

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.12.057>

УДК 539.89

Д.А. Стратійчук, В.З. Туркевич

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ

E-mail: d_strat@ukr.net

Отримання надтвердих алмазних композитів та визначення їх термостійкості методом диференційного термічного та термогравіметричного аналізу

Представлено академіком НАН України В.З. Туркевичем

В умовах високих р,Т-параметрів (7,7 ГПа та 1950 °С) у результаті рідкофазного спікання в системах $C_{алм}-(Ti_4WC_5)-Si$, $C_{алм}-(Nb-Cr-C)-Si$, $C_{алм}-(Ta-Cr-C)-Si$, $C_{алм}-(V-Cr-C)-Si$ отримано надтверді композиційні матеріали на основі алмазу, визначено їх фазовий склад та деякі фізичні характеристики. У проточному струмені сухого повітря в температурному інтервалі 400–1200 °С методом диференційного термічного та термогравіметричного аналізу досліджено процеси окиснення отриманих алмазовмісних композитів і визначено їх термостійкість. Показано, що всі отримані матеріали починають окиснюватися на повітрі при температурі 850–900 °С, а найбільш інтенсивно процеси термодеструкції відбуваються в температурному інтервалі 950–1100 °С і на перших стадіях мають переважно поверхневий характер. В усіх випадках зафіксовані відповідні екзофекти “горіння” $C_{алм}$ та окиснення подвійних карбідів, які входять до складу досліджувальних матеріалів. Найбільш термостійкими виявилися композити, отримані в системах $C_{алм}-(Ta-Cr-C)-Si$ та $C_{алм}-(Nb_{0,33}Cr_{0,66}C_{0,92})-Si$.

Ключові слова: алмазні композити, термостійкість, диференційний термічний аналіз, полікристал, подвійні карбіди.

Надтверді композиційні матеріали на основі алмазу широко застосовуються в сучасному виробництві, оскільки дають можливість підвищувати працездатність та ефективність промислових ліній, а в деяких сферах, як наприклад каменеобробка, нафто- та газовидобувна галузь, вони є незамінними [1–3]. І це все завдяки унікальним властивостям алмазу, який поєднує високу твердість, зносостійкість та міцність, що робить його рекордсменом серед існуючих матеріалів на Землі [4]. Так, різниця в твердості між $C_{алм}$ та наступним природним мінералом корундом (Al_2O_3) становить більше 80 ГПа, і навіть синтетично отриманий надтвердий cBN, який широко застосовується в машинобудуванні, поступається в твердості алмазу майже вдвічі [5]. Однак не слід забувати, що алмаз — це алотропна модифікація карбону — хімічного елемента, який значною мірою піддається реакції окиснення, яка в да-

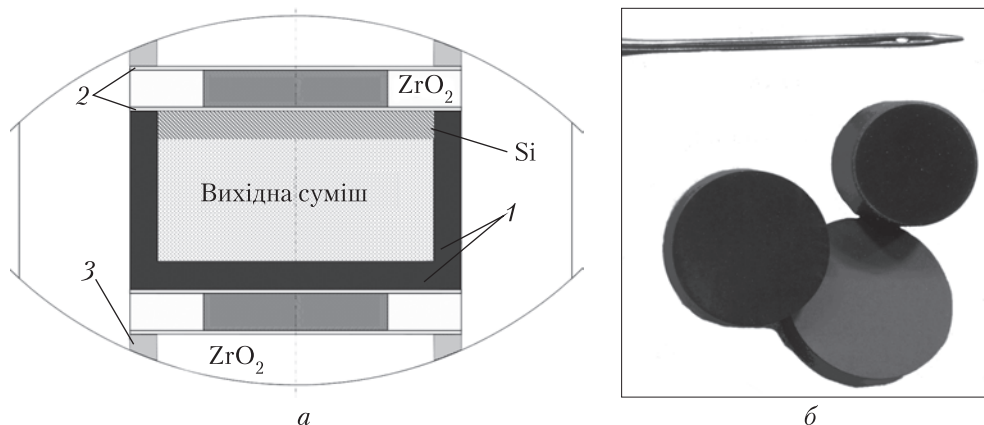
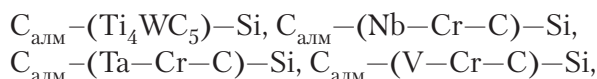


