

i primenenie [Superhard materials. Production and application]. N. V. Novikov (Ed.). (Vols. 1–6; Vol. 2). Kiev: ISM im. V. N. Bakulia IPC «ALKON» NANU. [in Russian].

УДК 621.921.34.620.179.4:622.24.004.69

Н. А. Бондаренко, д-р техн. наук¹; **А. С. Осипов**¹, **А. М. Исонкин**¹, **Ю. А. Мельничук**¹,
А. И. Быков², кандидаты технических наук

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

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

ИЗНОСОСТОЙКОСТЬ КОМПОЗИТОВ АЛМАЗ–ДОЛОМИТ И АЛМАЗ–КАРБОНАТ СТРОНЦИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

В условиях высокого давления 8,0 ГПа и температуры 2100°C были получены образцы композитов в системах алмаз-доломит и алмаз-SrCO₃. Методами рентгеноструктурного анализа и сканирующей электронной микроскопии установлен состав и определены особенности структуры композитов. Проведены испытания пластин композитов и образцов АТП при точении гранита и твердого сплава марки ВК15. Определено, что все двухфазные образцы имеют алмазный каркас и макровключения карбонатной фазы, содержание которой в структуре композита 8,5–8,8 об.%. Установлено, что показатель износостойкости образцов композита алмаз-SrCO₃ соответствует показателю износостойкости АТП при обработке твердого сплава и превосходит его при обработке гранита. В двух видах испытаний максимальную износостойкость показывают пластины композита алмаз-доломит, значение износа кромки режущей части которых на 30–50 % меньше образцов АТП.

Ключевые слова: алмаз, доломит, карбонат стронция, высокое давление, точение, износ, износостойкость.

В настоящее время создание композитов на основе алмаза для применения в буровом и режущем инструменте в основном идет в развитии технологии спекания композиционного материала, представляющего собой двухслойный компакт с алмазосодержащим режущим слоем на твердосплавной подложке, который формируется в условиях высоких давлений и температур [1, 2]. Термобарическое спекание системы алмаз–WC–Co осуществляется при давлении 5,5–8,0 ГПа и температуре 1450–1750°C, в результате которого, в процессе инфильтрации алмазного микропорошка расплавом Co–WC–C и происходит формирование композита в виде алмазно-твердосплавных пластин (АТП). Значение этого композиционного материала в оснащении бурового и породоразрушающего инструмента трудно переоценить. Применение такого инструмента режущего типа позволило существенно увеличить скорость бурения и глубину проходки [3, 4]. Однако, сравнительно невысокая термостойкость алмазосодержащего режущего слоя (не более 700–800°C) АТП ограничивает возможности применения технологии высокотемпературной пайки в изготовлении инструмента и обработку материалов, где температура в зоне резания превышает критическую температуру,

при которой происходит разупрочнение и деградация структуры алмазосодержащего режущего слоя пластины [5, 6]. Попытки создания термостойкого композита на основе алмаза для бурового и режущего инструмента привели к развитию технологии термобарического реакционного спекания системы алмаз-Si в области высоких давлений 5,0–8,0 ГПа и температур 1400–1800°C, в результате которого получают компакты различной конфигурации со структурой алмаз-SiC с высоким показателем термостойкости (до 1100–1200°C) [7, 8]. Однако широкого распространения композита алмаз-карбид кремния в оснащении бурового и режущего инструмента по сравнению с АТП не произошло. Износостойкость пластин композита алмаз-карбид кремния уступает износостойкости алмазосодержащего режущего слоя АТП, такому важному эксплуатационному показателю.

В табл. 1 представлен комплекс физико-механических свойств известных композитов на основе алмаза, получаемых в условиях высоких давлений и температур, которые применяются в оснащении бурового и режущего инструмента.

Таблица 1. Физико-механические свойства композитов на основе алмаза для бурового и режущего инструмента

Композиты на основе алмаза	Плотность, г/см ³	Модуль Юнга, ГПа	Твердость по Кнупу, ГПа	Трещиностойкость, МПа м ^{1/2}	Содержание алмазной фазы в композите, об. %.
АТП	3,80–4,10	810–950	55–65	6,5–9,5	90–94
Алмаз-SiC	3,42–3,46	920–960	45–55	6,0–7,5	70–82
Нанополикристаллический алмаз	3,51	1100–1200	90–140	–	100

Для сравнения показаны свойства высокочистого нано-поликристаллического алмаза, который получают в результате прямого превращения в системе графит-алмаз [9, 10]. Пластины нано-поликристаллического алмаза являются потенциальным перспективным материалом для оснащения современного бурового и режущего инструмента.

В последние годы, активно развивается научно-техническое направление термобарического спекания системы алмаз-карбонат с целью получения термостойких композитов на основе алмаза. Параметры спекания таких композиционных материалов значительно превосходят параметры спекания АТП (рис. 1).

