

7. Deriagin, B. V., Fedoseiev, D. V., Bakul, V. N., Riabov, et al. (1971). *Fiziko-himicheskii sintez almaza iz gaza [Physical-chemical synthesis of diamond from gas]*. Kiev: Tehnika. [in Russian].
8. Nikitin, Yu. I., Poltoratskiy, V. G. (2000). *Issledovaniia v oblasti epitaksialnogo sin-teza almaza [Research in the epitaxial synthesis of diamond]*. Shulzhenko, A. A. (Ed.). *Sintez, spekaniie i svoistva sverhtviordyh materialov – Synthesis, sintering and properties of superhard materials*, 186–196 [in Russian].
9. Novikov, N. V., Nikitin, Yu. I., Poltoratskii, V. G., Gordeiev, S. K. (1995). *Nitevidnyie uglerodnyie kristally [Filamentous carbon crystals]*. *Sverhtviordye materialy – Superhard materials*, 2, 40–46 [in Russian].
10. Novikov, N. V., Nikitin, Yu. I., Poltoratskiy, V. G., et al. (1995). *Tselenapravlennoie polucheniie kompozitsionnyh almaznyh materialov s uglerodnoi sviazkoi i differentsirovannymi svoistvami [Purposeful production of carbon-bonded composite materials with differentiated properties]*. *Sverhtviordye materialy – Superhard materials*, 3, 13–19 [in Russian].

УДК 621.921.34.620.179.4:622.24.004.69

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-245-254

**А. С. Осипов, А. М. Исонкин<sup>1</sup>, А. И. Быков<sup>2</sup>**, кандидаты технических наук;  
**Н. А. Бондаренко**, д-р техн. наук<sup>1</sup>; **Ю. А. Мельнийчук**, канд. техн. наук<sup>1</sup>;  
**И. А. Петруша**, д-р техн. наук<sup>1</sup>; **Д.А. Стратийчук, Е. В. Слипченко<sup>1</sup>, О. И. Запорожец<sup>3</sup>,**  
**Т. И. Смирнова<sup>1</sup>**, кандидаты технических наук

<sup>1</sup>*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, ул. Автозаводская 2, 04074, г. Киев, e-mail: mega-osipov@ukr.net*

<sup>2</sup>*Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, ул. Кржижановского 3, 02142, г. Киев, e-mail: abykov@ipms.kiev.ua*

<sup>3</sup>*Институт металлофизики им. В.Г. Курдюмова НАН Украины, бул. Академика Вернадского 36, 03680, г.Киев, e-mail: zapus@imp.kiev.ua*

## **ВЛИЯНИЕ ТЕРМООБРАБОТКИ НА СОСТАВ И СВОЙСТВА КОМПОЗИТА АЛМАЗ-СаMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ТЕРМОБАРИЧЕСКОГО СПЕКАНИЯ**

В условиях высокого давления 8,0 ГПа и температуры 2100°С были получены образцы композита в системе алмаз-СаMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. В интервале температур 700-1200°С была проведена термообработка образцов композита на воздухе. Установлено, что при температурах отжига более 900°С составляющая компакта СаMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> полностью разлагается и в структуре спеченного материала наблюдаются фазы СаО и MgO. Графитизации фазы алмаза в структуре композита алмаз-СаMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> после отжига на воздухе до температуры 1200°С не обнаружено. Процесс разложения сложного карбоната СаMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в структуре композита при отжиге образцов на воздухе приводит к снижению модуля Юнга от 940 ГПа при 700°С до 740 ГПа при 1200°С. Испытания пластин композита при точении гранита показывают, что их показатель износостойкости остается неизменным в пределах всего исследуемого температурного интервала отжига.

**Ключевые слова:** алмаз, СаMg(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, высокое давление, отжиг, модуль Юнга, точение, износостойкость.

Термостойкость композиционных материалов на основе алмаза, предназначенных для оснащения буровых долот и коронок, является одним из основных эксплуатационных свойств, которые определяет высокую эффективность инструмента. В процессе изготовления бурового инструмента используют высокотемпературные припои для крепления алмазосодержащих