Рис. 1. Комірка високого тиску для отримання надтвердих алмазовмісних композитів (*а*: 1 – графітовий нагрівник у вигляді стакана, 2 – молибденові диски, 3 – сталеві струмопідводи) і загальний вигляд пластин після механічної обробки (*б*)

ному випадку є звичайним горінням за схемою $C_{алм} + O_2 \rightarrow CO + CO_2$ [6]. Відомо, що окиснення природного монокристала алмазу починається на повітрі при температурі ~ 800 °С, а повне його згорання відбувається при температурах >1000 – 1100 °С [7]; синтетичні порошки алмазу завдяки неминуче присутнім домішкам мають значно нижчу термостійкість [8]. Отже, інструменти на основі $C_{алм}$ мають деякі обмеження у використанні, особливо якщо мова йде про високошвидкісну обробку, коли створюється висока температура в області різання [9]. Навіть якщо хімічний знос відсутній (як у випадку каменеобробки), геометрія різальної кромки інструменту під дією високої температури може зазнавати істотних змін, майже до її повної деградації, що автоматично призводить до заміни бурового долота або правлячого ролика, як приклад [10]. Тому отримання надтвердих композиційних матеріалів підвищеної термостійкості та вивчення механізмів термодеструкції є актуальним завданням сьогодення. Серед вже існуючих термостійких композитів слід виокремити матеріали, отримані в системах $C_{алм}$ – кремній, $C_{алм}$ – доломіт, а також $C_{алм}$ – кобальт (за умови його повного хімічного видалення із міжзеренного простору), які мають досить високу термостійкість та широко використовуються для виготовлення правлячого, бурового інструменту, в каменеобробці тощо [11].

У даній роботі описано спосіб отримання алмазовмісних надтвердих композитів у системах



а також наведено результати дослідження методом диференційного термічного та термогравіметричного аналізу (ДТА–ТГ) процесів їх окиснення на повітрі, проаналізовано продукти окиснення та визначено температурні інтервали, в яких їх термічна активність найвища. Для досліджуваних матеріалів система $C_{алм}$ – кремній є базовою, а вибрані високоміцні та тугоплавкі подвійні карбіди 3d-металів використані як добавки з метою додаткового підвищення міцності, тріщиностійкості та термостійкості алмазовмісної кераміки.

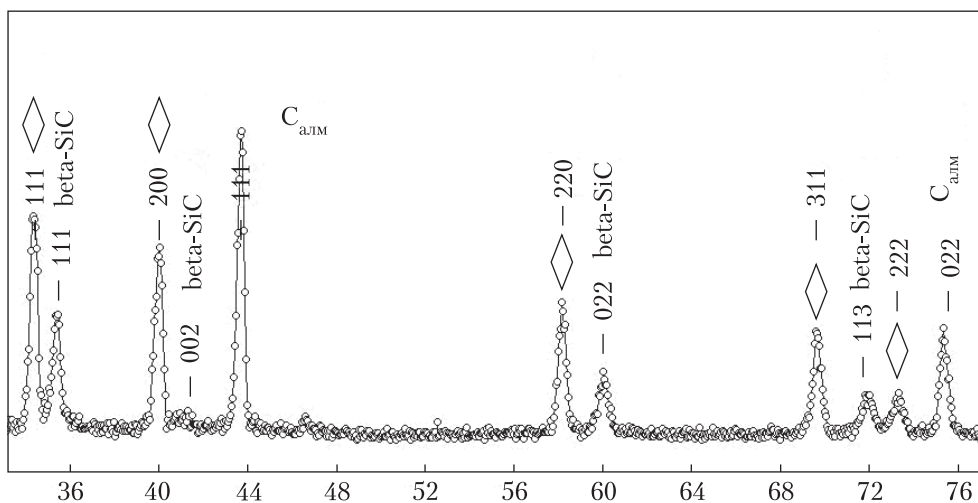


Рис. 2. Дані XRD-аналізу для композита, отриманого в системі $C_{\text{алм}}-(\text{Ta}-\text{Cr}-\text{C})-\text{Si}$.
 ■ — $\text{Ta}_{0,33}\text{Cr}_{0,66}\text{C}_{0,92}$

