

- [Modification of nanosized diamond powders by interaction with tungsten trioxide in the gas phase]. *Instrumentalne materialoznavstvo – Instrumental materials science*, 23, 269–276 [in Ukrainian].
6. Bochechka, O.O. (2019). *Fiziko-khimichni osnovy spikannia almaznykh poroshkiv pid diieiu vysokoho tysku ta vysokoi temperatury* [Physico-chemical bases of diamond powders sintering under the action of high pressure and high temperature]. V.Z. Turkevych (Ed.). Kyiv: Naukova dumka [in Ukrainian].
 7. Kivilis, S.S. (1980). *Plotnomery* [Density meters]. Moskow: Energiia [in Russian].
 8. Bochechka, A.A. (2004). *Ostatochnye napriazheniia v kompozite, poluchennom propitkoi kremniem almaznogo poroshka pri vysokom davlenii* [Residual stresses in a composite obtained by impregnating diamond powder with silicon at high pressure]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiiia ego izgotovleniia i primeneniia*. – *Rock cutting and metalworking tools - technique and technology of its production and application*, 7, 132 – 135 [in Russian].

УДК 621.921.34.620.179.4:622.24.004.69

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-271-277

О.С. Осіпов¹, О.І. Биков²; Д.А. Стратійчук, Ю.О. Мельнійчук, кандидати технічних наук,
І.А. Петруша, д-р техн. наук¹

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська 2,
04074, м. Київ, e-mail: mega-osipov@ukr.net

²Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського 3, 02142, м. Київ, e-mail: abykov@ipms.kiev.ua

ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ КОМПОЗИТУ, ОТРИМАНОГО В СИСТЕМІ АЛМАЗ- TiNi₃ ШЛЯХОМ ТЕРМОБАРИЧНОГО СПІКАННЯ

При спіканні системи алмаз-TiNi₃ методом інфільтрації алмазних мікропорошків розплавом інтерметаліду TiNi₃ в умовах високого тиску 8,0 ГПа і температури 1750° С були отримані зразки композиту, які мають у своєму складі алмаз, карбід титану (TiC_{0,6}) та карбіди нікелю (NiC, Ni₃C). Визначено, що масове співвідношення між алмазом і карбідом титану дорівнює 98:2. Встановлено, що в результаті структурних перетворень в області контактів алмазних частинок спостерігаються сильно дефектні фрагменти границь зерен. Мікроструктура композиту характеризується наявністю алмазного каркаса із міцним зв'язком між алмазними зернами.

Ключові слова: алмаз, карбід титану, високий тиск, композит, структура

У сучасних технологіях буріння нафтових та газових свердловин використовується широкий спектр бурового інструменту ріжучого типу, оснащеного композиційними матеріалами на основі алмаза, в тому числі алмазно-твердосплавними пластинами (АТП). Покращення експлуатаційних властивостей АТП постійно рухається в напрямку розробок методів термобаричного спікання системи алмаз-WC/Co з метою підвищення зносостійкості алмазовмісного ріжучого шару [1, 2]. Розробка нових видів надтвердих композитів на основі алмазу з високими зносостійкими характеристиками вище рівня сучасних АТП для бурових доліт доцільна і актуальна як першочергова складова частина в створенні вискоєфективних породоруйнівних інструментів. При цьому значно розширюються категорії й фізико-механічні характеристики гірських порід у процесі буріння свердловин. Актуальність створення нових видів композитів на основі алмазу також пов'язана з потребою в буровому інструменті ріжучого типу

для буріння із високою швидкістю при підвищених навантаженнях на ріжучі елементи. Сучасні методи виробництва породоруйнівного та бурового інструменту ставлять науково-технологічне завдання створення нових надтвердих матеріалів з високою зносостійкістю та міцністю.

