3. 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].
4. Bochechka, O.O. (2018). Oderzhannia polikrystalichnykh materialiv spikanniam nanodyspersnykh almaznykh poroshkiv za vysokoho tysku [Production of polycrystalline materials by sintering of nanodispersed diamond nanopowders at high pressure]. *Sverkhtverdye materialy – Superhard Materials, 5*, 38–50.
5. Nazarchuk S. M., Biliavyna N. M., Havrylova V. S., at al. (2010). Spikannia nanoporoshkiv almazu detonatsiinoho syntezu z dobavkamy tuhoplavkykh metaliv ta ikhnikh oksydiv [Sintering of diamond nanopowders of detonation synthesis with additives of refractory metals and their oxides]. *Sintez, spekanie i svoistva sverkhtverdykh materialov – Synthesis, sintering and properties of superhard materials.* Ukraine, Kiev: Logos [in Ukrainian].
6. Shefer, G. (1964). *Khimicheskie transportnye reakksii* [Chemical transport reactions]. Moskow. Mir, 189 [in Russian].
7. Nazarchuk, S. N., Bochechka, A.A., Petasiuk, G. A., Beliavina N. M. (2008). Osobennosti formirovaniia polikristallov pri spekanii pod vysokim davleniem almaznykh poroshkov razlichnoi dispersnosti [Features of the polycrystals formation during high-pressure sintering of diamond powders of various dispersion]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia. – Rock cutting and metalworking tools - technique and technology of its production and application, 11,* 157–164 [in Russian].

УДК 621.921.34.620.179.4:622.24.004.69 DOI: 10.33839/2708-731X-25-1-213-218

Д.Л. Коростишевський, **А.О. Чумак**[1]; **О.І. Биков**[2], **Ю.О. Мельнійчук**, **Д.А. Стратійчук**, **О.С. Осіпов**[1], кандидати технічних наук

[1]Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська 2, 04074, м. Київ, e-mail: mega-osipov@ukr.net
[2]Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, вул. Кржижановського 3, 02142, м. Київ, e-mail: abykov@ipms.kiev.ua

ТЕРМОБАРИЧНЕ СПІКАННЯ КОМПОЗИТУ АЛМАЗ–Fe_3C ТА ЙОГО СТРУКТУРНІ ОСОБЛИВОСТІ

При спіканні системи алмаз-Fe_3C методом інфільтрації алмазних мікропорошків розплавом на основі карбіду заліза, в умовах високого тиску 7,7 ГПа і температури 2100 К, були отримані зразки композиту, які мають у своєму складі алмаз в кількості 92,1 об.% та карбід залізу в кількості 7,9 об.%. Мікроструктура композиту характеризується наявністю алмазного каркаса із міцним зв'язком між алмазними зернами. Встановлено, що у структурі композиту фаза Fe_3C знаходиться у вигляді макровключень у міжзернистому просторі алмазного каркасу.

Ключові слова: *алмаз, карбід залізу, високий тиск, композит, структура*

На даний час подальший розвиток нових видів бурового та ріжучого інструменту безпосередньо пов'язаний з розробками нових надтвердих композиційних матеріалів на основі алмазу, що мають високий рівень зносостійкості. При цьому необхідно відзначити сучасні науково-технічні розробки, метою і результатом яких стало достатнє збільшення показника