компактов к лопастям долот, при высоких скоростях бурения, которые необходимы для высокой производительности оборудования, в зоне резания породы также возникают высокие температуры. Таким образом, композиты на основе алмаза должны сохранять свои высокие физико-механические характеристики, такие как твердость, износостойкость, прочность не только после высокого теплового воздействия, но и в условиях высокой температуры в процессе резания горной породы. Широко применяемые в буровом инструменте алмазно-твердосплавные пластины (АТП), которые получают методом спекания системы алмаз-WC/Co в условиях высоких давлений 5,5–8,0 ГПа и высоких температур 1450–1750°C, сохраняют свои высокие режущие свойства в процессе их эксплуатации на воздухе до температур не более 650–700°C [1, 2]. Процессы изменения, деградации структуры сверхтвердого режущего слоя АТП при термообработке до 1000°C в вакууме, в инертной среде, на воздухе всесторонне и систематически изучены в работах [3–6]. Термостойкость, как свойство для таких видов материалов на основе алмаза, спекаемых в условиях высоких давлений и высоких температур, определяется максимальной температурой, при которой еще сохраняются высокие значения твердости и износостойкости. Структура образцов после термообработки при такой температуре не должна претерпевать значительных изменений. При анализе результатов исследований термостойкости образцов АТП установлено, что основными процессами деградации структуры алмазосодержащего режущего слоя при нагреве является образование микротрещин на границе зерен алмаза и кобальта вследствие значительной разницы в значениях коэффициента термического расширения ( $1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и  $12,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), окисление кобальта и алмаза при наличии кислорода, а также процесс графитизации алмазных зерен в структуре спеченного компакта. Показано, что термостойкость промышленно выпускаемых АТП не превосходит 700°C [7]. Большие надежды возлагались на разработку композита алмаз-SiC, получаемого методом пропитки алмазных микропорошков жидким кремнием в условиях высоких давлений 5,5–8,0 ГПа и высоких температур 1400–1800°C. Термостойкость такого компакта на основе алмаза равна 1200°C [8]. Однако из-за его низкой прочности и износостойкости по сравнению с АТП не произошло широкого применения данного термостойкого алмазосодержащего материала. В последние годы наблюдается развитие в разработках метода спекания в условиях высоких давлений и температур композита на основе алмаза и карбоната магния. В основу положены результаты исследований под руководством М. Акаиши, в которых показана возможность получения термостойкого композита методом инфильтрации алмазных микропорошков расплавом  $\text{MgCO}_3$  в условиях высокого давления 7,7 ГПа и высоких температур 2000–2300°C [9–11]. Установлено, что твердость такого композита не снижается до температуры 1100°C после термообработки в вакууме при давлении  $1,0\text{--}1,5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ . До температуры отжига 1400°C не наблюдалось процесса графитизации алмазных зерен в структуре композита. И только при температуре отжига 1500°C было зафиксировано наличие графита в образцах композита алмаз- $\text{MgCO}_3$ . В процессе исследований стойкости образцов композита алмаз- $\text{MgCO}_3$  к химическому воздействию было установлено, что при обработке соляной кислотой в течение 15,5 часов компонента  $\text{MgCO}_3$  удаляется на глубину 50 мкм. В работе [12] проведены исследования по получению композита алмаз- $\text{CaCO}_3$  аналогичным методом инфильтрации алмазных микропорошков расплавом  $\text{CaCO}_3$  в условиях высокого давления 8,0 ГПа и высоких температур 2000–2200°C. Показано, что износостойкость такого композита не снижается после отжига при температуре 1200°C в течение 30 мин в вакууме при давлении  $5 \cdot 10^{-3} \text{ Па}$ . В настоящее время термостойкий композиционный материал алмаз- $\text{MgCO}_3$  применяется в оснащении буровых долот режущего типа ведущими компаниями США [13, 14].

В ИСМ НАН Украины ведется комплекс научно-исследовательских работ в направлении создания термостойких композиционных материалов на основе алмаза и карбонатов. В работе [15] представлены результаты испытаний пластин компактов алмаз- $\text{SrCO}_3$  и алмаз- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (доломит) при точении твердого сплава марки ВК15 и гранита. Максимальную износостойкость показали образцы композита алмаз- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , полученные в условиях высокого давления 8,0 ГПа и температуры 2100°C. Показатель износостойкости при точении гранита образцов такого компакта в 1,4 раза превосходит показатель износостойкости образцов стандартных АТП, предназначенных для оснащения буровых долот.

Данные исследования направлены на установление особенностей изменения структуры, показателя износостойкости, модуля Юнга и плотности композиционного материала алмаз- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  после отжига на воздухе до 1200°C с целью определения влияния тепловых воздействий на композит, которые могут возникать в процессе изготовления и эксплуатации бурового инструмента на его основе.

Все образцы композита алмаз- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  были получены методом термобарического спекания на установке высокого давления ДО 043 с использованием аппарата высокого давления (АВД) типа тороид с диаметром лунки 30 мм (рис. 1).



