

*Канд. техн. наук Д. А. Стратийчук,
д-р хим. наук В. З. Туркевич,
канд. техн. наук А. С. Осипов, К. В. Слипченко
(Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля
НАН Украины, г. Киев, Украина)*

Получение термостабильных высокопрочных композитов в системах Nb—Cr—C_{АЛМ}, Ta—Cr—C_{АЛМ}, Mn—Nb—C_{АЛМ}, V—Cr—C_{АЛМ}

Введение

На сегодняшний день на мировом рынке алмазного инструмента существует несколько базовых материалов, которые выполняют ту или иную функцию в зависимости от поставленных задач. Как правило, это материалы, полученные в системах C_{АЛМ}—Co, C_{АЛМ}—Si [1; 2], а также недавно разработанные композиты на основе C_{АЛМ}—Ca(Mg)CO₃ [3—5]. Процесс спекания в таких системах является жидкофазным, что позволяет получить прочную связь алмаз—алмаз или успешно закрепить алмазные зёрна в матрице наполнителя. Однако к основным недостаткам такого рода материалов следует отнести (как в случае применения системы C_{АЛМ}—Co) низкую термостойкость, а также повышенную хрупкость [1], что зачастую ограничивает их применение в буровом инструменте, где, как известно, возможны ударно-динамические нагрузки. Следовательно, получение композиционного алмазсодержащего материала, который будет сочетать в себе высокую термостойкость и трещиностойкость, является актуальной проблемой современного материаловедения. Среди связующих фаз очень перспективными являются бориды кремния и алюминия [6; 7], а также двойные карбиды 4d-металлов [8], которые являются нестехиометрическими соединениями и, как правило, представлены рядами твёрдых растворов с дефектным по углероду составом. Именно такие вещества имеют положительный потенциал по отношению к алмазному углероду и способны путем твердофазных реакций при высоких температурах образовывать прочные мостиковые связи карбид—алмаз—карбид, что приводит в конечном итоге к получению высокопрочного и термостабильного (за счет карбидной фазы) материала.

Экспериментальная часть

Исследование процессов спекания, а также получение опытных лабораторных образцов проводили в Институте сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля в аппарате высокого давления (АВД) типа «тороид-30» на прессовой установке ДО 044 усилием в 20 МН. В качестве нагревателя использовали полые графитовые цилиндры. Спекаемый порошок был изолирован от графитового нагревателя втулкой из CsCl и помещен в капсулу из Ta с толщиной стенок 0,2 мм. Ячейка высокого давления (ЯВД) была предварительно проградуирована по давлению и температуре

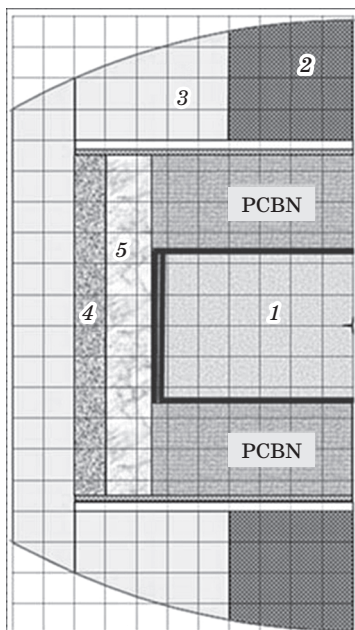


Рис. 1. Схема ячейки высокого давления (ЯВД) в разрезе

1 — исследуемый образец в Ta-капсуле; 2 — токоввод из керамики на основе ZrO_2 /графит; 3 — контейнер из блочного $CaCO_3$; 4 — графитовый трубчатый нагреватель; 5 — защитная втулка из прессованного CsCl; PCBN — опорные пластины ($h = 1,5$ мм) из высокоплотной керамики на основе cBN (кубического нитрида бора)