зносостійкості ріжучого алмазовмісного шару композитів, одержуваних методом спікання в умовах високих тисків і температур. Відомо, що при термобаричному рідкофазному спіканні алмазних мікропорошків з різними активуючими добавками, які є розчинниками вуглецю при певних *P,T*-параметрах, відбувається процес розчинення вуглецю з поверхні частинок алмазу, поступове збільшення концентрації вуглецю в розплаві до рівня вище насичення по відношенню до вуглецю та осадження нової алмазної фази на поверхню алмазних частинок, що спікаються. Внаслідок цього процесу відбувається формування міцного надтвердого алмазного каркаса [1–3]. Ступенем міцності, зв'язності такого алмазного каркаса, де між окремими алмазними частинками утворюється міжкристалітний зв'язок, і визначатиметься високий рівень показника зносостійкості спеченого матеріалу. У свою чергу, зносостійкість є основною експлуатаційно-технічною характеристикою всіх композитів, які застосовують для оснащення бурового інструменту. Пошук нових речовин і сполук, які будуть використовуватися як активуючі добавки в процесі термобаричного рідкофазного спікання алмазних мікропорошків з метою збільшення зносостійкості одержуваних композитів, є актуальним завданням. Очевидно, що отримані дані про нові сполуки, що забезпечують спонтанну кристалізацію алмазу та зростання алмазу на затравальних кристалах в умовах високих тисків та температур, є основою для отримання нових надтвердих композиційних матеріалів.

У дослідженнях [4] було зафіксовано факт спонтанної кристалізації алмазу в середовищі карбіду заліза (Fe_3C) в умовах високого тиску 5,3 ГПа та температури 1630 К. Показано, що в даних *P,T*-умовах карбід заліза може бути джерелом вуглецю для зародження і зростання кристалів алмазу. При такому термобаричному впливі на Fe_3C після 5 хвилин витримки вже формуються кристали алмазу розміром кілька мікрон. Максимальні частинки алмазу розміром 200 мікрон були виявлені в середовищі кристалізації, коли тривалість P,T-дії становила 20 хвилин. Результати досліджень [5, 6] показують, що кристалізація природних алмазів можлива при проходженні окислювально-відновної взаємодії в системі Fe_3C–Fe_2O_3 при P,T-параметрах літосферної мантії. Встановлено, що взаємодія карбіду заліза з оксидом заліза в області високих тисків 6,5–7,0 ГПа і високих температур 1700-1900 К призводить до утворення елементарного вуглецю. Підтвердженням можливості проходження такого процесу утворення алмазу у певних шарах мантії землі є наявність у структурі природних алмазів включень молекулярних груп Fe_3C–Fe_2O_3. При вивченні

фазових рівноваг у карбідній області фазової діаграми залізо-вуглець встановлено, що зовнішній надлишковий тиск не змінює фазові процеси структуроутворення та стійкість карбідних фаз у системі Fe–C [7]. Збільшення тиску до 9,0 ГПа не вплинуло на форму фазових перетворень у карбідній ділянці фазової діаграми. У роботі [8] були поставлені експерименти в умовах високих тисків (5,6 ГПа) і температур (1700–1750 К), результатом яких було одержання алмазу шляхом епітаксійного зростання у середовищі карбіду заліза, тобто, джерелом вуглецю був Fe_3C. В роботі представлені дані про температуру плавлення карбіду заліза Fe_3C (1670 К) при високому тиску 5,6 ГПа.

Таким чином, з метою подальшого розвитку бази науково-технічних знань у галузі спікання надтвердих композиційних матеріалів на основі алмазу в умовах високих тисків і температур у роботі, була поставлена задача постановки дослідів з термобаричного спікання системи алмаз–Fe_3C і встановлення структурних особливостей зразків композиційного матеріалу.

Термобаричне спікання зразків композитів було проведено в апараті високого тиску (АВТ) типу тороїд з діаметром лунки 30 мм з використанням установки високого тиску ДО-044 та максимальним зусиллям 2500 тон. Методика експериментів описана в роботі [3]. Всі зразки композиту були отримані при тиску 7,7 ГПа, температурі 2100 К і тривалості нагріву 3 хв. В процесі нагрівання комірки високого тиску при 7,7 ГПа здійснювалися інфільтрація шару алмазного мікропорошку розплавом системи Fe_3C–C і формування межзеренного зв'язку при осадженні вуглецю на поверхню алмазних частинок з пересиченого розчину по відношенню

до алмазу при даних Р,Т умовах. Вихідним матеріалом був алмазний мікропорошок марки АСМ 40/28 із середнім розміром зерна 35 μm. Порошок карбіду заліза Fe_3C був придбаний в китайської компанії *Guangzhou Jinhuada Chemical Co, Ltd*. Методами рентгенофазового та мікрорентгеноспектрального аналізу встановлено високу чистоту реагенту.