Существуют публикации, в которых описывается не только получение сверхтвердых компактов алмаз-MgCO₃ методом инфильтрации алмазных порошков расплавом MgCO₃, но и результаты испытаний таких композитов при обработке горных пород, а так же оценка их эксплуатационных характеристик в буровом инструменте [11,12].

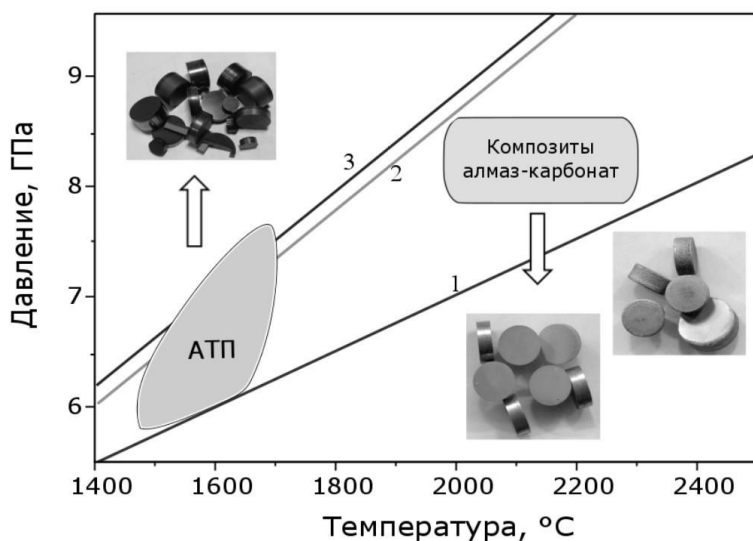


Рис. 1. *p-T*-области спекания композитов на основе алмаза:
1- линия равновесия графит-алмаз; 2- линия плавления CaCO_3 , 3- линия плавления MgCO_3

В работах [13, 14] представлены результаты исследований особенностей формирования структуры и некоторые физико-механические свойства компактов, которые были получены при спекании системы алмаз- CaCO_3 и алмаз- Li_2CO_3 . Ведущими в мире компаниями производителей буровых долот на основе алмаза, а именно *US Synthetic Corporation* and *MegaDiamond Incorporation* задекларированы патенты на получение термостойких компактов алмаз- MgCO_3 для оснащения бурового

инструмента [15, 16]. Тем не менее, на сегодняшний день серьезной конкуренции со стороны разработанной технологии спекания компактов в системе алмаз- MgCO_3 по отношению к АТП не наблюдается. Вероятно, это связано с успешным решением технологии спекания АТП с последующим химическим удалением компоненты кобальта из режущего алмазосодержащего слоя АТП на глубину до 200 микрон. Они так и получили название «*Deep-leached conventional PCD*» [17, 18]. Такой технологический прием значительно увеличивает термостойкость пластин композита в зоне резания горной породы. Анализ литературных данных показывает, что исследования в направлении спекания термостойких алмазосодержащих компактов в системах на основе алмаза и карбонатов продолжаются. Основанием проведения таким исследований, безусловно, является экспериментальное подтверждение спонтанной кристаллизации алмаза в системах углерод- MgCO_3 и углерод- CaCO_3 , а так же присутствие различных карбонатов в структуре природных алмазов в качестве сингенетических включений роста, которые свидетельствуют об их алмазообразующей эффективности при синтезе алмаза в мантии Земли в условиях высоких давлений и температур [19, 20]. Анализ состава включений в природных поликристаллических сростках кристаллитов алмаза (алмазитов), также свидетельствует о формировании их в карбонат-углеродной среде [21]. В исследовании [22] получены алмазиты в многокомпонентных карбонат-углеродных расплавах в процессе спонтанной кристаллизации алмазов с высокой плотностью нуклеации при давлении 8,0–8,5 ГПа, температуре 1900–2000°C и продолжительности синтеза 40–50 мин. В патентах [23, 24] заявляются изобретения на способ спекания сверхтвердых термостойких композитов в системах на основе алмаза и карбонатов щелочных и щелочноземельных элементов: Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Rb_2CO_3 , Cs_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , SrCO_3 , BaCO_3 . Таким образом, проведение исследований по получению новых сверхтвердых композиционных материалов в системах

алмаз-карбонат являются актуальными и перспективными в области научного-технического направления спекания композитов в условиях высоких давлений и температур.

