

О. О. Бочечка, д-р. техн. наук; **О. І. Чернієнко**, **Т. О. Куриляк**, кандидати техн. наук;
А. Г. Филипович; **В. О. Веніков**, **А. О. Лямцева**, аспіранти

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська 2, 04074
м. Київ, bochchka@ism.kiev.ua, o.cherniyenko@gmail.com*

УЩІЛЬНЕННЯ ЗА ВИСОКОГО ТИСКУ І ВИСОКОЇ ТЕМПЕРАТУРИ АЛМАЗНОГО ПОРОШКУ З ТИТАНОВИМ ПОКРИТТЯМ

За тиску 7,7 ГПа досліджено температурну залежність та кінетику ущільнення алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–B–C, з титановим покриттям алмазної поверхні. Нанесення покриття на поверхню алмазних зерен було проведено методом газотранспортного переміщення металу в газовому середовищі галогенідів. Спікання здійснювали в апараті високого тиску типу «тороїд», температура спікання варіювалася від 1300 до 1850 °С. Встановлено, що титанове покриття на поверхні зерен алмазу значно впливає на процес спікання, інтенсифікуючи процес ущільнення в початковий період, а також знижує температуру спікання, за якої досягається максимальний рівень ущільнення, від 1800 до 1450 °С. Дослідження структури та елементного складу одержаних зразків алмазного композиційного матеріалу показало, що вдалось отримати рівномірний розподіл титану в об'ємі зразка. В однорідній структурі зразків наявний каркас із крупних зерен алмазу.

Ключові слова: алмазний порошок, титанове покриття, високий тиск, спікання, ущільнення, загальна пористість, відкрита пористість

Вступ

Алмазні полікристалічні матеріали (АПМ) та алмазні композиційні матеріали (АКМ) отримують методом спікання за високого тиску і високої температури – *High Pressure High Temperature (HPHT)*, оскільки під час спікання без високого тиску алмаз графітується. Проте в порах між алмазними зернами в складі повітря присутній кисень, який під час спікання за високого тиску вступає у взаємодію з алмазом і таким чином спричиняє його небажану деградацію.

Ідея даної роботи полягає в тому, щоб для створення АКМ використати алмазні порошки, поверхня яких захищена покриттям титану.

Відомо [1, 2], що титан в ряді карбідоутворюючих металів проявляє найбільшу хімічну активність. Взаємодіяти з алмазом він починає за температури 700 °С, а температура початку графітизації технічних алмазних порошків знаходиться в діапазоні 650 – 800 °С.

Чутливими характеристиками процесу ущільнення під дією високого тиску та високої температури є густина та пористість отриманих матеріалів. В даній роботі проведено дослідження густини та пористості полікристалів, спечених методом HPHT з покритих титаном алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C.