Визначення фазового складу зразків композитів проводили методом рентгенофазового аналізу з використанням установки ДРОН-3М в CuKα випромінюванні при ідентифікації кристалічних фаз за значеннями міжплощинних відстаней *d*(hkl) і інтенсивностей ліній *I*(hkl) рентгенівського спектра. Дифракційна картина для рентгенівського фазового аналізу була отримана при кроці сканування 0,050 і з витримкою в точці 4 с. Мікроструктуру та мікрорентгеноспектральний аналіз спеченого композита досліджували за допомогою скануючого електронного мікроскопа типу *Zeiss EVO 50 XVP*.

На рис. 1 представлені зразки композиту, які були отримані при термобаричному спіканні системи алмаз–Fe_3C. Усі зразки перебували у наступних розмірних інтервалах: діаметр 13,8–14,0 мм, висота 5,2–5,0 мм. Як і в попередніх аналогічних дослідженнях [3], на бічній поверхні даних зразків утворюється полікристалічний алмазний шар в результаті взаємодії розплаву на основі Fe_3C з внутрішньою поверхнею графітового нагрівача. Наявність такої спонтанної кристалізації алмазу в процесі термобаричного спікання композиту є непрямою ознакою проходження процесу осадження алмазної фази на частки алмазу в процесі спікання і утворення міцного зв'язку в області їх контакту.

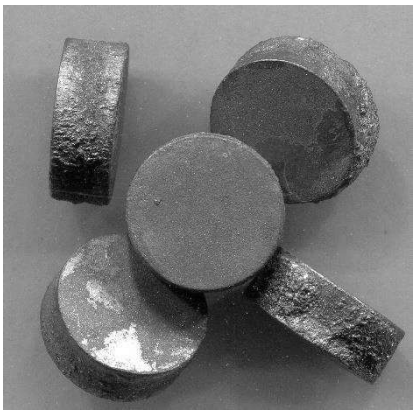

Рис. 1. Зразки композиту, отриманого в системі алмаз–Fe_3C після термобаричного спікання

Методом абразивного алмазного шліфування був видалений поверхневий дефектний шар отриманих зразків композиту, після чого були проведені дослідження їх структурних особливостей. Порівняння дифракційних картин рентгенофазового аналізу, отриманих з двох торцевих сторін зразків циліндричної форми, свідчить про їхню ідентичність. На рис. 2 представлено типову дифракційну картину рентгенофазового аналізу композиту. В результаті термобаричного спікання отримано композиційний двофазний матеріал, який поряд з основною компонентою алмазу містить цементит Fe_3C. Наявність будь-яких інших карбідних фаз заліза у складі композиту внаслідок рентгенофазового аналізу не встановлено.

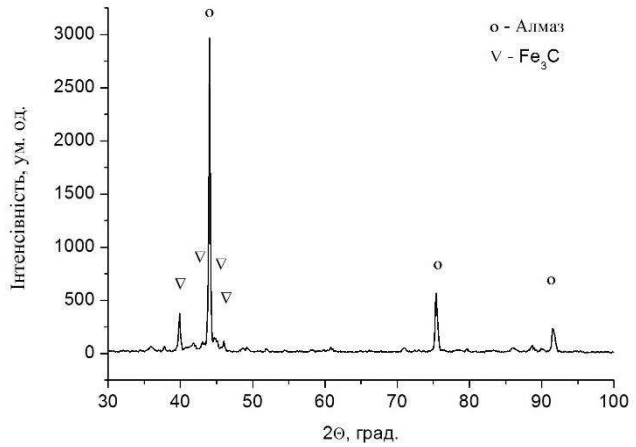

Рис. 2. Фрагмент дифрактограми композиту, отриманого в системі алмаз–Fe_3C

З метою встановлення характерних особливостей розподілу карбіду заліза в структурі композиту за допомогою мікрорентгеноспектрального аналізу було визначено залежність концентрації заліза від місця його перебування в поперечному перерізі зразка композиту. Інтегральне значення концентрації заліза визначалося на площі 520×30 мікрон (рис. 3).

