УДК 621.921.34-492.2:539.89 :621.762.5

В. О. Вєніков*, О. О. Бочечка, О. І. Чернієнко, О. С. Осіпов, В. В. Білорусець, А. О. Лямцева, Ю. О. Мельнійчук**

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

**vladislav.venikovv@gmail.com*

***bochechka@ism.kiev.ua*

Вплив модифікації зерен алмазного порошку титановим покриттям на формування з нього полікристалічного композита за високого тиску і високої температури

Порошок алмазу синтезовано в системі Mg–Zn–C за тиску 8 ГПа та температури 1800 °С. Після хімічного очищення продукту синтезу на поверхню зерен отриманого алмазного порошку нанесено титан методом хімічного осадження з газової фази. Досліджено вплив покриття на кінетику ущільнення та структуру спеченого алмазного полікристалічного композита. Показано, що спікання за високого тиску алмазного порошку з титановим покриттям зменшує температуру спікання, за якої відбувається максимальне його ущільнення, на 300 градусів у порівнянні з алмазним порошком, на який не було нанесене титанове покриття.

Ключові слова: *синтез алмазу, титанове покриття, спікання, алмазний полікристал, апарат високого тиску.*

ВСТУП

Процес ущільнення алмазних порошків під дією високого тиску та високої температури, на думку більшості дослідників, відбувається внаслідок дроблення алмазних частинок у процесі набору високого тиску за кімнатної температури [1], взаємного проковзування частинок під дією тиску [2] та їхньої пластичної деформації за високої температури та високого тиску [3, 4]. Одним зі способів покращення проковзування частинок є нанесення покриттів, оскільки це сприяє зменшенню тертя між алмазними частинками та кращому переміщенню їх одне відносно одного. Для стабільного з'єднання покриття з поверхнею частинок алмазу використовують речовини, які утворюють хімічний зв'язок з поверхневими атомами вуглецю, у результаті чого на поверхні частинок алмазного порошку утворюються карбіди. Одним з таких карбідоутворюючих елементів є титан, який, до того ж, є гетером для кисню – за нормального тиску до температури 2000 К реакції кисню з титаном термодинамічно більш вигідні, ніж його реакції з алмазом. За високого тиску ця тенденція посилюється – титан залишається гетером для кисню до температури 3000 К, що уповільнює або зупиняє процес графітизації алмазу через газову фазу під час спікання алмазних порошків [5].

В даній роботі описано вплив покриття титаном поверхні кристалів алмазу, синтезованого в системі Mg–Zn–C, на формування структури алмазного

© В. О. ВЄНІКОВ, О. О. БОЧЕЧКА, О. І. ЧЕРНІЄНКО, О. С. ОСІПОВ, В. В. БІЛОРУСЕЦЬ, А. О. ЛЯМЦЕВА, Ю. О. МЕЛЬНІЙЧУК, 2025

полікристалічного композита, спеченого за високого тиску з порошку, який являє собою очищений продукт синтезу алмазу з нанесеним покриттям.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Сплав Mg–Zn виплавлено в апараті високого тиску (АВТ) типу “ковадло з заглибленнями” під дією температури 1250 °С та тиску 3 ГПа на суміш порошків Mg та Zn. Синтез алмазного порошку в системі Mg–Zn–C було здійснено за тиску 8 ГПа та температури 1800 °С в АВТ типу “тороїд”. Після синтезу проведено хімічне очищення продукту синтезу, яке полягало в розчиненні в мінеральних кислотах металевої складової та видаленні графіту, який не вступав у реакцію з металом [6, 7]. Варто зазначити, що одержаний алмазний продукт синтезу не проходив сортування за зернистістю, тобто всі експерименти було проведено з порошком алмазу, який в традиційній технології є вихідним для одержання фракцій різного розміру.

Формування титанового покриття на поверхні кристалів алмазу здійснювали методом газотранспортного нанесення металу [8] у газовому середовищі галогенідів (метод ван Аркеля – де Бура [9]) з масовою часткою титану в суміші 2,5 %. Температура нанесення покриття становила ~ 1000°С, нанесення відбувалось в умовах низького вакууму, газом-носієм, що переносив титан на поверхню алмазу в реакції, був йодид титану.