Рис. 1. АВД типа тороид с диаметром лунки 30 мм: а – блок-матрицы с твердосплавной вставкой из ВК6; б – сборка контейнера и тороидальное кольцо до сжатия и спекания; в – сборка контейнера и тороидальное кольцо после термобарического спекания

Калибровку АВД по давлению проводили по известной методике фиксации полиморфных превращений в висмуте и селениде свинца. Температуру в зоне спекания композита устанавливали по результатам измерения термо-э.д.с. с использованием термопары марки ВР 5/20 на основе вольфрама и рения. Давление в процессе спекания фиксировали по калибровочной зависимости величины давления в реакционном объеме спекания от давления в гидросистеме пресса, а температуру спекания определяли по линейной зависимости температуры в зоне спекания композиционного материала от мощности тока нагрева графитового нагревателя. Методика определения давления и температуры спекания описана в статье [16]. На рис. 2 схематически представлена сборка ячейки высокого давления для спекания композита алмаз- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , контейнер АВД и тороидальное кольцо из кальцита.

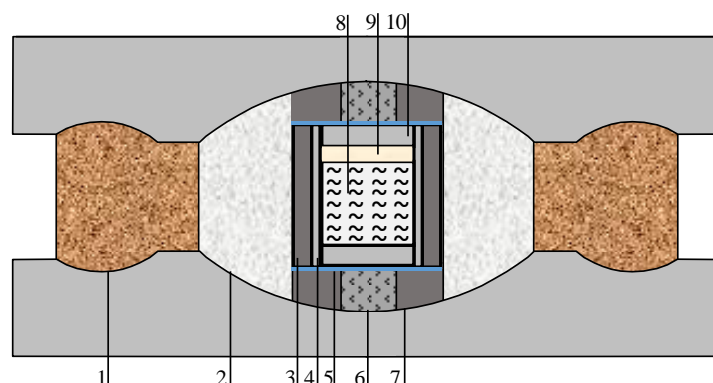


Рис. 2. Схематическое изображение участка пространства АД между двумя твердосплавными тороидальными матрицами: 1 – тороидальное кольцо из прессованного кальцита; 2 – контейнер из блочного кальцита; 3 – втулка на основе хлорида цезия и графита; 4 – графитовый нагреватель; 5 – молибденовый диск; 6 – токоподвод на основе графита и диоксида циркония; 7 – торцевое кольцо на основе хлорида цезия и графита; 8 – алмазный микропорошок; 9 – диск на основе порошка  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  и графита; 10 – графитовый диск

Исходным материалом спекания был алмазный микропорок марки АСМ 40/28 со средним размером зерна  $35 \mu\text{m}$ . Порошок сложного карбоната доломит  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  производства компании «Донецкий завод химических реактивов» располагался сверху на насыпке алмазного микропорошка в ячейке высокого давления. Микрорентгеноспектральный и рентгеноструктурный анализ исходного порошка  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , предназначенного для термобарического спекания композита, свидетельствует о его высокой чистоте с минимальными примесями соединений на основе калия и железа менее 1 мас. %.

Параметры спекания композита были выбраны в соответствии с результатами предыдущих исследований [15] и имели следующие значения: давление  $8,0 \pm 0,3$  ГПа, температура спекания  $2100 \pm 50^\circ\text{C}$ , продолжительность нагрева 3 мин. При термобарическом спекании доломит плавился, пропитывал алмазный микропорошок, после чего в результате осаждения на поверхность алмазных частиц новой алмазной фазы из пересыщенного раствора по отношению к алмазу при данных  $p, T$ -параметрах формировался алмазный каркас с прочной межзеренной связью. На рис. 3 представлены образцы полученного композита алмаз– $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ .

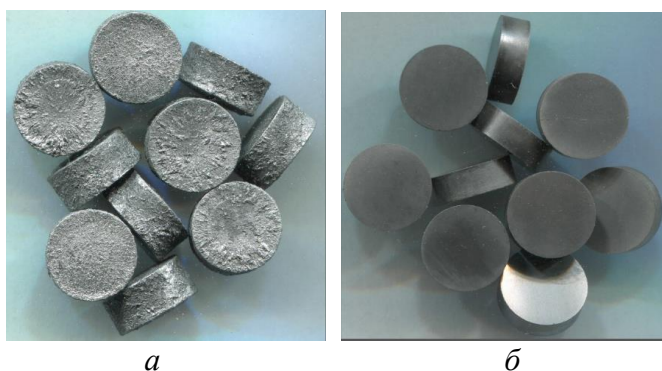


Рис. 3. Образцы композита алмаз– $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  после термобарического спекания (а) и пластины композита после обработки поверхности образцов алмазными кругами и свободным алмазным абразивом

Термообработку образцов полученного композита проводили на воздухе до температуры  $1200^\circ\text{C}$  с использованием лабораторной электропечи СНОЛ 7,2/1300 (TermoLab). Образцы помещали в зону нагрева с определенной температурой, выдерживали на протяжении 3 минут, после чего удаляли их из электропечи и охлаждали до комнатной температуры на графитовых подставках.

Изменение фазового состава образцов после отжига определяли методом рентгенофазового анализа с использованием установки ДРОН-3М в  $\text{CuK}_\alpha$  излучении при идентификации кристаллических фаз по значениям межплоскостных

расстояний  $d(hkl)$  и интенсивностей линий  $I(hkl)$  рентгеновского спектра.