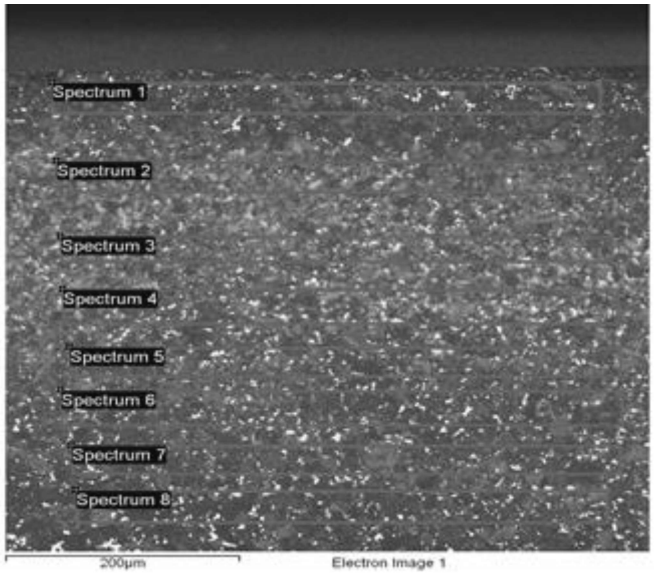

Рис. 3. Зображення мікроструктури композиту при визначенні концентрації залізу у поперечному перетині (4,80 мм) зразка композиту алмаз–Fe_3C

У таблиці наведено результати визначення концентрації заліза (мас.%) щодо вуглецю в режимі нормалізації цих двох елементів. Перший спектр є некоректним для розгляду, оскільки цей шар знаходився практично в контакті з вихідним просочуючим шаром карбіду заліза при термобаричному спіканні композиту. Таким чином, розподіл фази Fe_3C у структурі композиту можна вважати практично однорідним, враховуючи, що приладова точність визначення концентрації становить ±1 мас.%.

Усі зразки отриманого композиту мають масу на 15,5 ± 0,3 % більше ваги початкового алмазного мікропорошку в комірці високого тиску перед процесом спікання, а оскільки матеріал практично безпористий і двофазний, то можна вважати, що даний композит містить таку ж кількість (мас.%) фази карбіду залізу. Тому, концентрація Fe_3C в отриманому композиті становить 15,5 мас.%. Ці дані підтверджуються оціночними розрахунками концентрації карбіду заліза (15,3 мас.%) відповідно до досліджень на електронному мікроскопі (таблиця). Об'ємний вміст карбіду заліза в матеріалі розраховували виходячи з маси Fe_3C в композиті і його щільності (7,40 г/см^3). Таким чином, об'ємний вміст фази Fe_3C в отриманому композиті становить 7,9 об.%. Виходячи з цього, можна розрахувати теоретичну щільність безпористого двофазного композиту алмаз-Fe_3C з об'ємним вмістом фази алмазу 92,1 % і об'ємним вмістом фази карбіду заліза 7,9 %. Вона дорівнюватиме 3,82 г/см^3. Щільність композиту, отримана методом гідростатичного зважування, має значення 3,80±0,01 г/см^3.