Формування алмазних композитів проводили в апараті високого тиску типу “тороїд” з діаметром центрального заглиблення 20 мм. Силу струму нагрівання і напругу, що подається на нагрівач, фіксували за допомогою системи оцифровування сигналу і записували на носії цифрової інформації персонального комп’ютера. Температуру оцінювали за визначеним експериментально співвідношенням між споживаною електричною потужністю і е.р.с. термопари Pt6%Rh-Pt30%Rh. Тиск було визначено за кімнатної температури способом фіксації фазових перетворень у вісмуті. Формування композита відбувалось у центральній частині комірки високого тиску за тиску 8 ГПа та високої температури [10].

Після очищення від матеріалу нагрівача (графіту) методом гідростатичного зважування в дистильованій воді визначали густину спечених зразків. Похибка вимірювань густини становила 0,01 г/см^3, похибка вимірювань температури – 50 °С. Твердість зразків вимірювали методом Віккерса з навантаженням на індентор 9,8 Н.

Дослідження структури зразків алмазного композита проводили методом растрової електронної мікроскопії на мікроскопі ZEISS EVO 50 XVP, на якому також методом локального рентгеноспектрального аналізу визначали елементний склад поверхні зразків за допомогою аналізатора рентгенівських спектрів Ultim Max 100.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Зразки алмазного композита було спечено за температур 1300–1850 °С, тривалість спікання змінювали від 5 до 45 с. Залежність густини зразків композита від температури їхнього спікання показано на рис. 1 (на графіку наведено максимальні значення, досягнуті за певної температури упродовж наведеного інтервалу тривалості спікання). Встановлено, що найвищої густини композита можна досягти за температур 1400–1650 °С, які є нижчими температури, за якої досягають найвищих показників густини полікристалів, спечених з аналогічних порошків без титанового покриття (1800 °С) [11]. Варто зазначити, що навіть за кімнатної температури на етапі набору тиску в

АВТ алмазні порошки, покриті титаном, ущільнюються краще, ніж порошки без покриття, завдяки кращому проковзуванню між зернами алмазу, яке забезпечує титанове покриття [12].

Оптимальною температурою спікання алмазних порошків, покритих титаном, згідно із залежністю на рис. 1, є температура 1500±50 °С, за якої досягали максимальної густини зразків. Можна припустити, що за температури спікання нижче 1400 °С процес пластичної деформації та подальше ковзання алмазних частинок одна відносно одної є недостатніми для максимального ущільнення композита. Нагрівання до температур вище 1700 °С інтенсифікує процес ущільнення, що веде до стовідсоткового заповнення пор карбідом титану, наявність якого навіть у невеликій кількості в проміжках між алмазними зернами викликає внутрішні напруження в композиті після його охолодження та припинення дії високого тиску завдяки різниці в модулях пружності між алмазом та карбідом титану. Зі збільшенням кількості карбіду титану між зернами алмазу підвищується рівень залишкових напружень в алмазному композиті, що інколи може призводити до руйнування окремих зерен алмазу і навіть всього полікристала.

Результати дослідження кінетики ущільнення алмазного порошку з титановим покриттям за оптимальної (1500±50 °С) температури спікання наведено на рис. 2.

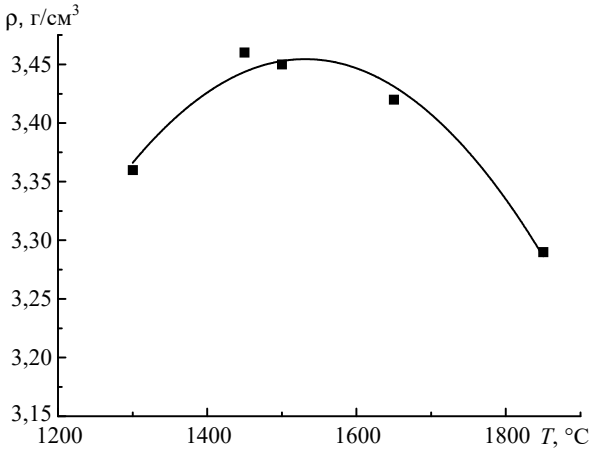


Рис. 1. Залежність густини зразків алмазного композита, спечених з алмазного порошку, покритого титаном, від температури спікання.