В работе [25] представлены результаты исследований фазового состояния в карбонатных системах в условиях высоких давлений и температур. При изучении изобарической T - X -диаграммы системы CaCO_3 – MgCO_3 установлено, что при давлении 6,0 ГПа доломит, а именно $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ плавится при температуре 1350°C, что значительно

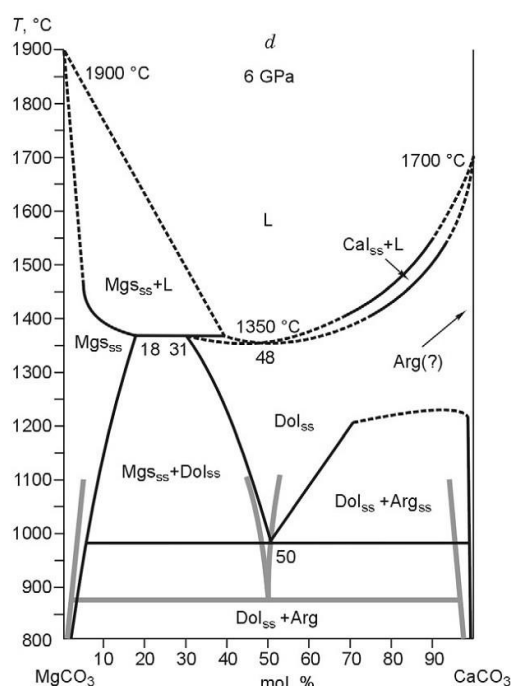


Рис. 2. Диаграмма состояния системы CaCO_3 - MgCO_3 при 6,0 ГПа [25]

ниже температур плавления карбоната кальция (1700°C) и карбоната магния (1900°C) при данном давлении (рис. 2).

Исходя из этих данных, доломит является более предпочтительным по сравнению с карбонатами кальция и магния с научно-технической точки зрения для технологии спекания алмазосодержащего композита методом пропитки алмазных порошков расплавом карбонатных систем [11–14]. Известно, что карбонат стронция имеет высокую температуру плавления 1497°C при давлении 6,1 МПа в среде CO_2 , что значительно превышает плавление при данных условиях других известных карбонатов. Оценочные данные по плавлению карбоната стронция при 8,0 ГПа отсутствуют. Для получения полной информации о перспективе использования композитов на основе алмаза и карбонатов группы щелочноземельных металлов в буровом и режущем инструменте необходимы исследования по получению

композита в системе алмаз- SrCO_3 и определению его режущих свойств.

Целью настоящей работы было получение композитов в системах алмаз–доломит и алмаз- SrCO_3 в условиях высоких давлений и температур, исследование особенностей их структуры и определение износостойкости при обработке гранита и твердого сплава в сравнении с образцами АТП, предназначенными для оснащения бурового инструмента.

Спекание образцов композитов проводили в аппарате высокого давления (АВД) типа тороид с диаметром лунки 30 мм с использованием установки высокого давления ДО-044 с максимальным усилием 2500 тонн. Методика экспериментов описана в работе [14]. Все образцы композитов были получены при давлении 8,0 ГПа, температуре 2100°C и продолжительности нагрева 3 мин. В процессе нагрева ячейки высокого давления при 8,0 ГПа осуществлялась инфильтрация слоя алмазного микропорошка расплавом доломита или карбоната стронция и формирование прочной межзеренной связи при осаждении углерода на поверхность алмазных частиц из пересыщенного раствора по отношению к алмазу при данных p - T -условиях. Исходным материалом был алмазный микропорок марки АСМ 28/20 со средним размером зерна 25 μm . Порошок доломита и карбоната стронция был приобретен в компании «Донецкий завод химических реактивов». Микрорентгеноспектральный анализ свидетельствует о высокой чистоте исходных материалов.

Определение фазового состава образцов композитов проводили 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. Микроструктуру спеченных композитов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа типа Zeiss EVO 50 XVP. Для выявления режущей способности полученных компактов на основе алмаза с целью возможности применения их в буровом и режущем инструменте определяли показатель износостойкости по результатам точения пластинами композитов заготовки твердого сплава марки ВК15 и зерна мелкозернистого серого гранита Коростышевского месторождения 9-й категории буримости. Значение показателя износостойкости определяли по величине линейного размера площадки износа на боковой поверхности пластины. Условия проведения испытаний при обработке твердого сплава соответствовали следующим значениям: скорость резания – 30 м/мин; подача – 0,1 мм/об.; глубина резания – 0,2 мм; время точения – 6 мин. Точение цилиндрического зерна гранита проводили при средней скорости резания 75 м/мин. Подача была равна 1,25 мм/об., глубина резания – 0,1 мм, объем съема гранита – $56 \pm 2 \text{ см}^3$. Для сравнения проводили также испытания образцов АТП фирмы *Dong'e Zuanbao Diamond Corporation*, предназначенных для оснащения бурового инструмента. Испытанию подвергались пять образцов каждого вида композиционных материалов и пять образцов АТП.

