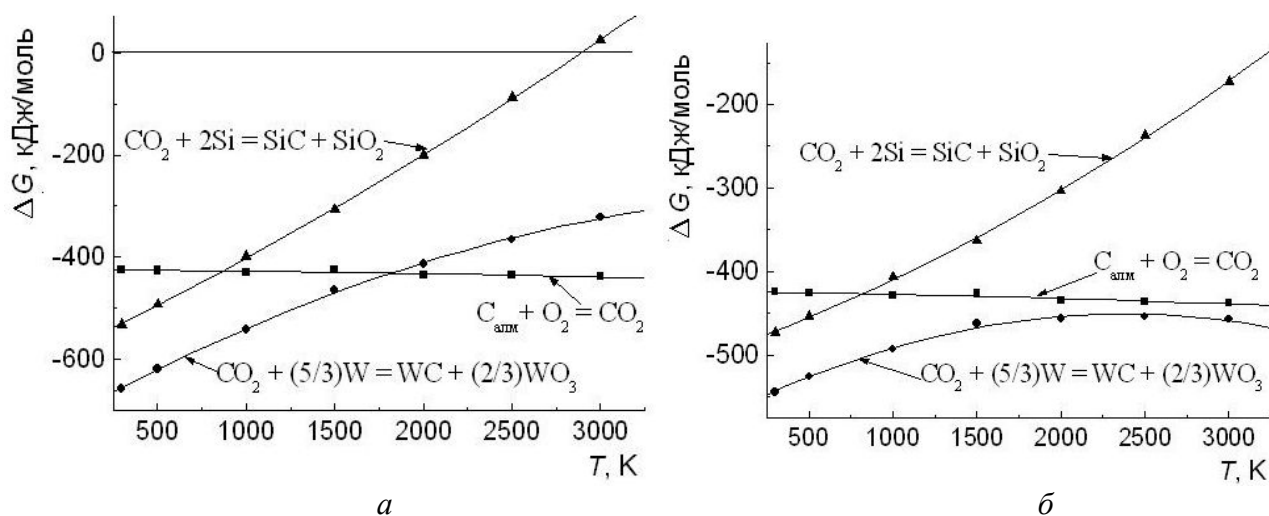


Рис. 8. Изменение свободной энергии Гиббса при протекании реакций диоксида углерода с вольфрамом и кремнием при нормальном давлении (а) и 8 ГПа (б) в зависимости от температуры

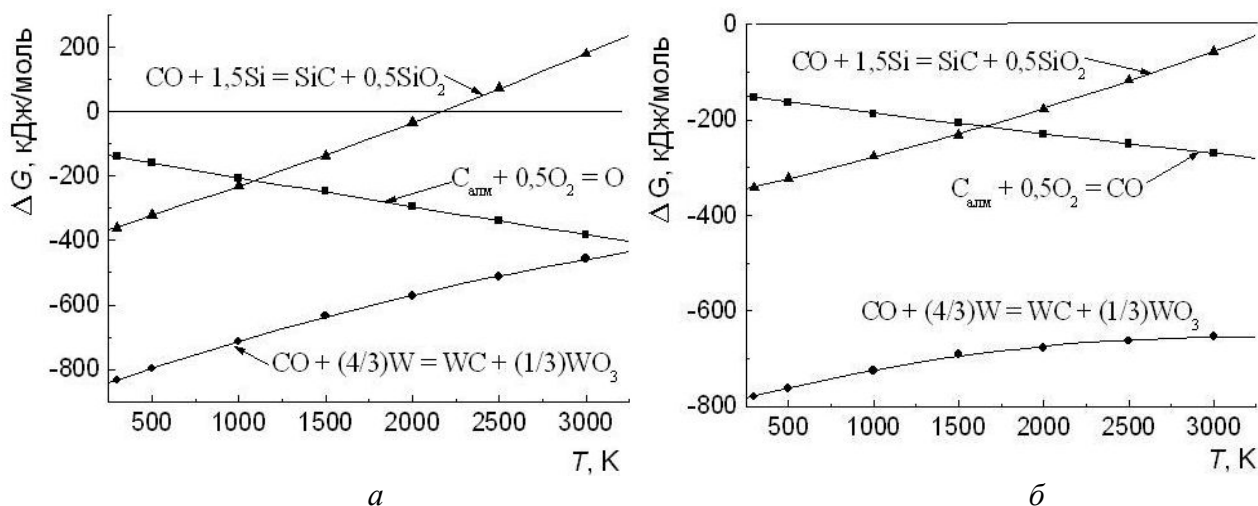


Рис. 9. Изменение свободной энергии Гиббса при протекании реакций монооксида углерода с вольфрамом и кремнием при нормальном давлении (а) и 8 ГПа (б) в зависимости от температуры