Показатель износостойкости композита до и после отжига на воздухе при определенной температуре определяли по величине линейного размера площадки износа на боковой поверхности пластины после точения керн мелкозернистого серого гранита Коростышевского месторождения 9-й категории буримости. Точение цилиндрического керна гранита проводили при средней скорости резания 80 м/мин. Поперечная подача была равна 1,25 мм/об., глубина резания – 0,1 мм, объем разрушенной породы гранита составлял  $20,5 \pm 2,5$  см<sup>3</sup>, средний путь резания –  $1770 \pm 210$  м.

Модуль Юнга образцов композита определяли методом импульсной ультразвуковой диагностики, которая описана в работе [17]. Плотность определяли методом гидростатического взвешивания в этиловом спирте с абсолютной ошибкой измерения  $\pm 0,01$  г/см<sup>3</sup>.

На рис. 4 показаны образцы композита после отжига на воздухе от 700°C до 1200°C при продолжительности нагрева 3 мин. Все образцы, которые были подвергнуты отжигу при 700°C, визуально ничем не отличаются от образцов до отжига. При увеличении термообработки с 800 до 1200°C на поверхности образцов наблюдается слой серого и белого цвета толщиной до 30 микрон. Для проведения рентгенофазовых исследований этот слой удалялся с поверхности всех отожженных образцов с целью точного определения изменения структуры и состава композита.



Рис. 4. Изображение образцов композита алмаз- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  после отжига на воздухе при температурах 700, 800, 900, 1100 и 1200 °C (слева направо)

Анализ полученных дифрактограмм образцов композита до и после отжига на воздухе до 1200 °C свидетельствует о том, что изменение в составе композита наблюдается при температуре отжига 800 °C (рис. 5).

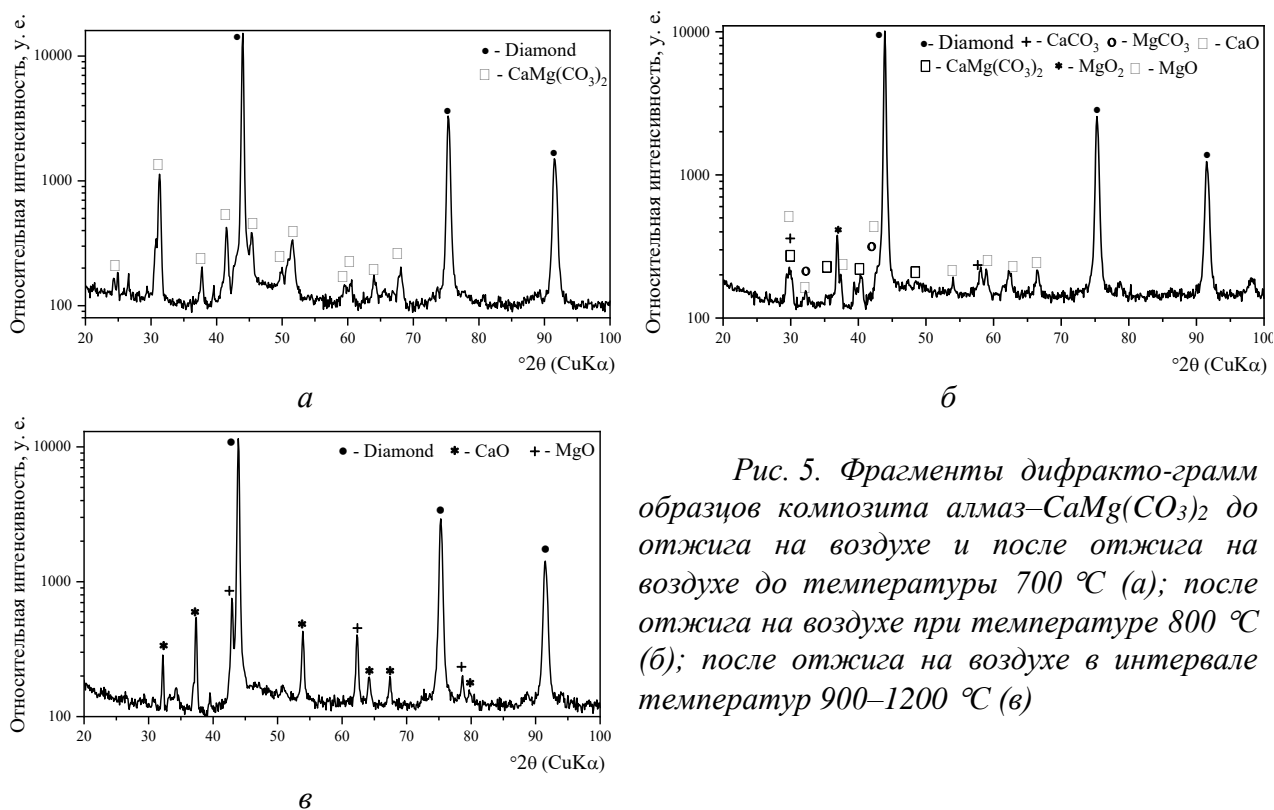


Рис. 5. Фрагменты дифракто-грамм образцов композита алмаз- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  до отжига на воздухе и после отжига на воздухе до температуры 700 °C (а); после отжига на воздухе при температуре 800 °C (б); после отжига на воздухе в интервале температур 900–1200 °C (в)