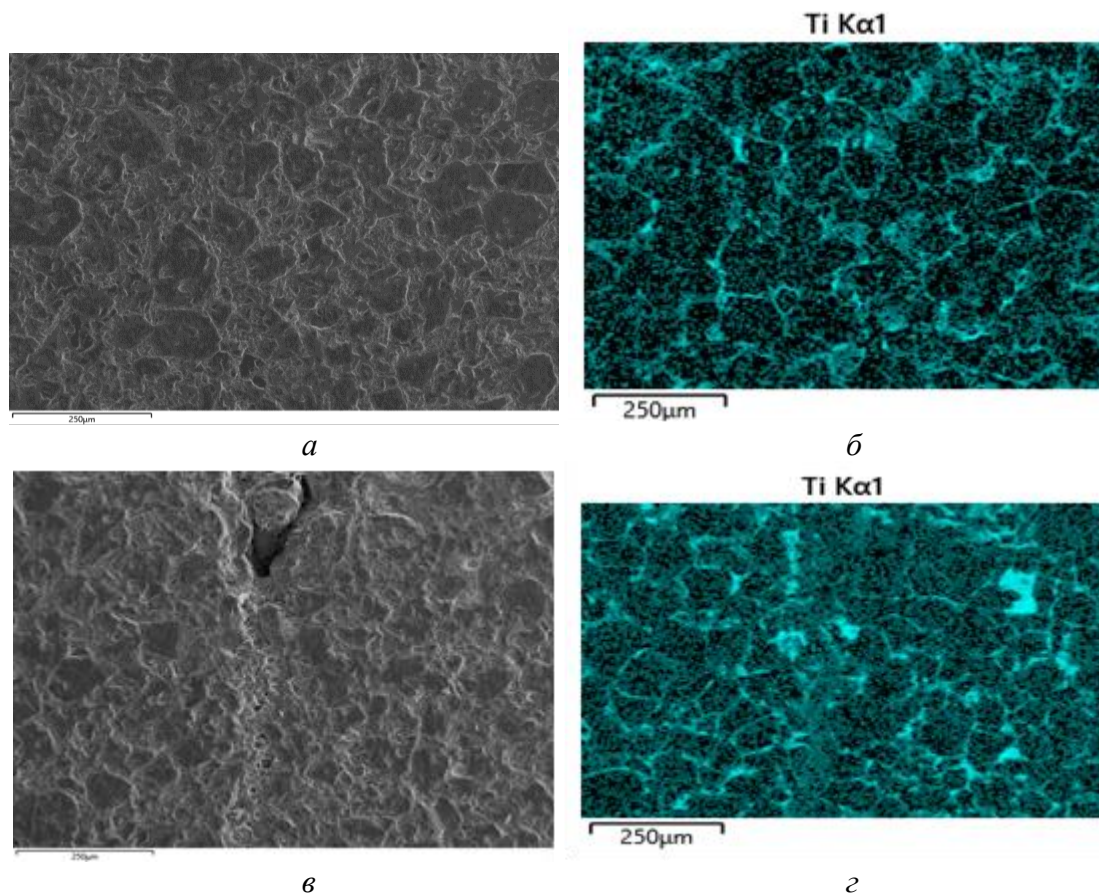
Методика експерименту

Для досліджень використали алмазний порошок, синтезований в ростовій системі Mg–Zn–B–C за тиску 8 ГПа та температури 1700 °С. Після синтезу проведено хімічне очищення продукту синтезу, класифікації за зернистістю не проводили, розмір зерен не перевищує 125 мкм. Нанесення покриття на поверхню зерен алмазного порошку було проведено методом газотранспортного переміщення металу в газовому середовищі галогенідів [3]. Масова частка титану в одержаній суміші складала 1,5%.

Спикання здійснювали в апараті високого тиску (АВТ) типу «тороїд» за тиску 7,7 ГПа, температура спикання варіювалася від 1300 до 1850 °С. Густина АКМ визначали методом гідростатичного зважування. Відкриту пористість розраховували як відношення об'єму води, що залишається в порах зразка, до об'єму зразка. Загальну пористість – одиниця мінус відношення густини зразка до значення густини монокристал алмазу (3,511 г/см³). Під час розрахунку пористості нехтували наявністю титану, так як вплив його об'єму на відхилення від результатів розрахунків не перевищує 0,5 %. Структуру поверхні шліфів зразків композиту та їхній елементний склад досліджували на растровому електронному мікроскопі *EVO 50 XVP*.

Результати дослідження та їх обговорення

Дослідження структури та елементного складу (рисунок) одержаних зразків АКМ показало, що в результаті нанесення титану на поверхню зерен вдалось отримати рівномірний розподіл титану в об'ємі зразка. Структура таких зразків є однорідною. Крупні зерна алмазу утворюють каркас даних матеріалів.



Мікроструктура та розподіл титану в зразках АКМ №1 (а, б) та АКМ №3 (в, з).
Зображення у відбитих електронах (а, в) та характеристичному випромінюванні *Ti Ka* (б, з)

Результати визначення густини АКМ наведено в табл. 1.

Зразки АКМ, отримані за температури 1500 °С з алмазного порошку ростової системи Mg–Zn–B–C з титановим покриттям, мають максимальне значення густини. Значення густини 1 і 4 зразків є більш низькими. Для порівняння, оптимальна температура спикання АПМ (з алмазних порошоків, синтезованих в системі Ni–Mn–C, не покритих титаном) становить 1800 °С, а густина не перевищує значення 3,4 г/см³ [4], що є близьким до густини першого зразка, отриманого за температури 1300 °С. Отже, покриття з титану на алмазних частинках, маса

якого незначна порівняно з масою частинок, суттєво впливає на процес їхнього ущільнення за високого тиску, знижуючи температуру, за якої досягається максимальне значення густини отриманого полікристалічного композиту.

