

- металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2010. – Вып. 13. – С.352–357.
8. Новиков Н. В., Герасимович А. В. Исследование деформируемых уплотнений АВД типа наковальни с углублениями // Сверхтвердые матер. – 1983. – № 4. – С. 3–7.
  9. Бакуль В. Н., Герасимович А. В., Ивахненко С. А. Зависимость напряжений сдвига литографского камня и пиррофиллита от давления // Синтетические алмазы. – 1976. – Вып. 2. – С. 25–30.
  10. Герасимович А. В., Кулемза В. В., Крикун В. Н. Исследование материалов деформируемых уплотнений АВД // Сверхтвердые матер. – 1982. – № 4. – С. 9–11.
  11. Wakatsuki M., Ichinose K., Aoki T. Notes on compressible gasket and Bridgman-anvil type high pressure apparatus // Jap. J. of Applied Phys. – 1972. – 11. – N 4. – P. 578–590.
  12. Sigalas I., Clark J. B., Hart S. Shear strength measurements at high temperature and pressures // High Temperature–high pressures. – 1983. – 15. – P. 553–564.
  13. Камарад И. Распределение давления в прокладках аппаратов высокого давления // Приборы для научных исследований. – 1980. – № 6. – С. 161–162.
  14. Виноградов С. А. Критерии подобия для моделирования процесса сжатия тонкого диска между плоскими наковальнями Бриджмена // Сверхтвердые матер. – 2003. – № 2. – С. 18–25.
  15. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике. Для научных работников и инженеров. – М.: Наука, 1974 – 832 с.
  16. Виноградов С. А., Герасимов А. Ю. Применение метода индентирования для определения механических свойств материалов контейнеров АВД // Сверхтвердые и тугоплавкие матер. – К.: ИСМ АН УССР, 1986. – С. 73–76.

Поступила 24.05.11

УДК 621.921.34-492.2:620.22-419

А. А. Бочечка<sup>1</sup>, д-р техн. наук; С. Н. Назарчук<sup>1</sup>; Н. Ф. Гадзыра<sup>2</sup>, д-р техн. наук; В. С. Гаврилова<sup>1</sup>;  
Н. Н. Белявина<sup>3</sup>, канд. физ.-мат. наук

<sup>1</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

<sup>2</sup>Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича НАН Украины, г. Киев

<sup>3</sup>Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В СИСТЕМЕ C–W–O ПРИ СПЕКАНИИ НАНОКОМПОЗИТА АЛМАЗ – КАРБИД ВОЛЬФРАМА ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

*Рассмотрено взаимодействие между компонентами при спекании в условиях высоких давлений алмазного наноконкомпозита из порошков алмаза и вольфрама. Показано, что при спекании алмазных порошков вольфрам связывает газообразные продукты окисления алмаза, что останавливает процесс графитизации алмаза через газовую фазу. Образование карбида вольфрама в изучаемой системе обусловлено термодинамическими свойствами компонент.*

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

#### Введение

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 еще в работах [1, 2]. Основная идея заключалась в снижении хрупкости материалов за счет введения более пластичных по сравнению с алмазом компонент. Физико-химическое взаимодействие между указанными компонентами не исследовалось.

В ИСМ им. В. Н. Бакуля впервые было установлено принципиальную возможность реакционного спекания в условиях высоких давления и температуры алмазного нанопорошка

детонационного синтеза УДА, получаемого из взрывчатых веществ, с добавками наночастиц вольфрама [3]. В результате взаимодействия алмаза с вольфрамом в процессе спекания 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) и трещиностойкость ( $K_{IC}=6,6$  МПа·м<sup>1/2</sup>).

Однако потенциальные возможности улучшения физико-механических свойств нанокompозита алмаз - карбид вольфрама не исчерпаны, нерешенной проблемой остается образование, наряду с карбидом вольфрама, оксидов вольфрама, ухудшающих прочность связей между зернами. Их количество зависит от содержания кислорода в исходной шихте. Кислород в качестве примеси входит в алмазные нанопорошки (физически сорбированные и химически связанные кислородсодержащие соединения на поверхности алмазных наночастиц), а также присутствует в порошках вольфрама, или в их смесях, поскольку вольфрам активно окисляется на воздухе даже при комнатной температуре.