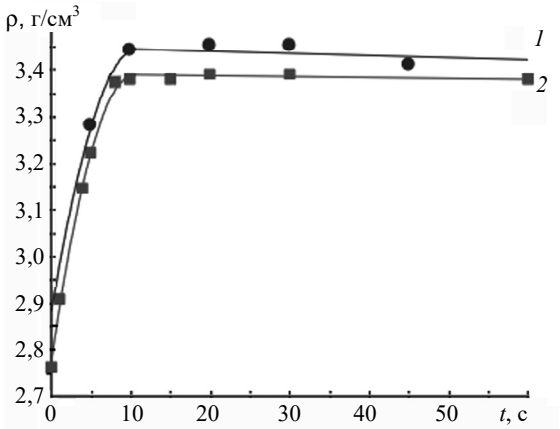
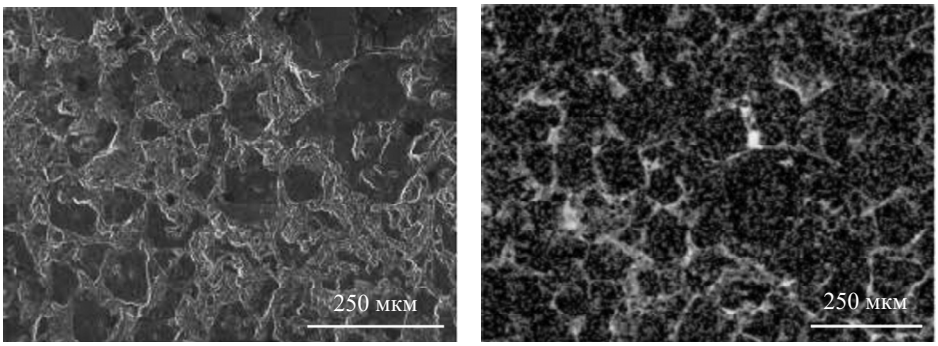


Рис. 2. Залежність густини зразків алмазного композита, отриманого спіканням за тиску 8 ГПа і за температури 1500 °С покритого титаном продукту синтезу алмазу (*1*) та за температури 1800 °С непокритого продукту синтезу алмазу (*2*), від тривалості спікання.

Як видно на рис. 2, переважна більшість процесів, які сприяють ущільненню, відбувається в перші 10 с спікання композита, і вже після 15 с спікання густина композитів практично не змінюється з часом, це вказує на те, що оптимальною тривалістю спікання алмазного порошку з титановим покриттям є проміжок часу 15–20 с, збільшення якого або не впливатиме на густину композита, або незначно її зменшуватиме через можливу графітизацію невеликої кількості алмазних зерен.

Дослідження елементного складу та структури (рис. 3) отриманих зразків алмазного композита виявило рівномірний розподіл матеріалу покриття в об'ємі зразка, який складається з каркасу, утвореного крупними зернами алмазу, та титану, розміщеного між алмазними частинками.



а *б*

Рис. 3. Зображення структури (*а*) та розподілу титану (*б*) у зразках алмазного композита, спечених за температури 1500 °С з порошку алмазного продукту синтезу з титановим покриттям.

На наведених зображеннях видно, що розмір деяких індивідуальних частинок, з яких складається каркас алмазного композита, сягає 200 мкм, а їхній розмір знаходиться переважно в діапазоні 100–125 мкм. Водночас сировина, з якої було сформовано зразки, містить у собі й менші зерна алмазу, які заповнюють пори між більшими частинками, проте об'ємний їхній вміст є меншим за вміст крупних зерен. Під час вимірювання мікротвердості алмазного композита методом Віккерса діаметр відбитка індентора не перевищував 14 мкм, що є значно меншим за середній розмір зерен композита, це свідчить про те, що результати вимірювання мікротвердості зразків у цій роботі вказують лише на твердість індивідуальних алмазних монокристалів, які входять до складу композита, а не на інтегральну твердість всього композита, як цілого зразка. Такі вимірювання твердості показали, що твердість локальних зерен у складі алмазного композита становить 92–110 ГПа, що є близьким до твердості монокристалів алмазу (92 ГПа) [13].

ВИСНОВКИ

Компакти, сформовані з покритого титаном алмазного порошку некласифікованого продукту синтезу краще ущільнюються в порівнянні з аналогічними компактами, що було сформовано з алмазного порошку без покриття, як за кімнатної температури на стадії набору тиску, так і за високої температури на етапі спікання композита.

Нанесення титану на поверхню зерен алмазу інтенсифікує процес ущільнення за високого тиску і високої температури в початковий період, а також знижує температуру, за якої досягають максимального рівня ущільнення – від 1800 до 1500 °С.

Нанесення титану на поверхню алмазу запобігає взаємодії кисню, що міститься в порах, з поверхнею алмазу, це уповільнює або зупиняє процес його перетворення через газову фазу на графіт та інші неалмазні фази вуглецю під час спікання алмазних порошків.

ФІНАНСУВАННЯ

Дану роботу не фінансували із зовнішніх джерел.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що вони не мають конфлікту інтересів.