Отримання надтвердих алмазовмісних композитів. Керамічні матеріали із вищевказаних чотирьох систем були отримані в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля в апараті високого тиску типу “тороїд-30” при оптимальних параметрах спікання: температура 1950 °С, тиск 7,7 ГПа. Як вихідні матеріали були використані мікропорошки алмазу марки АСМ 28/20, подвійних карбідів — Ti_4WC_5 , $\text{Nb}_{0,33}\text{Cr}_{0,66}\text{C}_{0,92}$, $\text{Ta}_{0,33}\text{Cr}_{0,66}\text{C}_{0,92}$, $\text{V}_{0,33}\text{Cr}_{0,66}\text{C}_{0,92}$ (із середнім розміром зерна 1–3 мкм) та порошок кремнію чистотою 99,9 %. На першому етапі шляхом мокрого змішування готували гомогенну шихту $C_{\text{алм}}$ /подвійний карбід, яка містила 92 % (об.) алмазу та 8 % (об.) відповідного подвійного карбиду. Надалі ретельно висушену вихідну шихту розміщували в центральній частині комірки високого тиску в графітовому нагрівнику, а зверху — просочувальний шар із порошку кремнію в кількості, достатній для заповнення пористої пресовки $C_{\text{алм}}$ /подвійний карбід (рис. 1). Після створення необхідного тиску (7,7 ГПа) систему нагрівали до 1950 °С

Таблиця 1. Фазовий склад та деякі фізичні характеристики досліджених алмазовмісних композитів

Вихідна система	Фазовий склад отриманого композита	Густина, г/см ³	Модуль Юнга, ГПа
$C_{\text{алм}}-(\text{Ti}_4\text{WC}_5)-\text{Si}$ $p = 7,7$ ГПа, 1950 °С	$C_{\text{алм}} + \text{Ti}_4\text{WC}_5$ $\beta\text{-SiC}$	3,52	851 ± 10
$C_{\text{алм}}-(\text{Nb}-\text{Cr}-\text{C})-\text{Si}$ $p = 7,7$ ГПа, 1950 °С	$C_{\text{алм}} + \text{Nb}_{0,33}\text{Cr}_{0,66}\text{C}_{0,92}$ $\beta\text{-SiC}$	3,53	835 ± 10
$C_{\text{алм}}-(\text{Ta}-\text{Cr}-\text{C})-\text{Si}$ $p = 7,7$ ГПа, 1950 °С	$C_{\text{алм}} + \text{Ta}_{0,33}\text{Cr}_{0,66}\text{C}_{0,92}$ $\beta\text{-SiC}$	3,57	859 ± 10
$C_{\text{алм}}-(\text{V}-\text{Cr}-\text{C})-\text{Si}$ $p = 7,7$ ГПа, 1950 °С	$C_{\text{алм}} + \text{V}_{0,33}\text{Cr}_{0,66}\text{C}_{0,92}$ $\beta\text{-SiC}$	3,54	792 ± 10