Вміст вуглецю та заліза (мас.%) у спектрах (рис. 3)

Spectrum	C	Fe	Total
Spectrum 1	82.91	17.09	100.00
Spectrum 2	85.04	14.96	100.00
Spectrum 3	85.42	14.58	100.00
Spectrum 4	84.82	15.18	100.00
Spectrum 5	84.83	15.17	100.00
Spectrum 6	84.92	15.08	100.00
Spectrum 7	84.97	15.03	100.00
Spectrum 8	84.10	15.90	100.00

На рис. 4 представлено зображення типової мікроструктури отриманого композиту за результатами електронної мікроскопії.

Овальність форми алмазних зерен в структурі композиту вказує на присутність процесу розчинення дефектної поверхні алмазних мікропорошків при такому рідкофазному спіканні. Мікрорентгеноспектральний аналіз показує, що ділянки білого кольору на мікрофотографії належать до компоненту карбіду заліза. Максимальні лінійні розміри

частинок карбіду заліза, що закристалізували в процесі охолодження після термобаричного спікання, становлять 8–10 мкм.

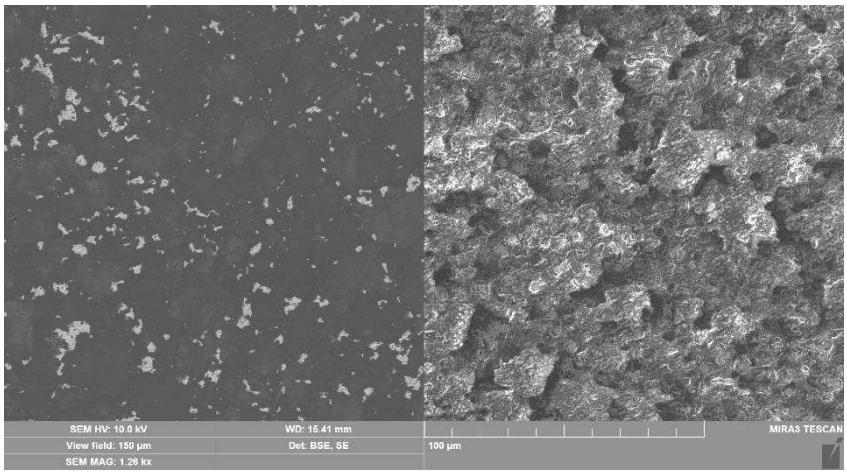

Рис. 4. Зображення мікроструктури композиту у режимі фазового контрасту (зліва) та у режимі світлопольного зображення (справа)

Таким чином, в результаті досліджень особливостей структури композиту, отриманого при термобаричному спіканні системи алмаз-Fe3C, встановлено, що його структура характеризується наявністю алмазного каркаса із міцним зв'язком між алмазними зернами. Композиційний двофазний матеріал має в своєму складі фазу алмазу у кількості 92,1 об.% та фазу карбіду заліза в кількості 7,9 об.%. Встановлено, що у структурі композиту фаза Fe_3C знаходиться у вигляді макровключень у міжзеренному просторі алмазних частинок. 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».

D.L. Korostyshevskiy, A.O. Chumak[1]; A.I. Bykov[2]; Yu.O. Melniichuk[1], D.A., Stratiichuk, A.S. Osipov[1]

[1]V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of NAS Ukraine
[2]I.M. Frantsevich Institute for Problems of Materials Science of NAS Ukraine

THERMOBARIC SINTERING OF THE DIAMOND-Fe_3C COMPOSITE AND ITS STRUCTURAL FEATURES

The composite samples were produced by the sintering of the diamond–Fe_3C system using infiltration of the diamond micropowders by the iron carbide melt under high pressure of 7.7 GPa and high temperature of 2100 K. The composite samples contain diamond in the amount of 92.1 vol.% and iron carbide in the amount of 7.9 vol.%. The microstructure of the composite is characterized by the presence of a diamond frame with a strong bond between the diamond grains. It was established that the Fe_3C phase has the form of macroinclusions in the intergranular space of diamond particles into the structure of the composite.