На рис. 3, а показаны образцы композитов алмаз-доломит и алмаз- SrCO_3 , полученных при спекании в условиях высоких давлений и температур. На боковой поверхности образцов отчетливо виден поликристаллический алмазный слой, который образовался в результате спонтанной кристаллизации алмаза при контакте карбонатного расплава с нагревателем ячейки высокого давления в процессе спекания ($p=8,0 \text{ ГПа}$; $T=2100^\circ\text{C}$). Для проведения испытаний по определению показателя износостойкости путем шлифовки и полировки свободным алмазным абразивом поверхности образцов были изготовлены пластины диаметром $9,52 \pm 0,05 \text{ мм}$ и высотой $3,18 \pm 0,13 \text{ мм}$ (рис. 3, б).



Рис. 3. Образцы композитов после спекания (а) и после обработки поверхности (б)

Рентгеноструктурный анализ полученных композитов свидетельствует о том, что наряду с фазой алмаза в образцах присутствует фаза доломита или фаза карбоната стронция (рис. 4).

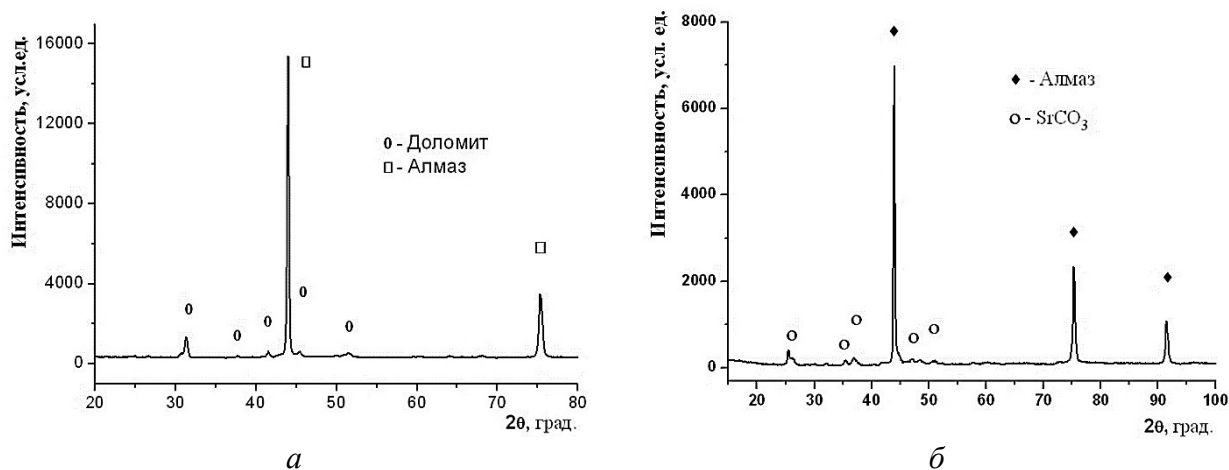


Рис. 4. Фрагменты дифрактограмм образцов композитов алмаз-доломит (а) и алмаз-карбонат стронция (б)

Присутствие линий спектров каких-либо других соединений не обнаружено. Таким образом, в результате спекания методом пропитки алмазного микропорошка расплавами карбонатов в условиях высоких давлений и температур получены двухфазные композиционные материалы алмаз–CaMg(CO₃)₂ и алмаз–SrCO₃. Измерения плотности образцов методом гидростатического взвешивания в воде и спирте показывают, что плотность композита алмаз–CaMg(CO₃)₂ равна 3,45±0,01 г/см³, а плотность композита алмаз–SrCO₃ имеет значение 3,50±0,01 г/см³. При наличии данных увеличения веса образцов, по сравнению с весом исходных алмазных микропорошков в ячейке высокого давления до пропитки расплавов карбонатов, путем несложных вычислений можно оценить взаимное содержание фаз в композитах. Содержание доломита в полученном композите равно 8,8±0,5 об.%. Значение плотности доломита соответствует 2,90±0,01 г/см³. Содержание карбоната стронция в полученном композите равно 8,5±0,5 об.% при плотности используемого для спекания карбоната стронция 3,50±0,01 г/см³.

На рис. 5 представлено изображение типичной микроструктуры полученных композитов по результатам электронной микроскопии.