В настоящей работе проведен термодинамический анализ возможных реакций между компонентами исходных смесей для получения композита алмаз – карбид вольфрама между собой и с кислородом, а также кислородсодержащими соединениями.

#### **Методика эксперимента**

Для исследования использовали алмазный нанопорошок детонационного синтеза – ультрадисперсный алмаз (УДА). По данным, полученным методом просвечивающей электронной микроскопии, нанопорошок УДА состоял из хлопьевидных рыхлых образований частиц. Диапазон размеров основной доли частиц составлял 3,0–5,0 нм, встречались также более крупные частицы размерами 15,0–20,0 нм. В свою очередь, частицы состояли из разориентированных фрагментов (субзерен) размером 2,0–3,0 нм.

Оксид вольфрама WO<sub>3</sub> наносили на алмазный нанопорошок способом осаждения из его водного раствора, затем осуществляли восстановление полученной смеси в атмосфере водорода [4].

Следующим этапом эксперимента было формирование из полученных смесей компактов. Их прессование осуществляли в стальной пресс-форме при комнатной температуре.

Непосредственно перед спеканием проводили десорбцию газов путем термообработки компактов в вакууме при температуре 500 °С до давления остаточных газов 10<sup>-3</sup> Па в течение 30 мин. Герметизацию рабочего объема аппарата высокого давления (АВД) осуществляли механически. Спекание проводили в АВД типа «тороид» [5] при начальном давлении 8 ГПа продолжительностью 20 с в широком температурном интервале.

Рентгеновский фазовый анализ исходных смесей и спеченных алмазных композитов проводили по дифрактограммам, полученным на дифрактометре ДРОН-3 (медное фильтрованное излучение) в дискретном режиме [6].

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

Расчет изменения свободной энергии Гиббса при протекании химических реакций проводили в соответствии с методикой, изложенной в [7].

Значение  $\Delta G$  вычисляют по данным о термодинамических величинах, которые приводятся в справочной литературе, и исходя из соотношения

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

где  $\Delta H$  и  $\Delta S$  – изменение энтальпии и энтропии системы в результате реакции.

Значение энтальпии и энтропии, участвующих в реакции веществ в стандартных состояниях при атмосферном давлении, приводятся в справочной литературе [8]. Энтальпия вещества при  $T$  определяется выражением

$$H(T) = \Delta_f H^0(T_0) + H^0(T) - H^0(T_0),$$

где  $T_0$  – температура стандартного состояния;  $\Delta_f H^0(T_0)$  – энтальпия образования вещества в стандартном состоянии;  $H^0(T) - H^0(T_0)$  – изменение энтальпии при нагреве вещества от  $T_0$  до  $T$ .

Эта величина, как известно [7], вычисляется следующим образом:

$$H^0(T) - H^0(T_0) = \int_{T_0}^T C_p(T) dT,$$

где  $C_p(T)$  – теплоемкость вещества при постоянном давлении.

Энтальпия вещества  $S_T$  при температуре  $T$  имеет вид

$$S_T = S_{T_0} + \int_{T_0}^T \frac{C_p(T)}{T} dT,$$

где  $S_{T_0}$  – энтальпия в стандартном состоянии.

Изменение свободной энергии Гиббса, вызванное уменьшением объема твердой фазы из-за действия высокого давления, учтем следующим образом. Как известно [7],

$$(\partial G / \partial p)_T = V.$$

Отсюда изменение свободной энергии вещества при увеличении давления от  $p_0$  до  $p$  запишем в виде

$$\Delta G_p = \int_{p_0}^p V(p) dp. \quad (I)$$

Зависимость молярного объема твердого тела от давления можно определить следующим образом:

$$V(p) = V_0 - \Delta V = V_0 - V_0 \beta (p - p_0), \quad (II)$$

где  $V_0$  – молярный объем при давлении  $p_0$  и температуре  $T$ ,  $\beta$  – объемный коэффициент сжимаемости.