Формування алмазовмісного ріжучого шару в процесі спікання АТП безпосередньо пов'язано з протіканням послідовних процесів: інфільтрації розплаву Co-WC-C з твердосплавної підкладки WC/Co в простір взаємопов'язаних пор алмазного мікропорошку; розчинення вуглецю в рідкому розплаві і досягнення ступеня пересичення по відношенню до алмазу; осадження алмазної фази на поверхню алмазних частинок і формування полікристалічної алмазної структури з включеннями на основі кобальту і карбіду вольфраму. Висока твердість і зносостійкість алмазовмісного ріжучого шару АТП визначається міцністю зв'язку між алмазними частинками в спеченій структурі, яка в свою чергу буде визначатися показниками осадження (росту) алмазної фази з розчину вуглецю в розплаві на поверхню алмазних частинок при термобаричному спіканні. Пошук нових з'єднань і речовин, за участю яких буде формуватися більш міцний алмазний каркас в процесі термобаричного спікання, є актуальним завданням. У даній роботі в якості добавки при спіканні алмазних мікропорошків було взято з'єднання інтерметаліда TiNi_3 . Вибір такого з'єднання титану та нікелю базується на припущенні процесу карбідоутворення титану в процесі формування алмазного компакту в даній системі та активного впливу нікелю в розплаві з вуглецем на процес алмазоутворення при рідкофазному спіканні алмазних мікропорошків. Аналіз даних діаграми стану системи Ti-Ni при атмосферному тиску і результатів спікання в системах алмаз- Ti-WC/Co дає можливість зробити припущення, що для здійснення реакційного спікання в системі алмаз- TiNi_3 необхідно забезпечити в зоні компактування високий тиск $7,0 \pm 1,0$ ГПа і температуру $1600\text{--}1800$ °C [3, 4].

У даній роботі отримані зразки композиту в результаті термобаричного спікання в системі алмаз- TiNi_3 і представлені результати по визначенню особливостей їх структури методами рентгеноструктурного аналізу та скануючої електронної мікроскопії.

Спікання зразків композитів проводили в апараті високого тиску (АВТ) типу тороїд з діаметром лунки 30 мм з використанням установки високого тиску ДО-044 з максимальним зусиллям 2500 тонн. Методика експериментів описана в роботі [5]. Всі зразки композиту були отримані при тиску 8,0 ГПа, температурі 1750°C і тривалості нагріву 3 хв. В процесі нагрівання комірки високого тиску при 8,0 ГПа здійснювалася інфільтрація шару алмазного мікропорошку розплавом $\text{TiNi}_3\text{-C}$ і формування межзеренного зв'язку при осадженні вуглецю на поверхню алмазних частинок з пересиченого розчину по відношенню до алмазу при даних p, T -умовах. Вихідним матеріалом був алмазний мікропорошок марки АСМ 40/28 із середнім розміром зерна 35 μm . Порошок TiNi_3 був придбаний в компанії «Донецький завод хімічних реактивів». Мікрорентгеноспектральний аналіз свідчить про високу чистоту вихідних матеріалів.



Рис. 1. Зразки композиту, отриманого в системі алмаз- TiNi_3 після термобарического спікання

Визначення фазового складу зразків композитів проводили методом рентгенофазового аналізу з використанням установки ДРОН-3М в $\text{CuK}\alpha$ випромінюванні при ідентифікації кристалічних фаз за значеннями міжплощинних відстаней $d(hkl)$ і інтенсивностей ліній $I(hkl)$ рентгеновського спектра. Мікроструктуру спеченого композита досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа типу Zeiss EVO 50 XVP.

На рис.1 представлені зразки композиту, які були отримані при спіканні системи алмаз- TiNi_3 . На бічній поверхні зразків утворюється полікристалічний алмазний шар в результаті взаємодії розплаву на основі TiNi_3 з внутрішньою

поверхнею графітового нагрівача. Наявність такої спонтанної кристалізації алмазу в процесі термобаричного спікання композиту є непрямою ознакою протікання процесу осадження алмазної фази на частки алмазу в процесі спікання і утворення міцного зв'язку в області їх контакту.

Для проведення досліджень структурних особливостей композиту поверхня отриманих зразків піддавалася шліфуванню та поліруванню абразивним інструментом на основі алмазу. На рис. 2 представлено фрагмент дифрактограми, яка свідчить про наявність гетерофазного матеріалу, що складається з алмазу, карбіду титану і карбідів нікелю (NiC , Ni_3C).