Фиксируются линии небольшой интенсивности соединений CaO и MgO, что подтверждает результат разложения сложного карбоната  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  в структуре композита при температуре 800°C. Это хорошо согласуется с результатами исследований изменения структуры и состава композита алмаз-MgCO<sub>3</sub> при отжиге в вакууме, где было показано разложение составляющей композита MgCO<sub>3</sub> при температуре отжига 900°C [9]. Образцы композита, которые были подвергнуты отжигу на воздухе при температуре 700°C по составу и структуре практически ничем не отличаются от образцов композита алмаз- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  без термообработки (рис. 5 а). В образцах, которые отжигались при 800°C кроме содержания доломита  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  обнаружены соединения его разложения, а именно CaCO<sub>3</sub>, MgCO<sub>3</sub>, MgO<sub>2</sub>, MgO, CaO (рис. 5 б). Увеличения температуры отжига до 900°C и выше приводит к полному завершению процесса разложения составляющей композита сложного карбоната, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа. Содержания фаз в композите после отжига в интервале температур 900-1200°C можно оценить следующим образом: алмаз – 91,0 об.%, CaO и MgO – 9,0 об.%.  
Следует отметить, при анализе всех полученных дифрактограмм образцов композита алмаз- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  после отжига на воздухе в интервале температур 700–1200°C не обнаружено наличие в его структуре графита, что также согласуется с результатами отсутствия фазы графита в структуре образцов композита алмаз-MgCO<sub>3</sub> после их термообработки при 1300°C в вакууме [9].  
Для проведения испытаний образцов композита при точении керна гранита, методом алмазного абразивного шлифования были изготовлены пластины диаметром 10,0 мм и толщиной 3,2 мм. На рис.6 представлены участки режущих кромок пластин композита после точения гранита. Характер износа режущей кромки всех испытанных образцов равномерный и однородный без наличия сколов, трещин и выкрашивания сверхтвердого материала.



Рис. 6. Микрофотографии участка износа режущей кромки пластин композита алмаз- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ : без отжига на воздухе (а); после отжига на воздухе при температуре 900°C; после отжига на воздухе при температуре 1200°C

В таблице представлены значения плотности, модуля Юнга и износа пластин композита алмаз- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  до и после отжига на воздухе в интервале температур 700–1200°C.

**Свойства композита алмаз- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  в зависимости от температуры отжига на воздухе на протяжении 3 мин**

Свойства	Без отжига	700°C	800°C	900°C	1100°C	1200°C
Плотность, г/см <sup>3</sup>	3,47±0,01	3,47±0,01	3,46±0,02	3,44±0,02	3,43±0,02	3,43±0,02
Модуль Юнга, ГПа	940±30	940±30	850±30	820±30	780±30	740±30
Линейный износ, мм	1,31±0,15	1,28±0,17	1,34±0,12	1,28±0,14	1,25±0,13	1,29±0,15

Процесс разложения сложного карбоната  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  в структуре композита при отжиге образцов на воздухе приводит к снижению модуля Юнга от 940 ГПа при 700°C до 740 ГПа при 1200°C. Показатель износостойкости при точении гранита всех образцов до и после отжига на воздухе до 1200°C остается неизменным. В работе [9] было также показано, что твердость по Кнупу образцов композита алмаз– $\text{MgCO}_3$ , полученного методом пропитки алмазных микропорошков карбонатом магния, остается постоянной и имеет значение 67 ГПа до температуры 1100°C отжига в вакууме на протяжении 30 мин.

Таким образом, в результате исследований влияния отжига на состав и свойства композита алмаз– $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  установлено, что полученный сверхтвердый материал обладает термостойкостью не менее или равной 1200°C. Это предполагает использование разнообразных существующих припоев на основе меди и серебра с температурой плавления, не превышающей 1200°C, для крепления данного сверхтвердого компакта в буровом инструменте с применением метода индукционного нагрева на воздухе. Также определено, что после отжига на воздухе при температурах более 900°C составляющая компакта  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  полностью разлагается, состав спеченного материала изменяется и наряду с основной фазой алмаза в структуре образцов есть оксиды кальция и магния в общем количестве не более 9,0 об.%. Графитизации фазы алмаза в структуре композита алмаз– $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  после отжига на воздухе в интервале температур 700–1200°C не обнаружено.