В свою очередь,

$$V_0 = \frac{A}{\rho} [1 + 3\alpha'(T - T_0)], \quad (III)$$

где  $\alpha'$  – коэффициент теплового расширения,  $\rho$  – плотность вещества.

Подставляя выражения для  $V(p)$  из (III) и (II) в (I), получаем

$$\Delta G_0 = \frac{A}{\rho} [1 + 3\alpha'(T - T_0)] \left[ p - p_0 - \frac{1}{2} \beta (p - p_0)^2 \right].$$

При выполнении закона Менделеева-Клапейрона изменение  $\Delta G$  с повышением давления для 1 моля любого газа вычисляется следующим образом

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

Таким образом, процедура вычисления  $\Delta G$  сводится к подсчету разницы между суммарной свободной энергией Гиббса веществ в правой части реакций и аналогичной величиной в левой части. Необходимые справочные данные приведены в [8–12].

### Результаты и обсуждение

В зависимости от режимов обработки в атмосфере водорода смесей порошков алмаза и триоксида вольфрама в состав полученного продукта могут входить алмаз и диоксид вольфрама (рис. 1), алмаз и вольфрам (рис. 2), а также все три упомянутые компоненты (рис. 3).

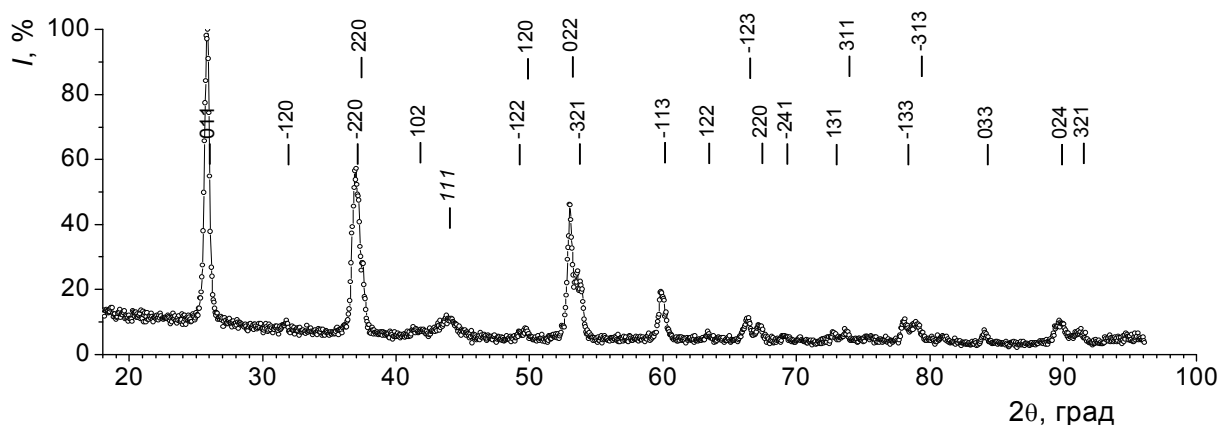


Рис. 1. Дифрактограмма смеси алмазного нанопорошка УДА с добавкой триоксида вольфрама, отожженной в атмосфере водорода при невысокой температуре. Курсивом (111, ...) показаны линии алмаза, прямым (011, ...) – линии оксида вольфрама  $WO_2$