V. O. Vienikov, O. O. Bochechka, O. I. Chernienko, O. S. Osipov,
V. V. Bilorusets, A. O. Liamtseva, Yu. O. Melniychuk
Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

The effect of modifying diamond powder grains with a titanium coating on the formation of a polycrystalline composite from it at high pressure and high temperature

The diamond was synthesized in the Mg–Zn–C system at a pressure of 8 GPa and a temperature of 1800 °C. After chemical purification of the synthesis product, titanium was coated on the grains of the obtained diamond powder by chemical vapor deposition. The effect of the coating on the densification kinetics and structure of the sintered diamond polycrystalline composite was studied. It was shown that high-pressure sintering of titanium-coated diamond powder reduces the sintering temperature at which its maximum densification occurs by 300 degrees compared to diamond powder without a titanium coating.

Keywords*: diamond synthesis, titanium coating, sintering, diamond polycrystal, high-pressure apparatus.*

1. Deng F., Yang X., Deng W., Zhou L., Wang H., Zhang Z. Law of crushing of diamond powders by ultra-high pressure extrusion. *Diam. Rel. Mater.* 2019. Vol. 96, no. 4446. P. 25–30.
2. Бочечка О.О., Чернієнко О.І., Кущ О.В., Романко Л.О., Гаврилова В.С., Соколюк Д.В., Вєніков В.О. Вплив модифікації поверхні частинок алмазного нанопорошку зв'язками C–W на спікання за високого тиску нанокомпозиту алмаз–карбід вольфраму. *Інструментальне матеріалознавство: Зб. наук. пр.* Київ: ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України, 2022. Вип. 25. С. 219–228.
3. Weidner D.J., Wang Y.B., Vaughan M.T. Strength of diamond. *Science*. 1994. Vol. 266, no. 5184. P. 419–422.
4. Britun V.F., Oleynik G.S., Semenenko N.P. Deformation process during high-pressure sintering of the diamond powders produced by catalytic synthesis. *J. Mater. Sci.* 1992. Vol. 27, no. 16. P. 4472–4476.
5. Бочечка О.О., Куриляк Т.О., Чернієнко О.І., Каменських Д.С., Филипович А.Г., Вєніков В.О., Лямцева А.О. Термодинамічна оцінка взаємодії в системі C–Ti–O під час спікання за високого тиску алмазного порошку з титановим покриттям. *Інструментальне матеріалознавство: Зб. наук. пр.* Київ: ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України, 2024. Вип. 27. С. 154–160.
6. Новиков Н.В., Федосеев Д.В., Шульженко А.А., Богатырева Г.П. Синтез алмазов. Киев: Наук. думка, 1987. 160 с.
7. Крук В.Б., Важнев В.П., Лепихова Т.Г. Очистка синтетических алмазов от примесей. *Синтетические алмазы*. 1974. № 2. С. 11–13.
8. Schäfer Harald. Chemische Transportreaktionen. Weinheim: Verlag Chemie, 1962. 142 s.
9. Arkel A.E., Boer J.H. Darstellung von reinem Titanium-, Zirkonium-, Hafnium-, und Thoriummetall. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* 1925. Vol. 148, Num. 1. S. 345–350.
10. Шульженко А.А., Гаргин В.Г., Шишкин В.А., Бочечка А.А. Поликристаллические материалы на основе алмаза / отв. ред. Н.В. Новиков. Киев: Наук. думка, 1989. 192 с.
11. Bochechka O.O., Kushch O.V., Isonkin O.M., Petasyuk G.A., Chernienko O.I., Osipov O.S., Havrylova V.S., Borymskyi O.I., Rumiantseva Yu.Yu. Effect of the granular composition of

diamond powder synthesized in the Mg–Zn–C system on the structure, physicomechanical properties, and performance characteristics of crystals sintered from it under high pressure. *J. Superhard Mater*. 2023. Vol. 45, no. 5. P. 21–35.
12. Чернієнко О.І., Вєніков В.О., Лямцева А.О., Филипович А.Г., Бочечка О.О. Ущільнення алмазних порошків з титановим покриттям під дією високого тиску за кімнатної температури. *Інструментальне матеріалознавство: Зб. наук. пр.* Київ: ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України, 2022. Вип. 25. С. 209–213.
13. Xu B., Tian Y. Ultrahardness: Measurement and enhancement. *J. Phys. Chem. C.* 2015. Vol. 119, no. 10. P. 5633–5638.

Надійшла до редакції 24.01.25
Після доопрацювання 24.01.25
Прийнята до опублікування 30.01.25