Работа выполнена в соответствии с научно-исследовательской темой № III-6-17 (0973) ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины: «Исследование закономерностей термобарического спекания термостойких алмазосодержащих композитов с добавками многокомпонентных карбонатов и разработка высокоэффективных буровых инструментов на их основе».

*В умовах високого тиску 8,0 ГПа та температури 2100°C отримано зразки композиту в системі алмаз- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . В інтервалі температур 700-1200°C проведено термічну обробку зразків композиту на повітрі. Встановлено, що при температурах відпалу вище 900°C складова компакту  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  повністю розкладається і в структурі спеченого матеріалу спостерігаються фази  $\text{CaO}$  і  $\text{MgO}$ . Графітизації фази алмазу в структурі композиту алмаз- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  після відпалу на повітрі до температури 1200°C не виявлено. Процес розкладання складного карбонату  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  в структурі композиту при відпалі зразків на повітрі призводить до зниження модуля Юнга від 940 ГПа при 700°C до 740 ГПа при 1200°C. Випробування пластин композиту при точінні граніту показують, що їх показник зносостійкості залишається незмінним в межах усього досліджуваного температурного інтервалу відпалу.*

**Ключові слова:** алмаз,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , високий тиск, відпал, модуль Юнга точіння, зносостійкість

A. S. Osipov, A. M. Isonkin<sup>1</sup>, A. I. Bykov<sup>2</sup>, N. A. Bondarenko, Yu. A. Melniichuk, I. A. Petrusha,  
D. A. Stratiichuk, K. V. Slipchenko<sup>1</sup>, O. I. Zaporozhets<sup>3</sup>, T. I. Smirnova<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute for Superhard Materials of NAS of Ukraine

<sup>2</sup>Institute for Problems in Materials Science of NAS of Ukraine

<sup>3</sup>Institute for Metal Physics of NAS of Ukraine

#### **EFFECT OF THERMAL TREATMENT ON THE CONTENT AND PROPERTIES OF THE DIAMOND- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ COMPOSITE OBTAINED BY THERMOBARIC SINTERING**

*Diamond- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  composite was sintered at the high pressure of 8.0 GPa and high temperature of 2100°C. Samples of the composite were annealed under ambient air in temperature range of 700-1200°C. It has been established that at annealing temperatures of more than 900°C, the  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  component of composite completely decomposes and the  $\text{CaO}$  and  $\text{MgO}$  phases are observed in the structure of the sintered material. The graphitization of the diamond phase in the structure of the diamond- $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  composite after annealing under ambient air up to temperature of 1200°C was not detected. The process of decomposition of complex carbonate of  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  in the composite structure at annealing under ambient air leads to a decrease in the Young's modulus from 940 GPa at 700°C to 740 GPa at 1200°C. Testing of composite plates*

while turning granite shows that their wear resistance index remains unchanged within the entire temperature range of the annealing for this investigation.

**Key words:** diamond,  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , high pressure, annealing, Young's modulus, turning, wear resistance