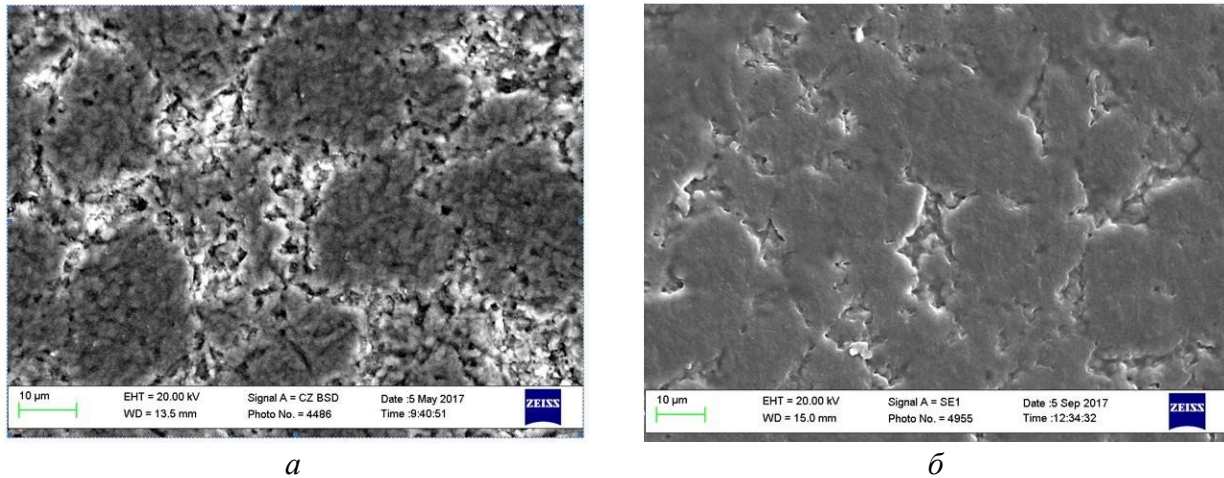


Рис. 5. Изображение микроструктуры композита алмаз-доломит в режиме дифракции первичных отраженных электронов (а); изображение микроструктуры композита алмаз– SrCO_3 в режиме дифракции вторичных электронов (б)

Овальная форма алмазных частиц, в которой отсутствуют острые края, множество широких контактов с соседними частицами алмаза, присутствие сложного карбоната $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ в виде отдельных макровключений между зернами алмазного каркаса – является отличительной характеристикой такой структуры. Характерные особенности структуры композита алмаз– SrCO_3 аналогичны композиту алмаз– $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Результаты исследования структуры полученных образцов композитов указывают на один и тот же механизм формирования при спекании методом пропитки системы алмаз-кобальт и системы алмаз-карбонат в процессе которого раствор-расплав в порах между алмазными зернами достигает степени пересыщения углерода по отношению к алмазу и осаждается на поверхность спекаемых микропорошков в области термодинамической стабильности фазы алмаза (рис. 1). На рис.6 показаны фотоснимки процесса точения пластинами композитов заготовки твердого сплава ВК15 и керна гранита.



Рис. 6. Фотоснимки процесса точения заготовки ВК15 (а) и керна гранита (б)

На рис. 7 представлены участки режущих кромок пластин композитов и АТП после испытаний при обработке твердого сплава ВК15. Характер износа всех пластин однородный и равномерный. Пластины композита алмаз-доломит имеют минимальную площадку износа.

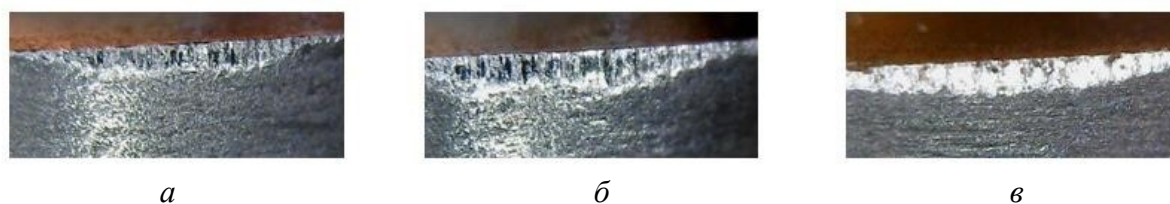


Рис. 7. Микрофотографии участка износа режущей кромки пластин композита алмаз-доломит (а), алмаз-SrCO₃ (б), АТП (в) после точения ВК15

Анализ износа режущей кромки пласти композитов и АТП после точения гранита показывает, что характер износа АТП неравномерный, наблюдаются сколы и выкрашивания на площадке износа (рис. 8).

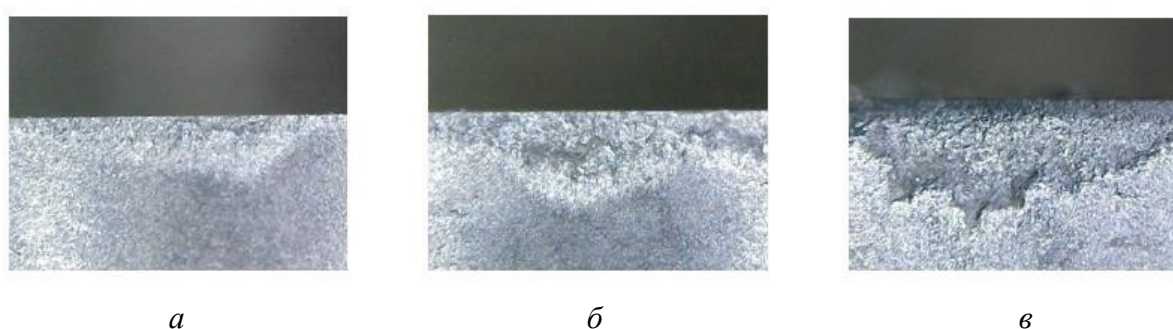


Рис. 8. Микрофотографии участка износа режущей кромки пластин композита алмаз-доломит (а), алмаз-SrCO₃ (б), АТП (в) после точения ВК15

В табл. 2 представлены результаты испытаний пластин полученных композитов и АТП, где показаны значения линейного размера площадки износа по боковой поверхности пластины.