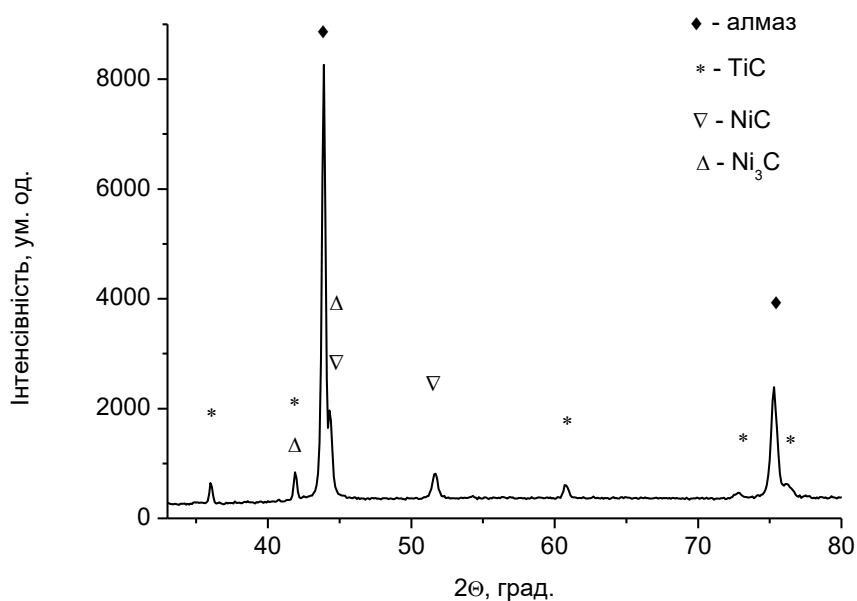


Рис. 2. Фрагмент дифрактограми композиту, отриманого в системі алмаз– TiNi_3

Дифракційна картина для рентгенівського фазового аналізу була отримана при кроці сканування 0,050, з витримкою в точці 4 с. Для підвищення точності розрахунку структурних параметрів, сформованого при термобаричному спіканні карбіду титану, його окремі піки були записані з кроком сканування 0,020 в загальному діапазоні кутів 2θ від 30 до 145°. Параметри піків – центри їх тягарів, півширини і інтенсивності, встановлені апроксимацією експериментальних кривих функцією Гаусса. Розрахунок періодів кристалічної решітки проведено двома шляхами: розрахунком за кількома піками з використанням методу найменших квадратів – програмою «*Lattic*» [6], і по формулі, що отримується з квадратичних форм для випадку кубічної решітки. В останньому випадку використано 2 лінії з великими значеннями 2θ : (422) і (511) [7].

Слід зазначити, що карбід нікелю, який відповідає формулі Ni_3C , присутній в малій кількості. Основною фазою системи Ni-C , яка формується у зазначених вище умовах високих тисків і температур, є карбід нікелю NiC . Аналогічний результат був отриманий авторами [8] при термобаричній обробці суміші нанопорошків нікелю і сажі у відношенні 1:1. У роботі було доведено, що при температурі $T \sim 1900$ К та тиску $p \sim 7,5$ ГПа протягом 15 с нікель повністю витрачається на синтез кристалів карбіду з формулою NiC .

Як відомо, механічні властивості карбіду титану залежать від співвідношення метал-неметал і атомного складу неметалевої підґратки. Так, при зниженні співвідношення Ti/C від 1,0 до 0,6 твердість з'єднання може падати до 25%. Відомо також, що при синтезі карбіду неметалічна підґратка може формуватися з певною часткою атомів кисню. В такому випадку (як і в разі наявності вакансій в вуглецевої підґратці) значення співвідношення квадратів

інтенсивностей відображень від пакетів площин з парними і непарними індексами (hkl) демонструє зростання [9], а періоди кристалічної решітки зменшуються. Розрахунок параметрів елементарної кристалічної комірки карбіду титану двома методами дозволяє стверджувати, що він відповідає значенню 4,3133 Å. Як відомо, залежність параметра кристалічної комірки від співвідношення Ti/C має нелінійний характер для монокарбіду титану. В інтервалі зміни названого співвідношення 1,0–0,95 спостерігається деяке зростання цієї величини, а при зменшенні відносного вмісту вуглецю в інтервалі співвідношень 0,95–0,5 для кубічного карбіду параметр комірки зменшується від 4,33 Å до 4,3 Å [10]. Заміщення частини атомів вуглецю з розмірами 77 пм атомами кисню з розмірами 66 пм також призводить до зменшення періодів кристалічної решітки. Можливе заміщення частини атомів вуглецю атомами кисню, сорбованих в порошках, що спікаються, оцінювали, як зазначено вище, за співвідношенням $I_{(200)}^2/I_{(111)}^2$. Названа характеристика в стандартних рентгенівських PDF файлах відповідає значенням 1,02–1,56 для монокарбіду, з вмістом вуглецю, близьким до 20% ваг. (50% ат.). У нашому випадку $I_{(200)}^2/I_{(111)}^2=2,06$. Таким чином, можна припускати, що при реакційному спіканні в умовах високих тисків і температур формується карбід титану з частковим заміщенням вуглецю киснем. Якщо пояснити зниження параметра кристалічної комірки карбіду титану тільки впливом вуглецевих вакансій, то формулу одержуваного карбіду можна записати як $TiC_{0,6}$. Оксикарбід титану з періодом кристалічної решітки, як і в нашому випадку, 4,3132 Å, має формулу $TiC_{0,67}O_{0,27}$. За допомогою методу корундових чисел встановлено, що масове співвідношення между алмазом и карбідом титану дорівнює 98:2.