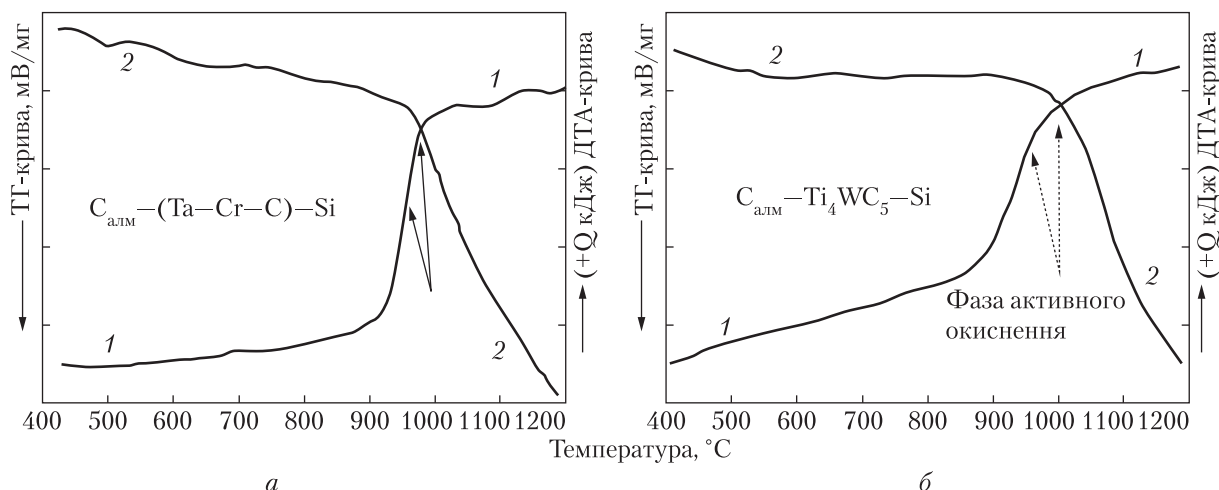


Рис. 3. ДТА- (1) та ТГ-крива (2) для керамічних матеріалів, отриманих у системах $C_{алм}-(Ta-Cr-C)-Si$ (а) та $C_{алм}-(Ti_4WC_5)-Si$ (б)

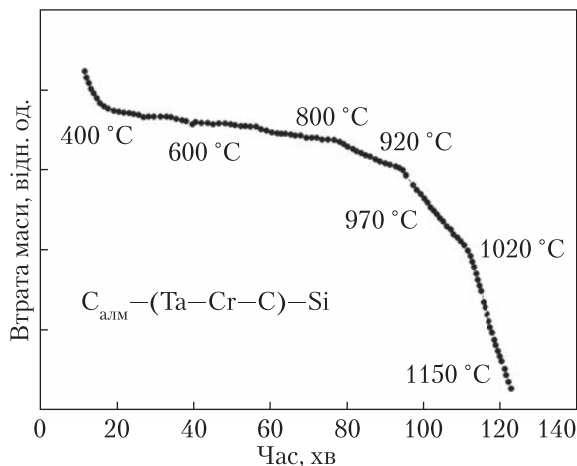


Рис. 4. ТГ-крива втрати маси зразка для композита, отриманого в системі $C_{алм}-(Ta-Cr-C)-Si$

зерна алмазу, які міцно зцементовані термостійкою фазою $\beta-SiC$, а в міжзеренному просторі розташовані дрібнодисперсні включення жароміцних подвійних карбідів. За даними кількісного рентгенофазового аналізу (РФА) об'ємна частка $\beta-SiC$ у структурі становить не менше 20 %. На рис. 2 наведено дані XRD-аналізу для композита, отриманого в системі $C_{алм}-(Ta-Cr-C)-Si$. Інші композити мають аналогічні профілі з відповідною фазою подвійного карбіду.

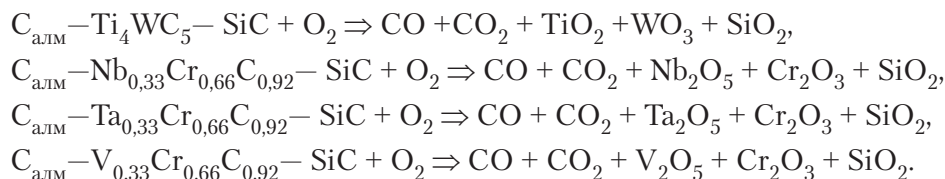
ДТА–ТГ аналіз отриманих композитів. Дослідження методом ДТА–ТГ проведено в температурному інтервалі 400–1200 °С за допомогою дериватографа системи Паулік–Паулік–Ердей Q-1500Д (Венгрія), який підключено до ПК. Як реперний матеріал використано Al_2O_3 , який було відпалено при 1000 °С. Контроль за температурою здійснено за допомогою платино-родієвої термопари. Досліджені зразки (подрібнені механічним

з витримкою при цій температурі 60 с. Таким чином у результаті просочення рідким кремнієм шихти $C_{алм}$ /подвійний карбід із подальшою хімічною взаємодією компонентів в умовах високих p, T -параметрів були отримані високоміцні алмазовмісні композити, які й було досліджено методом ДТА–ТГ, а також визначено їх деякі фізичні характеристики.

В табл. 1 наведено фазовий склад (за даними XRD-аналізу) та деякі фізичні характеристики отриманих матеріалів. Як видно із таблиці в результаті хімічної реакції між $C_{алм}$ та рідким кремнієм утворюється нова фаза – $\beta-SiC$, тоді як між подвійними карбідами та Si або $C_{алм}$ взаємодії не зафіксовано. Таким чином, отримані композити являють собою

шляхом пластини до розміру блоків 1–3 мм) мали масу від 1,5 до 2 г і розміщувалися безпосередньо в термопарній зоні в ампулах із пірексу. Вимірювання виконані в квазістаціонарному режимі в струмені (50 мл/хв) чистого підготовленого повітря при швидкості нагрівання системи 15 град/хв.