в зависимости от усилия прессовой установки и мощности тока. Для градуировки по давлению использован висмут, имеющий фазовые переходы при 2,55 и 7,7 ГПа, а также фазовый переход cBN \Rightarrow hBN (до 9,5 ГПа), а градуировка по температуре получена с использованием платино-платинородиевой (Pt/Pt — 10 % Rh) термопары, введенной в область реакционного спекания. В качестве исходных микропорошков были выбраны алмазный синтетический микропорошок (АСМ) зернистости 28/20, а также инструментальные микропорошки двойных карбидов: $Nb_{0,33}Cr_{0,66}C_{0,92}$, $Ta_{0,33}Cr_{0,66}C_{0,92}$, $Mn_{0,33}Nb_{0,66}C_{0,92}$, $V_{0,33}Cr_{0,66}C_{0,92}$ со средним размером зерна 1–3 мкм. Путем жидкофазного смешивания на протяжении 24 ч в среде изопропилового спирта с использованием шаров из ZrO_2 были получены мультигомогенные смеси алмаз—двойной карбид, в которых доля карбида составляла 20 % об. В дальнейшем эти смеси размещали в ячейке высокого давления (см. рис. 1) и подвергали термобарической обработке при $T \leq 2200$ °С и $p = 9,5$ ГПа на протяжении не менее 7 мин.

В результате были получены хорошо сформированные цилиндры (\varnothing 7 мм, h — 3,18 мм) для последующих исследований. XRD-анализ проводили на рентгеновской установке Stoe Stadi MP (фильтрованное CuK_α -излучение с длиной волны 0,154 нм); измерение микротвердости осуществляли на приборе ERNST Leitz GmbH Wetzlar Germany при нагрузках до 5 кг (HV50) с использованием пирамиды Виккерса; стойкость к окислению исследовали термогравиметрическим анализом (ТГ, ДТА) на установке Q-1500 System Paulik (Hungary). SEM-анализ был проведен на приборе марки BS-340, который укомплектован энергодисперсионным анализатором рентгеновских спектров Link-860. Термостойкость полученных керамических образцов определяли по температуре, охлаждение от которой не приводило к деградации физико-механических характеристик. Испытания проводили в печи шахтного типа СПОЛ 11,6 12-МЗ-У4,2 до температур 1800 °С на воздухе. Образцы помещались в предварительно разогретую печь и выдерживались в течение 5 мин, после чего извлекались для последующих измерений физико-механических свойств.

Результаты и их обсуждение

Для получения прочных керамических материалов для композиции алмаз—двойной карбид необходимо сформировать прочные мостиковые связи в системе зёрен алмаз—двойной карбид—алмаз. Таким образом, реализуется трехмерная матрица, в которой все алмазные зёрна сцементированы микрочастицами двойного карбида. Поскольку двойные карбиды являются тугоплавкими соединениями, все процессы в выбранных системах будут проходить в твердофазных условиях. Именно поэтому были выбраны длительные по времени высокотемпературные эксперименты с использованием давлений не менее 9,5 ГПа, а мультигомогенные смеси готовили с особой тщательностью. Анализ данных ультразвуковой диагностики (Panametries EPOCH III Model 2300) и результатов измерения микромеханических характеристик (HV, K_{1C}) показал следующие свойства материалов при различных составах и способах их получения (таблица).

Так, было показано, что наиболее высокими физико-механическими характеристиками обладает керамика, полученная в Ta-, а также Nb-содержащих системах, в то время как V-, Mn-производные обладают сравнительно низким модулем Юнга, твердостью и термостойкостью (таблица). Нагрев выше представленных температур приводит к достаточно резкому

Свойства полученных керамических материалов

$\text{Nb}_{0,33}\text{Cr}_{0,66}\text{C}_{0,92} + \text{C}_{\text{АЛМ}}$	$\text{Ta}_{0,33}\text{Cr}_{0,66}\text{C}_{0,92} + \text{C}_{\text{АЛМ}}$	$\text{Mn}_{0,33}\text{Nb}_{0,66}\text{C}_{0,92} + \text{C}_{\text{АЛМ}}$	$\text{V}_{0,33}\text{Cr}_{0,66}\text{C}_{0,92} + \text{C}_{\text{АЛМ}}$
Условия спекания $p \sim 9,5$ ГПа, $T \sim 1950^\circ\text{C}$, $\tau - 7$ мин			
Модуль Юнга 887 ГПа	Модуль Юнга 916 ГПа	Модуль Юнга 828 ГПа	Модуль Юнга 758 ГПа
HV50 = 51 ГПа $K_{1C} = 5,3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	HV50 = 55 ГПа $K_{1C} = 6,1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	HV50 = 48 ГПа $K_{1C} = 4,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	HV50 = 45 ГПа $K_{1C} = 4,9 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$
Термостойкость, $^\circ\text{C}$			
~ 1750	~ 1800	~ 1600	~ 1400