Таблица 2. Износ пластин композитов по результатам испытаний при обработке твердого сплава марки ВК15 и гранита

Композит	Износ после точения ВК15, мм	Износ после точения гранита, мм
Алмаз-доломит	0,14±0,02	0,18±0,04
Алмаз-SrCO ₃	0,22±0,03	0,30±0,03
АТП	0,20±0,03	0,39±0,04

Такой показатель износостойкости дает возможность определить степень их потенциальной эффективности применения в буровом и режущем инструменте. Наименьший износ и наилучший результат по сравнению с пластинами композита алмаз-SrCO₃ и АТП показывают пластины композита алма-доломит, как при точении твердого сплава марки ВК15, так и при обработке зерна мелкозернистого серого гранита Коростышевского месторождения 9-й категории буримости. В двух видах испытаний по определению показателя износостойкости пластины композита алмаз-доломит на 30-50% выше показателя

износостойкости АТП. Образцы композита алмаз-SrCO₃ немного уступают образцам АТП по результатам точения твердого сплава и имеют лучшие показатели при обработке гранита.

Таким образом, режущая способность сверхтвердого композиционного материала алмаз-доломит превосходит режущую способность АТП при обработке твердого сплава ВК15 и гранита. Предложенный способ спекания системы алмаз-CaMg(CO₃)₂ в условиях высоких давлений (8,0 ГПа) и температур (2100°C) с использованием АД типа тороид может быть рекомендован для опытно-промышленного выпуска пластин композита на основе алмаза для оснащения бурового и режущего инструмента.

Работа выполнена при поддержке и в соответствии с научно-исследовательской тематикой № III-6-17 (0973) ИСМ 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 і температури 2100°C одержано зразки композитів в системах алмаз-доломіт та алмаз-SrCO₃. Методами рентгеноструктурного аналізу, скануючої електронної мікроскопії визначено фазовий склад та особливості структури композитів. Проведено випробування пластин композитів і зразків АТП при точінні граніту і твердого сплаву марки ВК15. Виявлено, що всі двофазні зразки мають алмазний каркас та макровключення карбонатної фази, вміст якої в структурі композиту становить 8,5-8,8 об.%. Встановлено, що показник зносостійкості зразків композиту алмаз-SrCO₃ відповідає показнику зносостійкості АТП при обробці ВК15 і перевищує його обробці граніту. У двох видах випробувань максимальну зносостійкість показують пластини композиту алмаз-доломіт, значення зносу різальної кромки яких на 30-50% менше зразків АТП.

Ключові слова: алмаз, доломіт, карбонат стронцію, високий тиск, точіння, знос, зносостійкість.

N. A. Bondarenko, A. S. Osipov, A. M. Isonkin, Iu. A. Melniichuk, A. I. Bykov
WEAR RESISTANCE OF DIAMOND-DOLOMITE AND DIAMOND-STRONTIUM CARBONATE COMPOSITES PRODUCED UNDER HPHT-CONDITIONS

Composites based on diamond in the systems of diamond-dolomite and diamond-SrCO₃ were obtained under high pressure (8.0 GPa) and high temperature (2100°C). Technique of X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy were determined content and structural features of the composites. Performance testing of composite cutters and PCD samples were carried out at the turning of granite and hard alloy WC/15 mas.%Co. It was found that all samples with contain two phases have a diamond frame and macroinclusions of the carbonate phase (8.5-8.8 vol.%). It has been established that the wear resistance of diamond-SrCO₃ samples corresponds to the wear resistance of PCD while machining hard alloy WC/15 mas.%Co and exceeds it during granite processing. In two types of tests, the diamond-dolomite composite composites demonstrated the maximum wear resistance, cutting edge being 30-50% lower than in the PCD samples.

Key words: diamond, dolomite, strontium carbonate, high pressure, turning, wear, wear resistance.

Литература

1. Kanyanta V., Dormer A., Murphy N., Ivankovic A. Impact fatigue fracture of polycrystalline diamond compact (PDC) cutters and the effect of microstructure // Int. J. of Refr. Met. and Hard Mat. – 2014. – 46. – P. 145–151.