Таблиця 1. Густина та пористість зразків АКМ, спечених за тиску 7,7 ГПа та різних температур.

№	Температура T , °C	Тривалість спікання t , с	ρ , г/см ³	Загальна пористість, %	Відкрита пористість, %	Відносна відкрита пористість, %
1	1300	20	3,36	4,92	3,17	64
2	1500	20	3,45	2,18	0,72	33
3	1650	20	3,42	3,08	0,28	9
4	1850	17	3,29	6,82	1,10	16

Якщо поряд із значенням густини врахувати загальну і відкриту пористість зразків, то це дасть певну інформацію про процеси, які супроводжують ущільнення за різних температур. Варто відмітити, що кількість титану однакова для всіх зразків і не перевищує 1,1% за об'ємом, тому вклад об'єму титану в заповнення пор є однаковим, а зміни даних характеристик у різних зразків визначаються процесами ущільнення і графітизації алмазу під час спікання. Так загальне значення густини, або оберненої характеристики – загальної пористості, є результатом ущільнення внаслідок руйнування частинок і їхнього взаємного проковзування.

Значення відкритої пористості визначається поряд із структурою пор також ступенем заповнення міжалмазних проміжків. У випадку спікання алмазних порошоків за незначного вкладу пластичності в ущільнення пори можуть бути відкритими або заповненими графітом. Тому величина відкритої пористості пов'язана із ступенем графітизації. Також деякі пори можуть бути відкритими лише з однієї сторони і надто вузькими, що створює у випадку неокисненої поверхні титанового покриття, яке не змочується водою, значну капілярну протидію проникненню дистильованої води під час гідростатичного зважування, і вони будуть визначатись як закриті.

Розглянемо зразок № 4. В процесі спікання за температури 1850 °C на 17 секунд відбулась спонтанна розгерметизація комірки високого тиску. В результаті тиск різко знизився, а нагрівання продовжувалося близько 1 секунди. Значення густини даного зразка найнижче і, відповідно, значення пористості максимальне. При цьому відкрита пористість складає всього 16 % від загальної. Імовірно, це пов'язано з тим, що більшість пор заповнена графітом.

Значення густини зразка № 1 нижче, ніж у зразків № 2 і № 3, але вище, ніж у зразка № 4; при цьому значення відкритої пористості становить 64 % від загальної. Це свідчить про те, що за даної температури спікання відбулося менше ущільнення, а пори не заповнені продуктом графітизації.

Зразки № 2 і № 3 мають близькі значення густини, відповідно, і загальної пористості. Проте частка відкритої пористості в зразку № 3 (9 %) нижча ніж в зразку № 2 (33%). Імовірно, це свідчить про різну ступінь графітизації, яка вище в зразку № 3 порівняно з № 2. Таким чином, можна вважати, що для досягнення максимальної густини і мінімальної графітизації найбільш оптимальними параметрами є параметри отримання зразка № 2, а саме спікання тривалістю 20 секунд за тиску 7,7 ГПа і температури 1500 °C.

Результати досліджень кінетики процесу ущільнення наведено в табл. 2. Зразки № 5 і № 6 мають густину, суттєво меншу від максимальної. Проте у зразку № 5 відкрита пористість знаходиться на рівні 65% від загальної, тоді як в зразку № 6 вона становить лише 11%. Імовірно, в зразку № 5 не відбулося графітизації, а його густина не досягла максимуму. На даному етапі спікання густина зразків ще зростає. Значення густини зразка № 6 нижче оптимального, а відкрита пористість, як і в зразку № 4, має низьке відносне значення, що

свідчить про закритість пор та значну графітизацію, яка призвела до збільшення об'єму зразка. Подальше збільшення тривалості спікання призводить до ще більшої графітизації і деградації алмазних зерен.