разупрочнению керамики. Для изученных керамических материалов это связано, в первую очередь, с процессами графитизации алмаза, а также с общими окислительными процессами. Так, керамика, в состав которой входит Ta-содержащие соединения, проявляет наибольшее значение термостойкости ($\sim 1800^\circ\text{C}$), так как двойной карбид $\text{Ta}_{0,33}\text{Cr}_{0,66}\text{C}_{0,92}$, входящий в ее состав, наиболее стоек к окислению по сравнению с другими рассмотренными двойными карбидами. Следует отметить, что, измеряя термостойкость в вакууме, температурные показатели будут значительно выше и могут достигать значений 2100°C и выше, а разупрочнение керамики будет связано исключительно с процессами фазового превращения алмаз—графит. Но поскольку предполагается, что данная керамика будет эксплуатироваться в буровых долотах и коронках, работающих в атмосферных условиях, данные исследования не проводились.

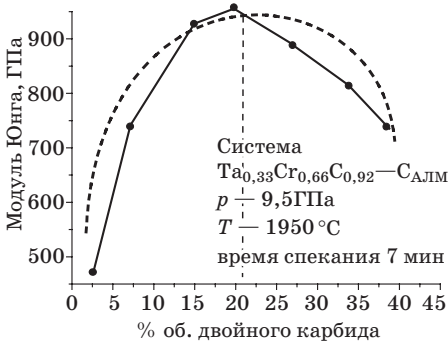


Рис. 2. Зависимость модуля Юнга полученной керамики от содержания двойного карбида в исходной смеси

При изучении зависимости процентного содержания двойных карбидов в исходной смеси алмаз/двойной карбид от показателя модуля Юнга были получены результаты, которые хорошо согласуются с теорией заполнения межалмазного пористого пространства для квазигидростатических перкаляционных систем со сквозной пористостью. Таким образом, при добавлении имен-

но ~ 20 % об. (рис. 2) микропорошка двойного карбида (1—3 мкм) в исходный АСМ 28/20 была получена полидисперсная смесь, которая в дальнейшем под действием высокого давления и температуры спекается в высокоплотный малопористый материал с высокими физико-механическими характеристиками, где алмазные зёрна имеют максимальное количество межчастичных контактов алмаз—карбид—алмаз.

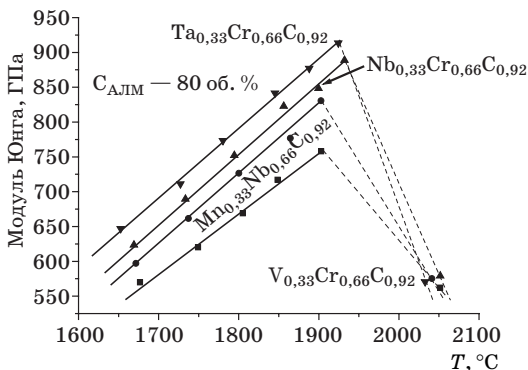


Рис. 3. Зависимость модуля Юнга от температуры спекания в системе $C_{АЛМ}$ — двойной карбид (~ 20 % об.)

На рис. 3 приведены данные зависимости модуля Юнга полученных материалов от температуры их спекания. Как следует из представленных графиков, наиболее оптимальным температурным интервалом спекания является 1900—1800 °C, после чего идет значительный спад свойств за счет активной графитизации алмаза и, как следствие, разупрочнение композита. В свою очередь, недостаточно высокие температуры (менее 1900 °C) не позволяют сформировать прочные межчастичные связи.