2. Osipov A. S., Bondarenko N. A., Petrusha I. A., Mechnik V. A. Drill bits with thermostable PCD inserts // *Diam. Tool J.* – 2010. – N 3. – P. 31–34.
3. Clark I. E., Bex P. A. The use of PDC for petroleum and mining drilling // *Ind. Diam. Rev.* – 1999. – N 1. – P. 43–49.
4. Skott D. E. The history and impact of synthetic diamond cutters and diamond enhanced inserts on the oil and gas industry // *Ind. Diam. Rev.* – 2006. – N 1. – P. 48–55.
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. Westraadt J. E., Sigalas I., Neethling J. H. Characterisation of thermally degraded polycrystalline diamond // *Int. J. of Refr. Met. and Hard Mat.* – 2015. – 48. – P. 286–292.
7. Tomlinson P. N., Pipkin N. I., Lammer A., Burnard K. P. High performance drilling – Syndax 3 shows versatility // *Ind. Diam. Rev.* – 1985. – 6. – P. 299–304.
8. Structure of diamond-silicon carbide nanocomposites as a function of sintering temperature at 8 GPa / L. Balogh, S. Nauyoks, T. W. Zerda, et al. // *Mater. Science and Eng.* – 2008. – A 487. – P. 180–188.
9. Harano K., Saton T., Sumiya H., Kukino S. Cutting performance of nano-polycrystalline diamond // *SEI Tech. Rev.* – 2010. – 71. – P. 98–103.
10. Sumiya H., Harano K. Distinctive mechanical properties of nano-polycrystalline diamond synthesized by direct conversion sintering under HPHT // *Diam. & Rel. Mat.* – 2012. – 24. – P. 44–48.
11. Qian J., McMurray C.E., Mukhopadhyay D.K., et al. Polycrystalline diamond cutters sintered with magnesium carbonate in cubic anvil press // *Int. J. of Refr. Met. and Hard Mat.* – 2012. – 31. – P. 71–75.
12. Eko A. W., Karasawa H. Laboratory core drilling test on the granite of the carbonate binder PCD / Promising High Purity Polycrystalline cBN Material for Precision Cutting: Proceedings of the 1 st International Industrial Diamond Conference "Diamond At Work", 20-21 October 2005, Barcelona, Spain. – CD ROM, Copyright © 2005 Diamond At Work Ltd, www.diamondatwork.com.
13. 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.
14. Diamond-CaCO₃ and diamond-Li₂CO₃ materials sintered using the HPHT method / A. S. Osipov, P. Klimczyk, S. Cygan, et al. // *J. of the Eur. Cer. Soc.* – 2017. – 37. – P. 2553–2558.
15. Pat. 2013/0043078 A1 USA, IC B24D 3/06. 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.
16. Pat. 2014/0130418 A1 USA, IC E21B 10/567. 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.
17. Numerical analysis of the strength of polycrystalline diamond as a function of microstructure / D. McNamara, P. Alveen, D. Carolan, et al. // *Int. J. of Refr. Met. and Hard Mat.* – 2015. – 52. – P. 195–202.
18. Pat. 2008/0185189 A1 USA, IC E21B 10/42 E21B 10/46. Manufacture of thermally stable cutting elements / A. Griffo, M. K. Keshavan. – Publ. 07.08.08.

19. Akaishi M., Kanda H., Yamaoka S. Synthesis of diamond from graphite-carbonate system under very high temperature and pressure // *J. of Crys. Gr.* – 1990. – 104. – N 2. – P. 578–581.
20. Sato K., Akaishi M., Yamaoka S. Spontaneous nucleation of diamond in the system MgCO₃–CaCO₃–C at 7.7 GPa // *Diam. & Rel. Mat.* – 1999. – 8. – P. 1900–1905.
21. Trace-element geochemistry of diamondite: Crystallization of diamond from kimberlite-carbonatite melts / Rege S., Griffin W.L., Kurat G., et al. // *Lithos.* – 2008. – 106. – P. 39–54.
22. Spivak A. V., Litvin Yu. A. Diamond synthesis in multi-component carbonate-carbon melts of natural chemistry: elementary processes and properties // *Diam. & Rel. Mat.* – 2004.- Vol. 13.- P. 482-487.
23. Pat. 9114504 B2 USA, IC B24D 3/10 B01J 3/062. Method of making polycrystalline diamond material / K. Naidoo, G. J. Davies, J. L. Myburgh. – Publ. 25.08.15.
24. Pat. 2016/0158918 A1 USA, IC B24D 3/10 E21B. Carbonate-catalyzed polycrystalline diamond elements, methods of manufacturing the same, and applications therefor / J. Qian, E. McMurray, D. Mukhopadhyay, et al. – Publ. 09.01.16.
25. Shatskiy A. F., Litasov K. D., Palyanov Yu. N. Phase relation in carbonate systems at pressure and temperatures of lithospheric mantle: review of experimental date // *Rus. Geol. and Geophys.* – 2015. – 56. – P. 113–142.