Таблиця 2. Густина та пористість зразків, спечених за різної тривалості спікання та сталої температури

№	Температура $T, ^\circ\text{C}$	Тривалість спікання t, c	$\rho,$ г/см^3	Загальна пористість, %	Відкрита пористість, %	Відносна відкрита пористість, %
5	1550	5	3,28	7,05	4,66	66
6	1550	30	3,37	4,51	1,52	11
7	1450	10	3,44	2,6	1,22	34
8	1450	30	3,46	2	0,72	12
9	1500	45	3,41	3,37	1,91	8

Значення густини зразків № 7 та № 8 є близькими і знаходяться на рівні максимуму, незважаючи на те, що тривалість спікання у одного становить 10 с, а в іншого 30 с; проте максимальне значення – саме у зразка з тривалістю 30 секунд спікання. Температура спікання даних зразків становить 1450 °С. В них пористість низька і знаходиться в діапазоні від 2 до 2,6 % об'єму зразка, тому вплив капілярних сил буде більшим на результати визначення відкритої пористості. Цим припущенням можна пояснити досить низьку відносну відкриту пористість зразка № 7, яка становить 34 % – тобто, можна вважати, що пори досить вузькі, відсутнє змочування, і капілярні сили протидіють проникненню води в пори. Але тенденція збільшення закритості пор із збільшенням тривалості спікання зберігається: так, у зразка № 8 відносна відкрита пористість становить лише 12 %. Отже, за температури 1450°С збільшення тривалості спікання від 10 до 30 секунд викликає незначне зростання густини та продовження процесу графітизації, проте цей процес досить повільний.

Зразок № 9 отримали за температури 1500 °С упродовж 45 секунд. Як можна бачити, густина даного зразка знизилася, імовірно, за рахунок графітизації у порівнянні зі зразком № 2, спеченим за такої ж температури упродовж меншого часу. Проте навіть за такої тривалості спікання густина даного зразка є вищою, ніж густина зразків, спечених з алмазних порошків без добавок [4].

Таким чином, 1,5 % масової частки титану, нанесеного на поверхню зерен алмазу, значно впливає на процес спікання, інтенсифікуючи процес ущільнення в початковий період, а також знижує температуру спікання, за якої досягається максимальний рівень ущільнення, від 1800 до 1450 °С. Однією з причин інтенсифікації спікання може бути зниження взаємного тертя частинок з нанесеним титановим шаром під час їхнього проковзування під дією високого тиску та високої температури. Як зазначається в роботі [5], внаслідок цього збільшується рівень ущільнення алмазного порошку під дією високого тиску за кімнатної температури.

В роботі [6], де описано напилення титану на алмазні зерна у вакуумі в інтервалі температур до 1100 °С, повідомляється, що на межі поділу алмаз-титан утворюється карбід титану. Товщина титанового шару, напиленого на алмазних зернах, виходячи із наведених зображень мікроструктури, складає кілька мікрон. В публікації [7] показано, що графітизація алмазу сильно активується у присутності металів у поєднанні із киснем. Таким чином, можна припустити, що відбуваються два процеси: графітизація алмазу через каталітичний ефект поєднання титану і кисню та процес утворення карбіду титану, який по завершенню припинить графітизацію. Оскільки максимальна густина АКМ була отримана за температури 1450 °С, імовірно, подальше підвищення температури знижує енергію графітизації більше, ніж

енергію утворення карбіду титану. Для перевірки даних припущень потрібно проводити подальші дослідження.

Висновки

Нанесення титану на поверхню зерен алмазу значно впливає на процес спікання, інтенсифікуючи процес ущільнення в початковий період, а також знижує температуру спікання, за якої досягається максимальний рівень ущільнення, від 1800 до 1450 °С.

Для досягнення максимальної густини АКМ і мінімальної графітизації зерен алмазу оптимальними параметрами спікання є тривалість 20 секунд за початкового тиску 7,7 ГПа і температури 1500 °С.

Дослідження структури та елементного складу одержаних зразків АКМ показало, що в результаті нанесення титану на поверхню зерен вдалось отримати рівномірний розподіл титану в об'ємі зразка. Структура таких зразків є однорідною. Крупні зерна алмазу утворюють каркас даних матеріалів.

**O. Bochechka, O. Cherniyenko, T. Kyryliak, A. Fylypovych,
V. Venikov, A. Liamtseva**

V. N. Bakul Institute for Superhard Materials of National Academy of Sciences of Ukraine

HIGH PRESSURE HIGH TEMPERATURE CONSOLIDATION OF DIAMOND POWDER WITH TITANIUM COATING

At a pressure of 7.7 GPa, the temperature dependence and compaction kinetics of diamond powder synthesized in the Mg–Zn–B–C system with a titanium coating on the diamond surface were investigated. The coating on the surface of the diamond grains was carried out by the method of gas transport movement of the metal in the gaseous medium of halides. Sintering was carried out in a high-pressure apparatus of the "toroid" type, the sintering temperature varied from 1300 to 1850 °C. It was established that the titanium coating on the surface of the diamond grains significantly affects the sintering process, intensifying the densification process in the initial period, and also reduces the sintering temperature, at which the maximum level of densification is reached, from 1800 to 1450 °C. The study of the structure and elemental composition of the obtained samples of the diamond composite material showed that it was possible to obtain a uniform distribution of titanium in the volume of the sample. A framework of large diamond grains is present in the homogeneous structure of the samples.