На рис. 4 представлены данные XRD-анализа для Ta-содержащей керамики, как наиболее прочной и термостойкой, а также

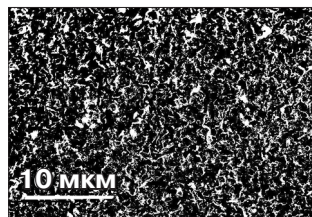
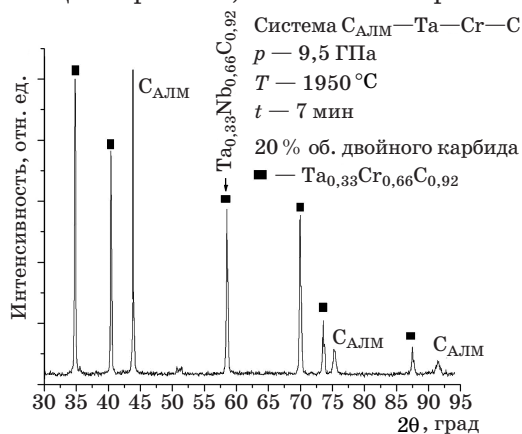


Рис. 4. Данные XRD-анализа для керамики, полученной в системе $Ta_{0,33}Cr_{0,66}C_{0,92} + C_{АЛМ}$, а также SEM-изображение данного композита

общий вид поверхности в отраженных электронах (SEM-анализ). Следует отметить, что согласно XRD-анализу все изученные керамики состоят из алмаза, исходного двойного карбида и небольших примесей (2—3 %) монокарбидов, которые образуются в результате термической диссоциации двойного карбида. Эти процессы термораспада не оказывают заметного влияния на конечные физико-механические и эксплуатационные свойства спеченных материалов. Полученные в результате такого распада монокарбиды оседают в межзёренном пространстве, способствуя тем самым дополнительной термозащите алмазных зёрен.

Выводы

Таким образом, были изучены фазовые равновесия в системах двойной карбид 4d-металла — C_{ALM} при высоком давлении. Показано, что для получения высокопрочного термостабильного композита наиболее эффективной связующей фазой для алмазного микропорошка являются двойные карбиды состава $Nb_{0,33}Cr_{0,66}C_{0,92}$, и $Ta_{0,33}Cr_{0,66}C_{0,92}$ в количестве 20 % об. Полученные керамические материалы, благодаря своей термостойкости (таблица), могут найти широкое применение в камнеобрабатывающей и буровой индустрии.

Библиографический список

1. The diamond-tungsten carbide polycrystalline composite material / S. N. Nazarchuk, A. A. Bochechka, V. S. Gavrilova [et al.] // *J. Superhard Materials*. — 2011. — Vol. 33, No 1. — P. 1—12.
 2. Scott D. E. The history and impact of synthetic diamond cutters and diamond enhanced insert on the oil and gas industry / D. E. Scott // *Ind. Diamond Rev.* — 2006. — Vol. 1. — P. 48—55.
 3. Thermally stable polycrystalline diamond sintered with calcium carbonate / [J. E. Westraadt, N. Dubrovinskaia, J. H. Neethling, I. Sigalas] // *Diamond Relat. Mater.* — 2007. — No 16. — P. 1929—1935.
 4. Hong S. M. Nucleation of diamond in the system of carbon and water under very high pressure and temperature / S. M. Hong, M. Akaishi, S. Yamaoka // *J. Cryst. Growth*. — 1999. — Vol. 200. — P. 326—328.
 5. Литвин Ю. А. Алмазиты: быстрый рост в контакте графита и карбонатных расплавов (опыты при 7,5—8,5 ГПа) / Ю. А. Литвин, А. В. Спивак // *Доклады Академии наук*. — 2003. — Т. 391, № 5. — С. 673—677.
 6. Thermodynamic calculation of the Al—B system at pressures to 8 GPa / [Turkevich V. Z., Stratiichuk D. A., Tonkoshkura M. A., Bezhenar N. P.] // *J. Superhard Materials*. — 2014. — Vol. 36, No 6. — P. 437—439.
 7. Тонкошкура М. А. Формирования сверхтвердых фаз в системах C_{ALM} — AlB_{12} и C_{ALM} — AlB_2 в условиях высоких давлений и температур / М. А. Тонкошкура, Д. А. Стратийчук, В. З. Туркевич // *Сверхтвердые материалы*. — 2011. — № 1. — С. 93—96.
 8. Hong S. High-pressure synthesis of heat-resistant diamond composite using a diamond— $TiC_{0,6}$ powder mixture / S. Hong, M. Akaishi, H. Yamaoka // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 1999. — Vol. 82, No 9. — P. 2497—2501.
- Рецензент канд. техн. наук Савина Л. К.*