На рис. 3 представлено зображення мікроструктури отриманого композиту за результатами електронної мікроскопії.

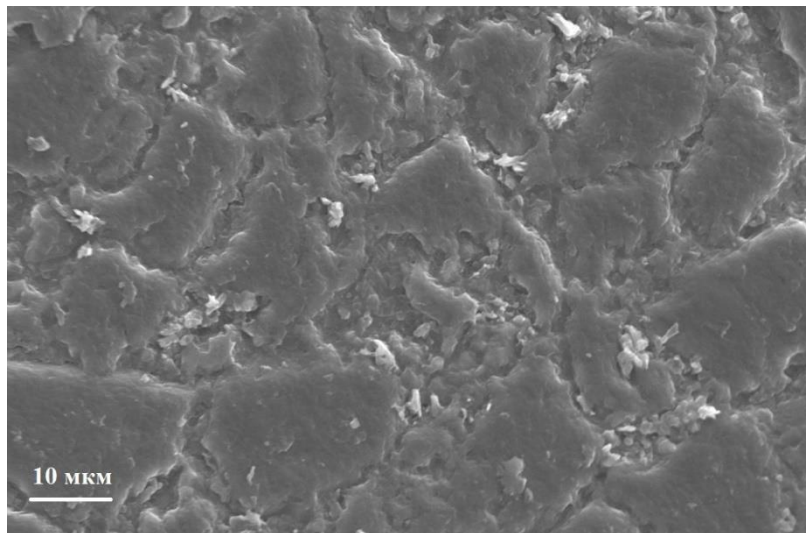


Рис. 3. Зображення мікроструктури композиту в режимі дифракції вторинних електронів

Аналіз мікроструктури композиту показує, що в процесі такого термобаричного спікання формується каркас з частинок алмазних мікропорошків. В області контактів алмазних частинок в результаті структурних перетворень спостерігаються сильно дефектні фрагменти границь зерен. Також слід зазначити, що за даних умов спікання системи алмаз- $TiNi_3$ не спостерігається активного процесу збиральної рекристалізації, на відміну від закономірностей термобаричного спікання в системі алмаз-WC/Co [11]. Овальність форми алмазних зерен в структурі композиту вказує на присутність процесу розчинення дефектної поверхні алмазних мікропорошків при такому рідкофазному реакційному спіканні. Для

порівняння, на рис. 4 показана типова мікроструктура алмазовмісного ріжучого шару АТП. Такі композити призначені для оснащення бурового інструменту.

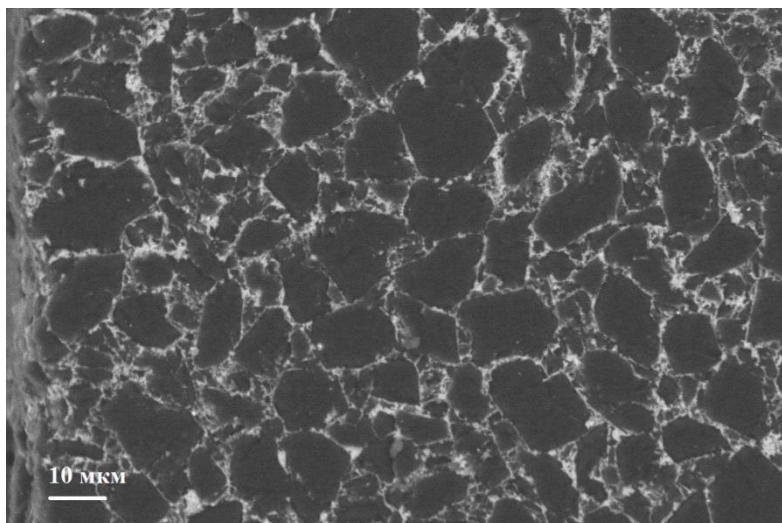


Рис. 4. Зображення мікроструктури ріжучого шару АТП виробництва фірми Dong'e Zuanbao Diamond Corporation