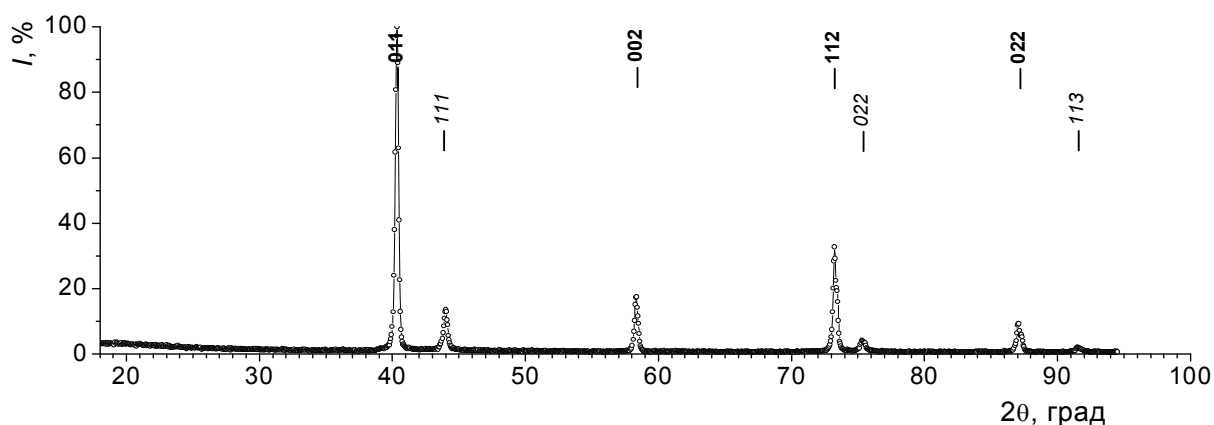


Рис. 2. Дифрактограмма смеси алмазного нанопорошка УДА с добавкой триоксида вольфрама, отожженной в атмосфере водорода при повышенной температуре. Курсивом (111, ...) показаны линии алмаза, жирным шрифтом (011, ...) – линии W

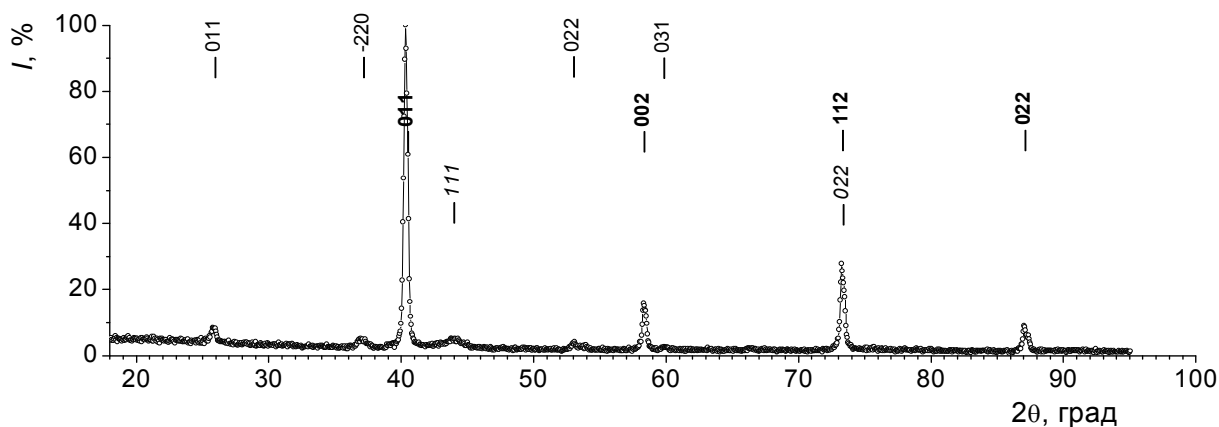


Рис. 3. Дифрактограмма смеси алмазного нанопорошка УДА с добавкой триоксида вольфрама, отожженной в атмосфере водорода при средней температуре. Курсивом (111, ...) показаны линии алмаза, жирным шрифтом (011, ...) – линии W; прямым (011, ...) – линии оксида вольфрама WO<sub>2</sub>

Как отмечалось в [3], в порах спекаемого алмазного поликристалла происходит взаимодействие алмаза с кислородом, приводящее к образованию диоксида углерода:



или монооксида углерода



При этом из-за разницы между термодинамическими характеристиками константы равновесия указанных реакций для алмаза и графита отличаются. В результате, в закрытом объеме эти реакции для алмаза протекают в прямом, а для графита – в обратном направлениях, т. е. алмаз окисляется, а графит выделяется из газообразных продуктов реакции. Энергии активации этих процессов ниже энергии активации процесса прямой перестройки решетки алмаза в решетку графита, и указанные процессы, которые приводят к графитизации алмазных частиц при спекании в условиях высоких давлений, происходят при более низких температурах по сравнению с прямой перестройкой алмазной решетки.