Key words: *diamond powder, titanium coating, high pressure, sintering, compaction, total porosity, open porosity*

Література

1. Беров Ж. З., Карамурзов Б. С., Глибеков А. Х. и др. Выбор материала покрытия на алмазные зерна и оптимизация его толщины. *Сверхтвердые материалы*. 1998. № 5. С. 55–61.
2. Кушталова И.П., Стасюк Л.Ф. Закономерности образования граничных слоев в системе алмаз – переходной металл. *Процессы взаимодействия на границе раздела фаз*. Киев, ИСМ НАН УССР. 1982. С. 13–16.
3. Шефер Г. Химические транспортные реакции. М.: Мир, 1964. 189 с.
4. Назарчук, С. Н., Бочечка, А. А., Петасюк, Г. А. Белявина, Н. Н. Особенности формирования поликристаллов при спекании под высоким давлением алмазных порошков различной дисперсности. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент–техника и технология его изготовления и применения*. 2008. № 11. С. 157–164.

5. Чернієнко О. І., Веніков 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*. 2022. № 25. С. 209–213.
6. Шарин П. П., Акімова М. П., Попов В. И. Структурно-фазовое состояние межфазной зоны алмаз–металл при металлизации алмаза переходными металлами. *Машиностроение, материаловедение*. 2019. Т. 21, №4. С. 5–16.
7. Ножкина А. В., Костиков В. И., Дудаков В. Б. Физико-химические процессы на межфазной поверхности алмаза с обрабатываемым материалом. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения*: 2012. №. 15. С. 351–358.

Надійшла 06.10.23

References

1. Berov, Zh. Z., Karamurzov, B., S., Tlibekov, A. Kh. & et al. (1998). Vybora materiala pokrytiia na almaznye zerna i optimizatsiia ego tolshchiny [Selection of coating material for diamond grains and optimization of its thickness]. *Sverkhtverdye materialy – Superhard materials*, (5), 55–61, [in Russian].
2. Kushnalova, I. P., Stasiuk, L. F. (1982). Zakonomernosti obrazovaniia granichnykh sloev v sistemealmaz – perekhodnoi metall [Formation regularities of boundary layers in the diamond – transition metal system] *Protsessy vzaimodeistviia na granitse razdela faz – Interaction processes at the interface* (p. 13–16). Kiev, ISM NAN USSR [in Russian].
3. Shefer, G. (1964). *Khimicheskie transportnye reaktsii [Chemical transport reactions]*. Moskva: Mir [in Russian].
4. 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].
5. Cherniienko, O. I., Venikov, V. O., Liantseva, A. O. & et al. (2022). Ushchilnennia almaznykh poroshkov z tytanovym pokryttiam pid diieiu vysokoho tysku za kimnatnoi temperaturoy [Compaction of titanium-coated diamond powders under high pressure at room temperature]. *Instrumentalne materialoznavstvo – Instrumental materials science*, 25, 209–213, [in Ukrainian].
6. Sharin, P. P., Akimova, M. P., Popov, V. I. (2019). Strukturno-fazovoe sostoiianie mezhfaznoi zonyalmaz–metall pri metallizatsii almaza perekhodnymi metallami [Structural-phase state of the diamond–metal interphase zone during metallization of diamond with transition metals]. *Mashinostroenie, materialovedenie – Mechanical engineering, materials science*, (V. 21, 4), 5–16, [in Russian].
7. Nozhkina, A. V., Kostikov, V. I., Dudakov V. B. (2012). Fiziko-khimicheskie protsessy na mezhfaznoi poverkhnosti almaza s obrabatyvaemym materialom [Physico-chemical processes on the interphase surface of diamond with the processed material]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiia ego izgotovleniia i primeneniia. – Rock cutting and metalworking tools - technique and technology of its production and application*, 15, 351–358 [in Russian].