### Литература

1. Meiss D., Ray G. Fracture toughness and thermal resistance of polycrystalline diamond compacts // Mater. Science and Eng. – 1996. – A 209. – P. 270–276.
2. Jianxin D., Hui Z., Ze W., Aihua L. Friction and behavior of polycrystalline diamond at temperatures up to 700 °C // Int. J. of Refr. Met. and Hard Mat. – 2011. – 29. – P. 631–638.
3. Westraadt J. E., Sigalas I., Neethling J. H. Characterization of thermally degraded polycrystalline diamond // Int. J. of Refr. Met. and Hard Mat. – 2015. – 48. – P. 286–292.
4. Masina B. N., Forbes A., Ndwandwe O. M., et. al. Thermally induced defects in polycrystalline diamond layer on a tungsten carbide substrate // Physica B. – 2005. – 404. – P. 4485–4488.
5. Wang S., Zhang H. T. Study on mechanism of thermal damage on PCD compacts induced by induction heating // Mater. Sci. Tech. – 2005. – 13. – P. 492–495.
6. Bex P. A., Shafto G. R. The influence of temperature and heating time on PCD performance // Ind. Diam. Rev. – 1984. – 44. – P. 128–132.
7. Li J., Yue W., Wang C. Microstructure and thermal damage mechanisms of sintered polycrystalline diamond compact annealing under ambient air and vacuum conditions // Int. J. of Refr. Met. and Hard Mat. – 2016. – 54. – P. 138–147.
8. Воронин Г. А., Осипов А. С., Шульженко А. А. Композит на основе алмаза и карбида кремния для оснащения бурового инструмента // Минералогический журнал. – 1995. – № 6. – С. 90–95.
9. Akaishi M., Yamaoka S. Physical and chemical properties of the heat resistant diamond compacts from diamond–magnesium carbonate system // Mater. Science and Eng. – 1996. – A 209. – P. 54–59.
10. Uega F., Ohashi T., Akaishi M., Yamaoka S. Cutting performance of sintered diamond with  $\text{MgCO}_3$  as a sintering agent // Mater. Science and Eng. – 1996. – A 209. – P. 260–263.
11. Akaishi M., Yamaoka S., Uega F., Ohashi T. Synthesis of polycrystalline diamond compact with magnesium carbonate and its physical properties // Diam. & Rel. Mat. – 1996. – 5. – P. 2–7.
12. Westraadt J.E., Dubrovinskaia N., Neethling J.H., Sigalas I. Thermally stable polycrystalline diamond sintered with calcium carbonate // Diam. & Rel. Mat. – 2007. – 16. – P. 1929–1935.
13. Pat. 2014/0130418 A1 USA, IC E21B 10/567 B24D 18/00 B24D 3/06. Method of making carbonate PCD and sintering carbonate PCD on carbide substrate / Y. Bao, A. Garan, M. D. France, J. D. Belnap. –Publ. 15.05.14.
14. Pat. 2013/0043078 A1 USA, IC B24D 3/06 B23B 51/00 E21B 10/46 B24D 18/00. Polycrystalline diamond compact including a carbonate–catalyzed polycrystalline diamond table and applications therefor / J. Qian, E. McMurray, D. Mukhopadhyay, et al. – Publ. 21.02.13.
15. Износостойкость композитов алмаз–доломит и алмаз–карбонат стронция, полученных в условиях высоких давлений и температур / Н. А. Бондаренко, А. С. Осипов, А. М. Исонкин и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения / Сб. научн. тр. – Вып. 21. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, НАН Украины, 2018. – С. 171–182.



16. Осіпов О. С., Бондаренко М. О., Колабиліна Т. В., Сороченко Т. А. Дослідження кінетики просочення алмазного шару АТП розплавом Со–WC–С за допомогою системи управління пресом АСУС–4 // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения / Сб. научн. тр. – Вып. 15. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, НАН Украины, 2012. – С. 337–342.
17. Osipov A. S., Nauoks S., Zerda T. W., Zaporozhets O.I. Rapid sintering of nano –diamond compacts // *Diam. & Rel. Mat.* – 2009. – 18. – N 9. – P. 1061–1064.

Поступила 16.05.19

### References

1. Meiss, D., Ray, G. (1996). Fracture toughness and thermal resistance of polycrystalline diamond compacts. *Mater. Science and Eng., A* 209, 270–276.
2. Jianxin, D., Hui, Z., Ze, W., Aihua, L. (2011). Friction and behavior of polycrystalline diamond at temperatures up to 700 °C. *Int. J. of Refr. Met. and Hard Mat.*, 29, 631–638.
3. Westraadt, J.E., Sigalas I., Neethling J.H. (2015). Characterization of thermally degraded polycrystalline diamond. *Int. J. of Refr. Met. and Hard Mat.*, 48, 286–292.
4. Masina, B. N., Forbes, A., Ndwandwe, O. M., et. al. (2005). Thermally induced defects in polycrystalline diamond layer on a tungsten carbide substrate. *Physica B*, 404, 4485–4488.
5. Wang, S., Zhang, H.T. (2005). Study on mechanism of thermal damage on PCD compacts induced by induction heating. *Mater. Sci. Tech.*, Vol. 13, 492–495.
6. Bex, P.A., Shafto, G. R. (1984). The influence of temperature and heating time on PCD performance. *Ind. Diam. Rev.*, 44, 128–132.
7. Li, J., Yue, W., Wang, C. (2016). Microstructure and thermal damage mechanisms of sintered polycrystalline diamond compact annealing under ambient air and vacuum conditions. *Int. J. of Refr. Met. and Hard Mat.*, 54, 138–147.
8. Voronin, G. A., Osipov, A. S., Shulzhenko, A. A. (1995). Kompozit na osnove almaza i karbida kremniia dlia osnasheniyy burovogo instrumenta [Composite Based on Diamond and Silicon Carbide for Drilling Instrument]. *Mineralogicheskiiy jurnal – Mineralogical Journal*, 6, 90–95 [in Russian].
9. Akaishi, M., Yamaoka, S. (1996). Physical and chemical properties of the heat resistant diamond compacts from diamond–magnesium carbonate system. *Mater. Science and Eng., A* 209, 54 –59.
10. Uega, F., Ohashi, T., Akaishi, M., Yamaoka, S. (1996). Cutting performance of sintered diamond with MgCO<sub>3</sub> as a sintering agent. *Mater. Science and Eng., A* 209, 260–263.
11. Akaishi, M., Yamaoka, S., Uega, F., Ohashi, T. (1996). Synthesis of polycrystalline diamond compact with magnesium carbonate and its physical properties. *Diam. & Rel. Mat.*, 5, 2–7.
12. Westraadt, J. E., Dubrovinskaia, N., Neethling, J. H., Sigalas, I. (2007). Thermally stable polycrystalline diamond sintered with calcium carbonate. *Diam. & Rel. Mat.*, 16, 1929–1935.
13. Bao, Y., Garan, A., France M. D., Belnap J.D. (2014). Patent of USA 2014/0130418 A1.
14. Qian J., McMurray, E. , Mukhopadhyay D., et al. (2013). Patent of USA 2013/0043078 A1.
15. Bondarenko, N. A., Osipov, A. S., Isonkin A. M. et al. (2018). Iznosostoikost kompozitovalmaz –dolomit ialmaz –karbonat strontsiia, poluchennyh v usloviiax vysokih davleniy i temperatur [Wear resistance of diamond –dolomite and diamond –carbonate strontium produced in high pressure and high temperature conditions]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobratyvaiushchii instrument – tekhnica i tekhnologiiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal –Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Application*, 21, 171–182 [in Russian].