Существуют  $p$ ,  $T$  – области, в которых вольфрам, а также диоксид вольфрама активно взаимодействуют с кислородом (рис. 4):





Однако проведенные расчеты показали, что ни вольфрам, ни, тем более, диоксид вольфрама не могут быть геттерами кислорода, так как уменьшение энергии Гиббса при взаимодействии кислорода с алмазом намного превосходит  $\Delta G$  реакций (3) – (5) (рис. 4, а). Более того, при повышении давления до 8 ГПа и  $T > 1260$  К эти реакции запрещены (рис. 4, б).

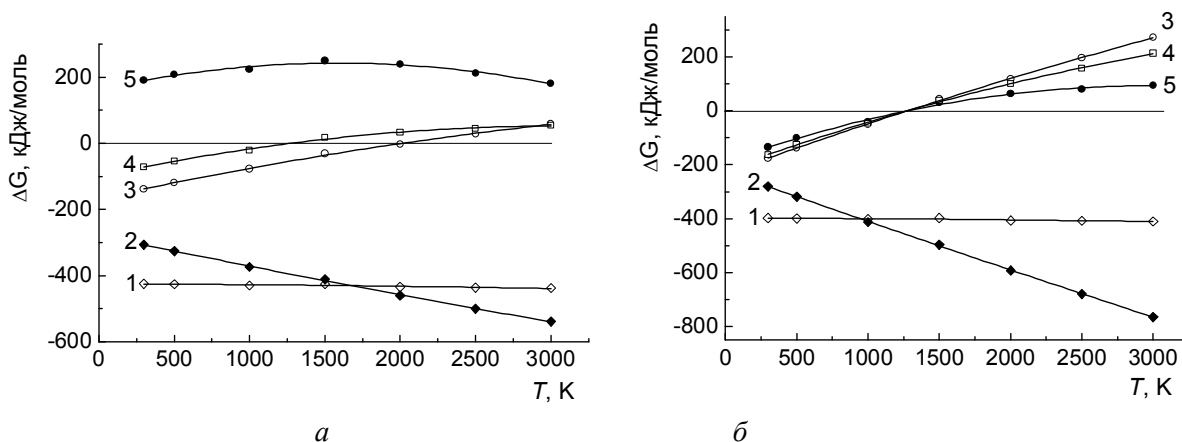
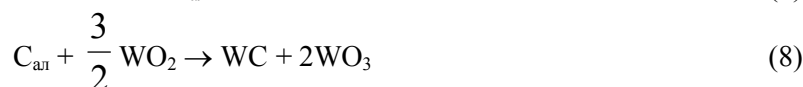


Рис. 4. Изменение свободной энергии Гиббса при протекании реакций (1)–(5) при нормальном давлении (а) и при 8 ГПа (б) в зависимости от температуры: цифры соответствуют номеру реакций в тексте

Если сравнить приоритеты взаимодействия при давлении 8 ГПа алмаза с кислородом и вольфрамом:



то оказывается, что реакции алмаза с вольфрамом и диоксидом вольфрама предпочтительнее его реакций с кислородом (рис. 5). Таким образом, образование карбида вольфрама в изучаемой системе обусловлено фундаментальными термодинамическими свойствами компонент.