Мікроструктура алмазовмісного ріжучого шару такого зразка АТП характеризується наявністю алмазного каркаса з рівномірним розподілом між алмазних зерен сплаву на основі кобальту і карбіду вольфраму.

Таким чином, в результаті досліджень особливостей структури композиту, отриманого при термобаричному спіканні системи алмаз– TiNi_3 , встановлено, що композиційний матеріал має в своєму складі фази алмазу, карбіду титану $\text{TiC}_{0,6}$ і двох карбідів нікелю (NiC , Ni_3C). Формування алмазного каркаса з високим ступенем зв'язності на границях зерен алмазу передбачає наявність високих показників зносостійкості, міцності і твердості такого композиційного матеріалу на основі алмазу.

Робота виконана за підтримки і відповідно до науково-дослідницької тематики № III-4-20 (0977) ІСМ НАН України: «Розробка композитів на основі алмазу та сполук заліза і нікелю з високими зносостійкими характеристиками для породоруйнівного інструменту на його основі».

A.S. Osipov¹, A.I. Bykov², D.A. Stratiichuk, Yu.O. Melniichuk, I.A. Petrusha¹

¹V.N. Bakul Institute for Suphard Materials of NAS of Ukraine

²I.M. Frantsevich Institute for Problems in Materials Science of NAS of Ukraine

PECULIARITIES OF THE COMPOSITE STRUCTURE PRODUCED IN THE DIAMOND– TiNi_3 SYSTEM DURING THE THERMOBARIC SINTERING PROCESS

The composite samples were produced in the diamond– TiNi_3 systems by the method of infiltration of the diamond micropowders by the intermetallic TiNi_3 melt under the conditions of high pressure of 8.0 GPa and temperature of 1750 °C. Composite contains diamond, titanium carbide ($\text{TiC}_{0,6}$) and nickel carbides (NiC , Ni_3C). It was determined that the mass ratio between diamond and titanium carbide is equal to 98:2. As a result of structural transformations in the region of diamond particles contacts, strongly defective fragments of grain boundaries are observed. The microstructure of the composite is characterized by the presence of a diamond frame with a strong bond between the diamond grains.

Key words: diamond, titanium carbide, high pressure, composite, structure.

А.С. Осипов¹, А.И. Быков², Д.А. Стратийчук, Ю.А. Мельничук, И.А. Петруша¹

¹Інститут сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины

²Інститут проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины

ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИТАПОЛУЧЕННОГО В СИСТЕМЕ АЛМАЗ–TiNi₃ ПУТЕМ ТЕРМОБАРИЧЕСКОГО СПЕКАНИЯ

При спекании системы алмаз–TiNi₃ методом инфильтрации алмазных микропорошков расплавом интерметаллида TiNi₃ в условиях высокого давления 8,0 ГПа и температуры 1750 °С были получены образцы композита, которые имеют в своем составе алмаз, карбид титана (TiC_{0,6}) и карбид никеля (NiC, Ni₃C). Определено, что массовое отношение между содержанием алмаза и карбида титана равно 98:2. Установлено, что в результате структурных превращений в области контактов алмазных частиц наблюдаются сильно дефектные фрагменты границ зерен. Микроструктура композита характеризуется наличием алмазного каркаса с прочной связью между алмазными зёрнами.

Ключевые слова: алмаз, карбид титана, высокое давление, композит, структура.