Поступила 12.06.18

References

1. Kanyanta, V., Dormer, A., Murphy, N., & Ivankovic, A. (2014). Impact fatigue fracture of polycrystalline diamond compact (PDC) cutters and the effect of microstructure. *Int. J. of Refr. Met. and Hard Mat.*, 46, 145–151.
2. Osipov, A. S., Bondarenko, N. A., Petrusha, I. A., & Mechnik, V. A. (2010). Drill bits with thermostable PCD inserts. *Diam. Tool J.*, 3, 31–34.
3. Clark, I. E., & Bex, P. A. (1999). The use of PDC for petroleum and mining drilling. *Ind. Diam. Rev.*, 1, 43–49.
4. Skott, D. E. (2006). The history and impact of synthetic diamond cutters and diamond enhanced inserts on the oil and gas industry. *Ind. Diam. Rev.*, 1, 48–55.
5. Wang, S., & Zhang, H.T. (2005). Study on mechanism of thermal damage on PCD compacts induced by induction heating. *Mater. Sci. Tech.*, 13, 492–495.
6. Westraadt, J. E., Sigalas, I., & Neethling, J. H. (2015). Characterisation of thermally degraded polycrystalline diamond. *Int. J. of Refr. Met. and Hard Mat.*, 48, 286–292.
7. Tomlinson, P. N., Pipkin, N. I., Lammer, A., & Burnard, K. P. (1985) High performance drilling – Syndax 3 shows versatility. *Ind. Diam. Rev.*, 6, 299–304.
8. Balogh, L., Nauyoks, S., Zerda, T.W., et al. (2008). Structure of diamond-silicon carbide nanocomposites as a function of sintering temperature at 8 GPa. *Mater. Science and Eng.*, 44, 180–188.
9. Harano, K., Saton, T., Sumiya, H., & Kukino, S. (2010). Cutting performance of nanopolycrystalline diamond. *SEI Tech. Rev.*, 71, 98–103.
10. Sumiya, H., & Harano, K. (2012). Distinctive mechanical properties of nanopolycrystalline diamond synthesized by direct conversion sintering under HPHT. *Diam. & Rel. Mat.*, 24, 44–48.

11. Qian, J., McMurray, C. E., Mukhopadhyay, D. K., et al. (2012). Polycrystalline diamond cutters sintered with magnesium carbonate in cubic anvil press. *Int. J. of Refr. Met. and Hard Mat.*, 31, 71–75.
12. Eko, A. W., & Karasawa, H. Laboratory core drilling test on the granite of the carbonate binder PCD. (2005). Promising High Purity Polycrystalline cBN Material for Precision Cutting: Proceedings of the 1 st International Industrial Diamond Conference "Diamond At Work", 20-21 October 2005, Barcelona, Spain. – CD ROM, Copyright © 2005 Diamond At Work Ltd, www.diamondatwork.com.
13. 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.
14. Osipov A. S., Klimczyk P., Cygan S., et al. (2017). Diamond-CaCO₃ and diamond-Li₂CO₃ materials sintered using the HPHT method. *J. of the Eur. Cer. Soc.*, 37., 2553–2558.
15. Qian J., McMurray, E., Mukhopadhyay D., et al. (2013). Patent of USA 2013/0043078 A1.
16. Bao, Y., Garan, A., France M. D., & Belnap J. D. (2014). Patent of USA 2014/0130418 A1.
17. McNamara, D., Alveen, P., Carolan D, et al. (2015). Numerical analysis of the strength of polycrystalline diamond as a function of microstructure. *Int. J. of Refr. Met. and Hard Mat.*, 52, 195–202.
18. Griffio, A., & Keshavan, M. K. (2008). Patent of USA 2008/0185189 A1.
19. Akaishi, M., Kanda, H., Yamaoka, S. (1990). Synthesis of diamond from graphite-carbonate system under very high temperature and pressure. *J. of Crys. Gr.*, Vol. 104, 2, 578–581.
20. Sato, K., Akaishi, M., & Yamaoka S. (1999). Spontaneous nucleation of diamond in the system MgCO₃-CaCO₃-C at 7.7 GPa. *Diam. & Rel. Mat.*, 8, 1900–1905.
21. Rege, S., Griffin, W.L., Kurat, G., et al. (2008). Trace-element geochemistry of diamondite: Crystallization of diamond from kimberlite-carbonatite melts. *Lithos*, 106, 39–54.
22. Spivak, A. V., & Litvin, Yu. A. Diamond synthesis in multi-component carbonate-carbon melts of natural chemistry: elementary processes and properties. (2004). *Diam. & Rel. Mat.*, 13, 482–487.
23. Naidoo, K., Davies, G. J., & Myburgh, J. L. (2015). Patent of USA 9114504 B2.
24. Qian, J., McMurray, E, Mukhopadhyay D, et at. (2016). Patent of USA 2016/0158918 A1
25. Shatskiy A. F., Litasov K. D., & Palyanov Yu.N. (2015). Phase relation in carbonate systems at pressure and temperatures of lithospheric mantle: review of experimental date. *Rus. Geol. and Geophys*, 56, 113–142.