Кремний также может связывать продукты окисления алмаза: углекислый газ – при температуре ниже 800 К, монооксид углерода – до температуры 1100 К при нормальном давлении и 1600 К при давлении 8 ГПа (см. рис. 8, 9). Очевидно, что при спекании алмазных порошков с добавкой кремния такого связывания не происходит, поскольку спекание осуществляется, как правило, при температуре выше 1600 К.

### Выводы

1. Карбидообразование при взаимодействии алмаза с вольфрамом происходит интенсивнее, чем при взаимодействии с кремнием, поэтому в композитах алмаз – карбид кремния присутствует непрореагировавший кремний, тогда как в композитах алмаз – карбид вольфрама несвязанного вольфрама не обнаруживается. Присутствие несвязанного кремния приводит к высоким остаточным растягивающим напряжениям в композите алмаз – карбид кремния.

2. Остаточные растягивающие напряжения в алмазном композите с добавкой карбида вольфрама почти в 3 раза ниже напряжений в композите алмаз – карбид кремния, в котором отсутствует несвязанный кремний.

3. При спекании алмазных порошков карбидообразование препятствует прямой перестройке решетки алмаза в графитовую при создании условий, когда часть объема алмазной частицы находится в области термодинамической стабильности графита.

4. В порах сжатого алмазного порошка реакции с кислородом и его оксидами для алмаза протекают в прямом, а для графита – в обратном направлении, т. е. алмаз окисляется, а графит выделяется из газообразных продуктов реакции. Это существенно снижает температуру начала графитизации алмазных частиц при спекании в условиях высокого давления.

5. В условиях, которые создаются при спекании алмазных порошков, вольфрам связывает газообразные продукты окисления алмаза, тем самым замедляя или останавливая процесс графитизации алмаза через газовую фазу.

6. Кремний непосредственно связывает кислород при спекании композита алмаз – карбид кремния; при этом высокое давление способствует протеканию этой реакции.

*Розглянуто взаємодію між компонентами при спіканні в умовах високого тиску алмазних композитів з порошків алмазу і вольфраму. На основі розрахунків зміни вільної енергії Гіббса показано, що процеси карбідотворення при взаємодії алмазу з вольфрамом відбуваються інтенсивніше, ніж при взаємодії з кремнієм. Кремній зв'язує кисень, а вольфрам – газоподібні продукти окислення алмазу, що зупиняє графітизацію алмазу через*

газову фазу. Проведено порівняння залишкових напружень розтягу в композитах алмаз – карбід вольфраму і алмаз – карбід кремнію.

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

*The interaction between components during HP – HT sintering of diamond composites from powders of diamond and tungsten were considered. Based on the calculations of Gibbs free energy change, it was shown that the processes of carbide formation in the interaction of diamond with tungsten occur more rapidly than the interaction with silicon. Silicon binds oxygen, and tungsten binds the gaseous products of the diamond oxidation. This stops the process of the diamond graphitization through the gas phase. Comparison of the residual tensile stresses level in the diamond - tungsten carbide composites and in the diamond - silicon carbide composites was carried out.*