Література

1. Chen Z., Ma D., Wang S et al., Wear resistance and thermal stability enhancement of PDC sintered with Ti-coated diamond and cBN // Inter. J. of Ref. Metals and Hard Mater. – 2020. – V. 92. – P. 105278–105283; doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105278.
2. Shao F., Liu W., Gao D., Effects of the chamfer and materials on performance of PDC cutters // J. of Petroleum Science and Eng. – 2021. – V. 205. – P. 108887–108891; doi.org/10.1016/j.petrol.2021.108887.
3. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. – К.: Наукова Думка, 1986. – 598 с.
4. Осипов А. С., Колабиліна Т.В., Бондаренко М.О., Белявіна Н.М., Гажа Г.П. Спекання композиту в системі алмаз–Ti–WC/Co в умовах високих тисків та температур // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. Сб. науч. тр. – Вып. 14. – Киев: ИСМ НАН Украины, 2011 – С. 342–347.
5. Osipov A.S., Klimczyk P., Cygan S., et al., Diamond–CaCO₃ and diamond–Li₂CO₃ materials sintered using the HPHT method // J. of the Eur. Cer. Soc. – 2017. – V. 37. – P. 2553–2558; doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.02.028.
6. Аксельруд Л.Г., Гринь Ю.Н., Завалий П.Ю. и др., Пакет программ для структурного анализа кристаллов – CSD. Общее описание. – Львів: ЛДУ, 1990. – 102 с.
7. Хорпьяков О.Т., Падерно Ю.Б., Дзегановський В.П., Еталонні рентгенограми твердих і тугоплавких сполук. – Київ: АН УРСР, 1961. – 64с.
8. Андриевский Р.А., Ланин А.Г., Рымашевский Г.А. Прочность тугоплавких соединений. –М: Металлургия, 1974. – 232с.
9. Уманский Я.С. Карбиды твердых сплавов. – М: Металлургиздат, 1947. – 132 с.
10. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. – М: Атомиздат, 1970. – 304 с.
11. Shin T-J., Oh J-O., Oh K.H., Lee D.N. The mechanism of abnormal grain growth in polycrystalline diamond during high pressure – high temperature sintering // Diam. and Rel. Mater. – 2004. – V. 13. – P. 488–494; doi.org/10.1016/j.diamond.2003.11.091.

Надійшла 21.07.21

References

1. Chen, Z., Ma, D., Wang, S, et al. (2020). Wear resistance and thermal stability enhancement of PDC sintered with Ti-coated diamond and cBN. *International Journal of Refractory and Hard Materials*, 92, 105278–105283.
2. Shao, F., Liu, W., Gao, D. (2021). Effects of the chamfer and materials on performance of PDC cutters. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 205, 108887–108891.
3. Barabash, O.M., Koval, Yu.N. (1986). *Struktura i svoistva metallov i splavov [Structure and properties of metals and alloys]*. Kiev: Naukova Dumka [in Russian].
4. Osipov, A.S., Kolabilina, T.V., Bondarenko, M.O., Buliavina, N.M., Gazha G.P. (2011). Spikannia kompozytu v systemi almaz–Ti–WC/Co v umovakh vysokykh tyskiv ta temperatur [Composite sintering in the diamond–Ti–WC/Co system at high pressure and high temperature]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologii ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 14, 342–347 [in Ukrainian].
5. Osipov, A.S., Klimczyk, P., Cygan, S., et al. (2017). Diamond-CaCO₃ and diamond-Li₂CO₃ materials sintered using the HPHT method. *Journal of the European Ceramic Society*, 37, 2553–2558.
6. Axelrud, L.G., Grin, Yu.N., Zavaliy, P.Yu., et al. (1990). *Paket programm dlia strukturnoho analiza kristallov – CSD [Software package for structural analysis of crystals – CSD]*. Lviv: University [in Russian].
7. Horpyakov, O.T., Paderno, Yu. B, Dzeganovsky, V.P. (1961). *Etalonni rentgenohramy tverdykh i tuhoplavkykh spoluk [Reference radiographs of solid and refractory compounds]*. Kiev: AN URSR [in Ukrainian].
8. Andrievsky, R.A., Lanin, A.G., Rymashevsky, G.A. (1974). *Prochnost tuhoplavkikh soedinenii [The strength of refractory compounds]*. Moscow: Metallurgiiia [in Russian].
9. Umansky, Ya.S., (1947). *Karbidy tverdykh splavov [Carbides of hard alloys]*. Moscow: Metallurgizdat [in Russian].
10. Storms, E., (1970). *Tuhoplavkie karbidy [Refractory carbides]*. Moscow: Atomizdat [in Russian].
11. Shin, T-J., Oh, J-O., Oh, K.H., Lee, D.N. (2004). The mechanism of abnormal grain growth in polycrystalline diamond during high pressure – high temperature sintering. *Diamond and Related Materials*, 13, 488–494.