Згідно з результатами досліджень, ДТА–ТГ-криві всіх матеріалів мають ідентичні профілі та відрізняються між собою лише за температурним інтервалом активної фази окиснення. На рис. 3 як приклад наведено дані ДТА–ТГ для кераміки, отриманої із системи $C_{алм}-(Ta-Cr-C)-Si$ та $C_{алм}-Ti_4WC_5-Si$. Важливо зазначити, що, оскільки досліджені нами матеріали на 75–80 % складаються із алмазної фази, процеси втрати маси та екзотермічні ефекти процесу загалом визначаються реакцією “горіння” $C_{алм}$ в атмосфері кисню повітря. Так, утворення нелетких оксидів d -елементів та SiO_2 фактично неможливо помітити саме через значно масштабніші ефекти реакції $C_{алм} + O_2 \Rightarrow CO + CO_2$. Загалом перебіг процесів окиснення всіх керамік можна описати такими хімічними рівняннями:



Дослідженням після термічної обробки керамічних продуктів методом РФА підтверджено утворення вищенаведених оксидних фаз у кількості не більше 10–15 % (мас.), оскільки за час проведення ДТА–ТГ окисненню піддався лише приповерхневий шар 150–200 мкм. Слід зазначити, що згідно з даними ДТА–ТГ (див. рис. 3) при температурах вище 1000 °С відбувається спад ефекту падіння маси та зниження екзотермічних процесів у системі: насамперед це пов'язано із накопиченням нелетких оксидів на поверхні зразків, які поступово закривають доступ кисню до алмазних зерен, блокуючи тим самим процеси окиснення $C_{алм}$. Для запису подальшої термічної деструкції матеріалу необхідно або хімічним шляхом видалити накопичені окисли, або подрібнити його для утворення нових свіжих сколів. На рис. 4 наведені дані ТГ аналізу для зразків системи $C_{алм}-(Ta-Cr-C)-Si$, які були записані при різних температурах протягом 120 хв. При 970 °С зразок було вилучено, оброблено гарячим лугом КОН (60 %) і повторно продовжено нагрівання з підвищенням температури від 970 до 1200 °С, у результаті показано ефект подальшого падіння маси, що спричинено “горінням” $C_{алм}$. Аналогічні експерименти проведені для інших систем і виявлено типову картину, тому в роботі розглядаються тільки результати найбільш термостійкого матеріалу. У табл. 2 наведено дані щодо термостійкості отриманих композитів та температури початку їх

Таблиця 2. Термостійкість алмазовмісних композитів та температура початку їх активного окиснення на повітрі

Фазовий склад композита	Термостійкість, °С	Початок активного окиснення, T °С
$C_{алм} + Ti_4WC_5$, β -SiC	990	870–890
$C_{алм} + Nb_{0,33}Cr_{0,66}C_{0,92}$, β -SiC	1050	910–930
$C_{алм} + Ta_{0,33}Cr_{0,66}C_{0,92}$, β -SiC	1150	920–940
$C_{алм} + V_{0,33}Cr_{0,66}C_{0,92}$, β -SiC	970	850–870

активного окиснення. Згідно з даними таблиці, активне окиснення досліджених матеріалів розпочинається при температурі близько 900 °С, а термостійкість зростає в ряду від ванадієвмісного матеріалу до кераміки із подвійним карбідом танталу-хрому. Дещо знижена термостійкість ванадіє- та титановмісної кераміки пов'язана із більш високою окиснювальною здатністю TiC і VC, тоді як тантало- та ніобієвмісні сполуки, як відомо, мають вищу вогнетривкість.