Key words: *diamond, iron carbide, high pressure, composite, structure.*

Література

1. Шульженко А.А., Гаргин В.Г., Шишкин В.А., Бочечка А.А. Поликристаллические материалы на основе алмаза. – К.: Наукова думка, 1989. – 192 с.
2. Петруша И.А., Осипов А.С., Никишина М.В. и др. Превентивное действие нитрида кремния при высокотемпературном спекании кубического нитрида бора в условиях высоких давлений / / Сверхтв. матер. – 2015. – № 4. – С. 12–27.
3. Osipov A.S., Klimczyk P., Cygan S., et al. Diamond-$CaCO_3$ and diamond-Li_2CO_3 materials sintered using the HPHT method // J. of the Eur. Cer. Soc. – 2017. – Vol. 37. – P. 2553-2558.
4. Yin L.-W., Li M.-S., Cui J.-J., et al. Diamond formation using Fe_3C as a carbon source at high temperature and high pressure // J. of Crystal Growth. – 2002. – Vol. 234. – P. 1–4.
5. Bataleva Yu.V., Polynov Yu.N., Borzdov Yu.M., et al. Conditions for diamond and graphite from iron carbide at the P-T parameters of lithospheric mantle // Rus. Geology and Geophysics. – 2016. – Vol. 57. – P. 176–189.
6. Bataleva Yu.V., Polynov Yu.N., Borzdov Yu.M., et al. Iron carbide as a source of carbone for graphite and diamond formation under lithospheric mantle P-T parameters // Lithos.- 2017. – Vol. 286-287. – P. 151–161.
7. Davydov S.V. Phase equilibria in the carbide region of the iron-carbon phase diagram // Steel in Trans. – 2020. – Vol. 50, N. 12. – P. 888–896.
8. Yin L.-W., Li M.-S., Liu Y.-X., et al. Diamond homo-epitaxial growth from carbide under high temperature-high pressure // Chemical Physics Letters. – 2002. – Vol. 363. – P. 211–218.

Надійшла 06.07.22

References

1. Shulzhenko, A.A., Gargin, V.G., Shishkin, V.A., & Bochechka, A.A. (1989). *Policristallicheskie materialy na osnove almaza [Polycrystalline materials based on diamond].* Kiev: Naukova Dumka [in Russian].
2. Petrusha, I.A., Osipov, A.S., Nikishina, M.V., et al. (2015). Preventivnoe deistvie nitrida kremniia pri vysokotemperaturnom spekanii kubicheskoho nitrida bora v usloviiakh vysokikh davlenii [Preventive action of silicon nitride during high-temperature sintering of cubic boron nitride under high pressure conditions]. *Superhard materials – Superhard Materials, 4,* 12–26.
3. Osipov, A.S., Klimczyk, P., Cygan, S., et al. (2017). Diamond–$CaCO_3$ and diamond–Li_2CO_3 materials sintered using the HPHT method. *Journal of the European Ceramic Society, 37,* 2553–2558.
4. Yin, L.-W., Li, M.-S., Cui, J.-J., et al. (2002). Diamond formation using Fe_3C as a carbon source at high temperature and high pressure. *Journal of Crystal Growth, 234,* 1–4.
5. Bataleva,Yu.V., Polynov, Yu.N., Borzdov, Yu.M., et al. (2016). Conditions for diamond and graphite from iron carbide at the P-T parameters of lithospheric mantle. *Rus. Geology and Geophysics*, *57,* 176–189.
6. Bataleva,Yu.V., Polynov, Yu.N., Borzdov, Yu.M., et al. (2017). Iron carbide as a source of carbone for graphite and diamond formation under lithospheric mantle P-T parameters. *Lithos*, *286-287,* 151–161.
7. Davydov, S.V. (2020). Phase equilibria in the carbide region of the iron-carbon phase diagram. *Steel in Translation, 50,* 888–896.
8. Yin L.-W., Li M.-S., Liu Y.-X., et al. (2002). Diamond homo-epitaxial growth from carbide under high temperature-high pressure. *Chemical Physics Letters, 363,* 211–218.