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

### Литература

1. Pope V. J., Horton M. D., Hall H. T. Megadiamond, a new superhard material // Congr. Amer. Assos. Techn. Diamond, Scotdail, Arisona. – 1972. – 1. –P. 390–401.
2. Пат. № 2043350 Франция, МКИ<sup>1</sup> В 24 D 3.00. Comprime de diamante avec procede de fabrication / H. T. Hall. – Оубл. 30.07.75.
3. Европ. пат. № 0116403, МКИ В24 D 3/4, С 09 К 3/14. An abrasive article / C. Phaal, N. J. Ripkin, R. P. Burnand. – Оубл. 22.08.84.
4. Brookes E. J., Harris T. K., and Al-Watban A. The determination of the static flow stress of polycrystalline diamond – SYNDAX3 // Industrial Diamond Rev. – 1997. –N 2. – P. 51–55.
5. Воронін Г. О., Осіпов О. С., Шульженко О. О. Композит на основі алмазу та карбиду кремнію, призначений для оснащення бурового інструменту // Минералог. журн.– 1995. – № 6. – С. 90–95.
6. Пат. № 34174 А Україна, М. кл.<sup>6</sup> С 22С 26/00 Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі алмазу / М. В. Новіков., О. О. Шульженко, В. Г. Гаргін, О. О. Бочечка.-Оубл. 15.02.2001; бюл. № 1.
7. 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. – Оубл. 10.03.11; бюл. № 5.
8. Алмазний полікристалічний композиційний матеріал алмаз – карбід вольфраму для бурового інструменту / О. О. Бочечка, І. А. Свешніков, С. М. Назарчук та ін. // Інструмент. світ. – К.: ІПЦ АЛКОН НАН України, 2011. – № 1-2 (49-50). – С.50–52.
9. Григорьев О. Н., Трефилов В. И., Хорошун Л. П. Остаточные напряжения в двухфазных керамических материалах // Матер. III Всесоюз. симпоз. «Технологические остаточные напряжения». – М.: Изд-во АН СССР, 1988. – С. 129–133.
10. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1964. – 676 с.
11. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: в 4 т./ Под ред. В. П. Глушко. – М.: Наука, 1978–1979. – Т. 1; кн. 2. – 328 с. – Т. 2; кн. 2. –344 с. – Т. 4; кн. 2. – 560 с.
12. Термодинамическая оценка взаимодействия в системе С–W–O при спекании нанокompозита алмаз-карбид вольфрама при высоком давлении / А. А. Бочечка, С. Н. Назарчук, Н. Ф. Гадзыра и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – Вып. 14. – С. 261–265.



13. Физические свойства алмаза. Справочник / Под ред. Н. В. Новикова. – К.: Наук. думка, 1987. – 192 с.
14. Энциклопедия неорганических материалов: в 2 т. / Под ред. И. М. Федорченко. – К.: Глав. ред. УСЭ, 1977. – Т. 1. – 840 с.
15. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
16. Самсонов Г. В., Виноцкий И. М. Тугоплавкие соединения. Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
17. Хорошун Л. П. Методы теории случайных функций в задачах о макроскопических свойствах микронеоднородных сред // Прикладная механика. – 1978. – **14**. – № 2. – С. 3–17.
18. Григорьев О. Н., Трефилов В. И., Хорошун Л. П. Остаточные напряжения в двухфазных керамических материалах // Матер. III Всесоюз. симпоз. «Технологические остаточные напряжения». – М.: Изд-во АН СССР, 1988. – С. 129–133.
19. Бочечка А. А. Остаточные напряжения в композите, полученном пропиткой кремнием алмазного порошка при высоком давлении // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ АЛКОН НАН Украины, 2004. – С. 132 – 135.
20. Метод прогнозирования упругих характеристик алмазных композитов / В. В. Каргузов, К. Е. Ротмистровский, А. В. Степаненко, В. И. Трефилов // Порошковая металлургия. – 2001. – № 11-12. – С. 85–91.
21. Физические величины. Справочник / Под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Меймехова. – Москва: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с.
22. Особенности спекания алмазных порошков различной дисперсности в условиях высокого давления / А. А. Бочечка, Л. А. Романко, В. С. Гаврилова и др. // Сверхтвердые матер. - 2007. - № 1. - С.24-31.
23. Окисление алмаза и графитированной сажи кислородом воздуха / К. С. Успенская, В. А. Урсов, Б. В. Дерягин и др. // Теорет. и эксперимент. химия. – 1969. – Т. 5. – № 1. – С. 133–134.
24. Properties of diamond / Ed. by J. E. Field. – L.: Akad. Press, 1979. – 674 p.
25. Поликристаллический композиционный материал алмаз–карбид вольфрама / С. Н. Назарчук, А. А. Бочечка, В. С. Гаврилова и др. // Сверхтвердые матер. – 2011. – № 1. – С. 3–17.

*Поступила 05.07.2012*