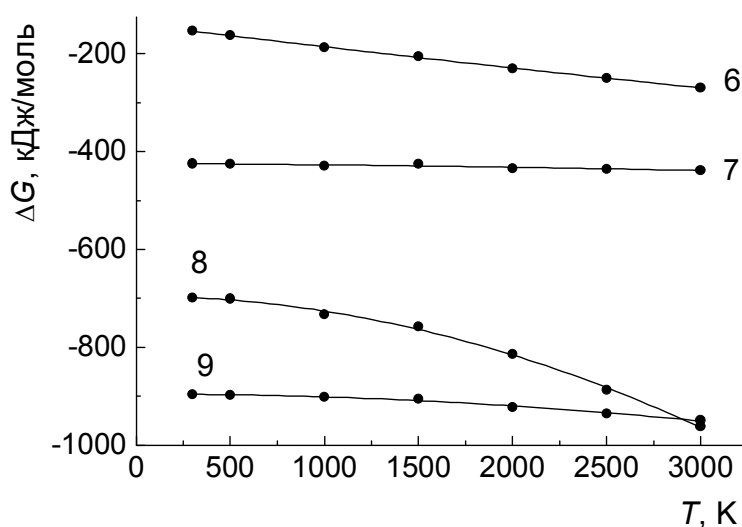


Рис. 5. Изменение свободной энергии Гиббса при протекании реакций (6)–(9) при 8 ГПа (б) в зависимости от температуры: цифры соответствуют номеру реакций в тексте

Проведенные расчеты также показали, что при введении вольфрама в рассматриваемую систему в условиях высоких давлений значительное уменьшение свободной энергии Гиббса  $\Delta G$  (рис. 6) происходит при протекании реакций:

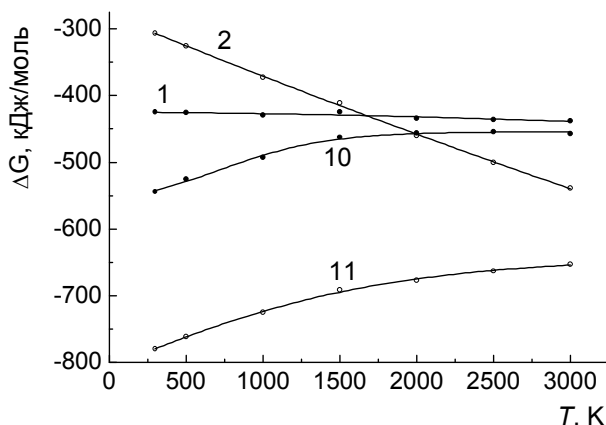
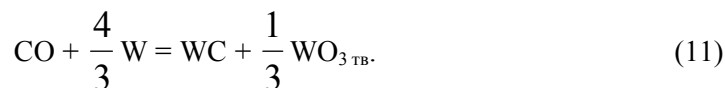


Рис. 6. Изменение свободной энергии Гиббса при протекании реакций алмаза с кислородом и вольфрамом при давлении 8 ГПа в зависимости от температуры: цифры соответствуют номеру реакций в тексте

В результате 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.

О возможности протекания именно таких реакций свидетельствуют результаты изучения фазового состава образцов композита, полученного спеканием при высоком давлении смеси алмазного нанопорошка УДА с нанопорошком металлического вольфрама. Так, по данным рентгеновского фазового анализа (рис. 7), в состав композита входят карбид вольфрама WC и оксид вольфрама  $\text{WO}_3$ . Судя по соотношению интенсивностей линий WC и  $\text{WO}_3$ , карбид вольфрама образуется не только вследствие реакций вольфрама с оксидами углерода, но и при прямом взаимодействии алмаза с вольфрамом.