Таким чином, аналізуючи одержані дані, можна зробити такі висновки: для всіх систем $C_{алм}$ – подвійний карбід – Si, отриманих у результаті високотемпературного спікання в умовах високого тиску, характерне хімічне зв'язування рідкого кремнію алмазним вуглецем з утворенням фази β -SiC, яка міцно цементує алмазні зерна з формуванням надтвердого міцного композита, тоді як тугоплавкі подвійні карбіди рівномірно розташовані в міжзеренному просторі в незмінному фазовому складі. За даними ДТА–ТГ, отримані керамічні матеріали піддаються окисненню на повітрі з утворенням відповідних окислів, а характер ДТА–ТГ-кривих є однотипним і насамперед визначається “горінням” $C_{алм}$ як фази, яка є основою даної кераміки. Із досліджених матеріалів композити, отримані в системі $C_{алм}$ – (Ta–Cr–C)–Si, є найбільш термостійкими, що можна пояснити жароміцністю танталовмісної сполуки.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Scott D.E. The history and impact of synthetic diamond cutters and diamond enhanced inserts on the oil gas industry. *Ind. Diamond Rev.* 2006. № 1. P. 48–55.
2. Clarc I.E., Bex P.A. The use of PCD for petroleum and mining drilling. *Ind. Diamond Rev.* 1999. № 1. P. 43–49.
3. Philbin P., Gordon S. Characterization of the wear behaviour of polycrystalline diamond (PCD) tools when machining wood-based composites. *J. Mater. Process. Technol.* 2005. **162–163**. P. 665–672. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.085>
4. Инструменты из сверхтвердых материалов: Н.В. Новиков (ред.), Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2001. 528 с.
5. Saketi S., Sveen S., Gunnarsson S., M'Saoubi R., Olsson M. Wear of a high cBN content PCBN cutting tool during hard milling of powder metallurgy cold work tool steels. *Wear.* 2015. **332–333**. P. 752–761. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.073>
6. 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.
7. Joshi A., Nimmagadda R., Herrington J. Oxidation kinetics of diamond, graphite, and chemical vapor deposited diamond films by thermal gravimetry. *J. Vac. Sci. Technol. A.* 1990. **8**, 2137. <https://doi.org/10.1116/1.577028>
8. Crumpton D.M., Laitinen R.A., Smieja J., Cleary D.A. Thermal analysis of carbon allotropes. *J. Chem. Educ.* 1996. **73**, № 7. P. 590–591.
9. Method of making carbonate PCD and sintering carbonate PCD on carbide substrate: Pat. 2014/0130418 A1 USA, IC E21B 10/567 B24D 18/00 B24D 3/06. Publ. 15.05.2014.
10. Masina B.N., Forbes A., Ndwandwe O.M., Hearne G., Mwakikunga B.W., Katumba G. Thermally induced defects in polycrystalline diamond layer on a tungsten carbide substrate. *Physica B.* 2009. **404**. P. 4485–4488. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.09.036>
11. Polycrystalline diamond compact including a carbonate-catalyzed polycrystalline diamond table and applications therefor: Pat. 2013/0043078 A1 USA, IC B24D 3/06 B23B 51/00 E21B 10/46 B24D 18/00. Publ. 21.02.2013.

Надійшло до редакції 30.07.2019

REFERENCES

1. Scott, D. E. (2006). The history and impact of synthetic diamond cutters and diamond enhanced inserts on the oil gas industry. *Ind. Diamond Rev.*, No. 1, pp. 48-55.
2. Clarc, I. E. & Bex, P. A. (1999). The use of PCD for petroleum and mining drilling. *Ind. Diamond Rev.*, No. 1, pp.43-49.
3. Philbin, P. & Gordon, S. (2005). Characterization of the wear behaviour of polycrystalline diamond (PCD) tools when machining wood-based composites. *J. Mater. Process. Technol.*, 162-163, pp. 665-672. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.085>
4. Novikov, N. V. (Ed.). (2001). Superhard tools. Kyiv: V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of the NAS of Ukraine (in Russian).
5. Saketi, S., Sveen, S., Gunnarsson, S., M'Saoubi, R. & Olsson, M. (2015). Wear of a high cBN content PCBN cutting tool during hard milling of powder metallurgy cold work tool steels. *Wear*, 332-333, pp. 752-761. <https://doi.org/10.1016/j.wear.2015.01.073>
6. Wang, S. & Zhang, H. T. (2005). Study on mechanism of thermal damage on PCD compacts induced by induction heating. *Mater. Sci. Tech.*, 13, pp. 492-495.
7. Joshi, A., Nimmagadda, R. & Herrington, J. (1990). Oxidation kinetics of diamond, graphite, and chemical vapor deposited diamond films by thermal gravimetry. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 8, 2137. <https://doi.org/10.1116/1.577028>
8. Crumpton, D. M., Laitinen, R. A., Smieja, J. & Cleary, D. A. (1996). Thermal analysis of carbon allotropes. *J. Chem. Educ.*, 73, No. 7, pp. 590-591.
9. 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, Bao, Y., Garan, A., France, M. D. & Belnap, J. D. Publ. 15.05.2014.
10. Masina, B. N., Forbes, A., Ndwandwe, O. M., Hearne, G., Mwakikunga, B. W. & Katumba, G. (2005). Thermally induced defects in polycrystalline diamond layer on a tungsten carbide substrate. *Physica B*, 404, pp. 4485-4488. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2009.09.036>
11. 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, Qian, J., McMurray, E., Mukhopadhyay, D., Wiggins, J. K., Vail, M. & Bertagnolli, K. E. Publ. 21.02.2013.