16. Osipov, A. S., Bondarenko, N. A., Kolabylina, T. B., Sorochenko, T. A. (2015). Doslidzhennia kinetiki prosochenniaalmaznogo sharu ATP rozplavom Co –WC –C za dopomogoiu sistemu upravlinnia presom ASUS–4 [Investigation of infiltration kinetics of Co –WC –C melt in PDC diamond layer with help of the press control system ASUS–4]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnica i tekhnologiiia ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal –Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Application*, 15, 337–342 [in Ukrainian].
17. Osipov, A. S., Nauoks, S., Zerda, T. W., Zaporozhets, O.I. (2009). Rapid sintering of nano –diamond compacts. *Diam. & Rel. Mat.*, 18, 9, 1061–1064.

УДК 666.792.3

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-254-260

**K.V. Slipchenko<sup>1</sup>, V.Z. Turkevich<sup>1</sup>, V.M. Bushlya<sup>2</sup>, J.-E. Ståhl<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of NAS of Ukraine, Kyiv 04074, Ukraine, E-mail: kateslipchenko@gmail.com*

<sup>2</sup>*Lund University, Division of Production and Materials Engineering, Lund 22100, Sweden*

### **cBN BASED MATERIALS WITH TiN-AL BINDER PHASE: SINTERING, STRUCTURE, PROPERTIES**

*Cubic boron nitride material was produced via high pressure and high temperature sintering with titanium nitride and aluminum as binder phase. Microstructure, phase composition and physical-mechanical properties of the material were subject of current research. Formation of TiB<sub>2</sub> and AlN was established in samples sintered at temperatures above 1750 °C. The highest values of microhardness were found in samples sintered at the temperature range of 1850 – 2000 °C. Fracture toughness of samples practically does not change during thermobaric sintering.*

**Key words:** *high pressure apparatus, superhard ceramics, cBN, phase composition, structure, titanium*

#### **Introduction**

Cubic boron nitride (cBN) based materials are well known for their resistance to chemical wear and excellent physical and mechanical properties [1]. Sintering of pure cBN is complicated due to its covalent bounding. Therefore, different types of additives or binder phases are used to promote sintering process and improve mechanical properties. The most common type of binder phase are the elements from groups IV–VI of the Periodic table and their refractory compounds [2–6]. Pure aluminum, cobalt, zirconium and nickel also can be used as a binder phase [7, 8]. Reaction between cBN and Al under a relatively low temperatures is provided by the low melting temperature of Al at ambient pressures [9]. The final microstructure and phase composition are the major determination of the properties of the cBN-based materials.

Comparison of theoretical calculations and experimental results in cBN–TiN and cBN–TiC systems (in molar ratios 1:1 and 2:1), conducted by E. Benko confirmed formation of TiB<sub>2</sub> in cBN–TiN system and TiB<sub>2</sub> with TiC<sub>0,8</sub>N<sub>0,2</sub> in cBN–TiC system. It was assumed that reducing the amount of titanium nitride and especially titanium carbide though formation of borides and nitrides in the process of heat treatment ( $p = 3 \cdot 10^{-3}$  Pa,  $T = 1000$  °C,  $T = 1400$  °C,  $\tau = 1$  h) leads to increasing of microhardness [10,11]. It was found that in condition of HPHT sintering of cBN–TiN ( $p = 7,5$  GPa,  $T = 1400 – 2000$  °C), increasing of cBN content from 38 vol.% to 65 vol.% has positive evidence on Young’s modulus and microhardness [12]. An improvement of performance of the cBN–TiN materials