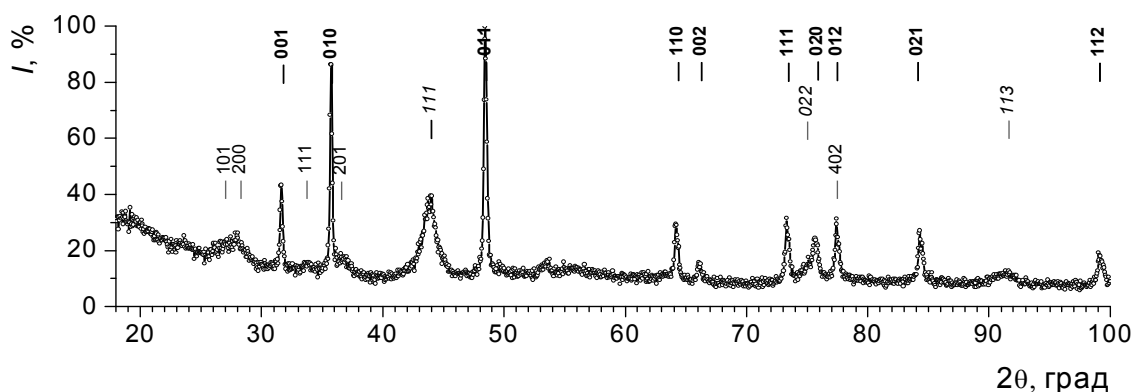


Рис. 7. Дифрактограмма композита, спеченного при температуре 1670 °C из алмазного нанопорошка УДА с добавкой металлического вольфрама. Курсивом (111, ...) показаны линии алмаза, жирным шрифтом (001, ...) – линии WC; прямым (101, ...) – линии оксида вольфрама  $\text{WO}_3$

### Выводы

1. Вольфрам или диоксид вольфрама не могут быть геттерами кислорода при спекании алмазных порошков, так как уменьшение энергии Гиббса  $\Delta G$  при взаимодействии кислорода с алмазом намного превосходит  $\Delta G$  реакций кислорода с указанными веществами.
2. Образование карбида вольфрама в изучаемой системе обусловлено фундаментальными термодинамическими свойствами компонент, вследствие чего реакции алмаза с вольфрамом и диоксидом вольфрама предпочтительнее его реакций с кислородом.
3. 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.

*Розглянуто взаємодію між компонентами при спіканні в умовах високого тиску алмазного нанокompозиту з порошків алмазу і вольфраму. Показано, що при спіканні алмазних порошків вольфрам пов'язує газоподібні продукти окислення алмазу, що зупиняє процес графітизації алмазу через газову фазу. Утворення карбиду вольфраму у досліджуваній системі обумовлено термодинамічними властивостями компонентів.*

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

*The interaction between components during the HP – HT sintering of diamond nanocomposite from mixture of diamond and tungsten powders has been investigated. It was shown that tungsten ties gaseous products of a diamond oxidation during diamond powders sintering. It stops the process of diamond graphitization through gas phase. The tungsten carbide formation in the studied system depends on thermodynamic properties of the components.*

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

### Литература

1. Pope V. J., Horton M. D., Hall H. T. Megadiamond, a new superhard material // Congr. Amer. Assoc. Techn. Diamond, Scottsdale, Arizona. –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 / Н. Т. Hall. – Опубл. 30.07.75.
3. Назарчук С. Н., Бочечка А. А., Гаврилова В. С., Романко Л. А., Белявина Н. Н., Александрова Л. И., Ткач В. Н., Кузьменко Е. Ф., Заболотный С. Д. Поликристаллический композиционный материал алмаз–карбид вольфрама // Сверхтвердые материалы. - 2011. - № 1. - С.3-17.
4. Патент на винахід №93803Україна, 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. – Опубл. 10.03.11. Бюл. № 5.
5. Шульженко А. А., Гаргин В. Г., Шишкин В. А., Бочечка А. А. Поликристаллические материалы на основе алмаза. – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с.
6. Марків В. Я., Белявіна Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тези доповідей другої міжнародної конференції «Конструкційні та функціональні матеріали» КФМ-97, 1997 р., Львів, Україна. – С.260-261.
7. Жуховицкий А. А., Шварцман Л. А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1964. – 676 с.
8. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. В. П. Глушко. – В 4-х т. – М.: Наука, 1978–1979. – Т. 1. Кн. 2. – 328 с. – Т. 2. Кн. 2. –344с. – Т. 4. Кн. 2. –560 с.
9. Физические свойства алмаза. Справочник / Под ред. Н. В. Новикова. – К.: Наукова думка, 1987. – 192 с.
10. Энциклопедия неорганических материалов / Под ред. И. М. Федорченко. – В 2-х т. – К.: Главная редакция УСЭ, 1977. – Т. 1. – 840 с.
11. Третьяков В. И. Основы металловедения и технологии производства спеченных твердых сплавов. – М.: Металлургия, 1976. – 528 с.
12. Самсонов Г. В., Веницкий И. М. Тугоплавкие соединения (справочник). – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.

Поступила 05.07.2011