Received 30.07.2019

Д.А. Стратийчук, В.З. Туркевич

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, Киев
E-mail: d_strat@ukr.net

ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХТВЁРДЫХ АЛМАЗНЫХ КОМПОЗИТОВ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ ТЕРМОСТОЙКОСТИ МЕТОДОМ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОГО ТЕРМИЧЕСКОГО И ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В условиях высоких p, T -параметров (7,7 ГПа и 1950 °С) в результате жидкофазного спекания в системах $C_{алм}-(Ti_4WC_5)-Si$, $C_{алм}-(Nb-Cr-C)-Si$, $C_{алм}-(Ta-Cr-C)-Si$, $C_{алм}-(V-Cr-C)-Si$ получены сверхтвёрдые композиционные материалы на основе алмаза, изучен их фазовый состав и некоторые физические характеристики. В проточной струе сухого воздуха в температурном интервале 400–1200 °С методом дифференциального термического и термогравиметрического анализа изучены процессы окисления полученных алмазосодержащих композитов и определена их термостойкость. Показано, что все полученные материалы начинают окисляться на воздухе при температуре 850–900 °С, а наиболее интенсивно процессы термодеструкции протекают в температурном интервале 950–1100 °С и на первых стадиях носят преимущественно поверхностный характер. Во всех случаях зафиксированы соответствующие экзоэффекты “горения” $C_{алм}$ и окисления двойных карбидов, которые входят в состав изученных материалов. Наиболее термостойкими являются композиты, полученные в системах $C_{алм}-(Ta-Cr-C)-Si$ и $C_{алм}-(Nb_{0,33}Cr_{0,66}C_{0,92})-Si$.

Ключевые слова: алмазные композиты, термостойкость, дифференциальный термический анализ, поликристалл, двойные карбиды.

D.A. Stratiichuk, V.Z. Turkevich

V.M. Bakul Institute for Superhard Materials of the NAS of Ukraine, Kyiv

E-mail: d_strat@ukr.net

OBTAINING SUPERHARD DIAMOND COMPOSITES
AND STUDYING THEIR HEAT RESISTANCE
BY MEANS OF THE DTA-TG ANALYSIS

Under conditions of high p , T -parameters (7.7 GPa and 1950 °C) as a result of the liquid-phase sintering in systems: $C_{\text{diam}}-(Ti_4WC_5)-Si$, $C_{\text{diam}}-(Nb-Cr-C)-Si$, $C_{\text{diam}}-(Ta-Cr-C)-Si$, $C_{\text{diam}}-(V-Cr-C)-Si$, diamond-based superhard composite materials have been produced, and their phase composition and certain physical characteristics have been studied. In a circulating current of dry air in the temperature range 400–1200 °C, the oxidation processes of the produced diamond-containing composites have been studied, and their heat resistance has been determined using the DTA-TG analysis. It has been shown that all produced materials start to be oxidized with atmospheric oxygen at temperatures of 850–900 °C, while the most intense thermal destruction processes take place in the temperature interval of 950–1100 °C and are predominantly superficial in the early stages. In all cases, the relevant exoeffects of C_{diam} “combustion” and oxidation of binary carbides that are component parts of the materials studied have been recorded. The most heat-resistant composites are those produced in the systems $C_{\text{diam}}-(Ta-Cr-C)-Si$ and $C_{\text{diam}}-(Nb_{0.33}Cr_{0.66}C_{0.92})-Si$.

Keywords: *diamond composites, heat resistance, DTA, polycrystalline, binary carbides.*