

<https://doi.org/10.15407/dopovidi2019.10.049>

УДК 539.89

Д.А. Стратійчук¹, В.З. Туркевич¹, В.М. Бушля²

¹ Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ

² Лундський університет, Швеція

E-mail: d_strat@ukr.net

Отримання надтвердих композитів у системі $C_{алм}-SiB_4-WC$ в умовах високих тисків та температур

Представлено академіком НАН України В.З. Туркевичем

В умовах високого тиску (7,7 ГПа) та температури (1600–2200 °С) в апараті високого тиску типу “торід-30” досліджено процеси спікання алмазних мікропорошків у присутності тетрабориду кремнію (SiB_4) та карбиду вольфраму (WC). Експериментально показано, що добавок SiB_4 та WC у кількості 5 % об. кожного цілком достатньо для формування міцного алмазного композита, а процес реакційного спікання краще проводити в температурному інтервалі 1900–2000 °С з витримкою не більше 60 с. За даними XRD-аналізу, при температурах вище 1600 °С SiB_4 взаємодіє з алмазним вуглецем та WC, внаслідок чого утворюються фази β -SiC та W_2B_5 , що розміщуються в міжзеренному просторі і які є зв’язуючими фазами алмазного композита. При температурах вище 2000 °С зафіксовано значну графітизацію алмазних зерен та, як наслідок, різке зниження фізико-механічних характеристик композита. Отриманий при 1950 °С матеріал характеризується низькою пористістю (~0,1 %), високою твердістю ($HV_{10} = 62$ ГПа), тріщиностійкістю ($K_{1C} = 9,7$ МПа · м^{1/2}), модулем Юнга 820 ГПа та термостійкістю ~1100 °С.

Ключові слова: борид кремнію, карбід вольфраму, алмаз, реакційне спікання, високий тиск, твердість, надтверда кераміка.

Значний розвиток сучасної промисловості вимагає створення більш довговічних, термостійких та зносостійких матеріалів інструментального призначення [1]. Алмазні композиційні матеріали завдяки своїй високій твердості та зносостійкості знаходять дуже широке застосування в галузях каменеобробки, буріння, обробки кольорових металів, деревини та пластику [2]. Деякі технологічні завдання стають можливими лише за наявності алмазного ріжучого інструменту [3]. Відомо, що алмазні мікропорошки, як складова надтвердих матеріалів, важко піддаються вільному спіканню, тому всі алмазовмісні композити отримують шляхом реакційного спікання із активаторами [4]. Серед базових є металічний кобальт, порошок кремнію або карбонати лужних металів [5, 6]. Основними недоліками алмазовмісних керамічних матеріалів є їх відносно невисока термічна стійкість, що безпосередньо пов’язано із взаємодією алмазу з киснем повітря по типу хімічної реакції $C_{алм} + O_2 \Rightarrow CO + CO_2$,

© Д.А. Стратійчук, В.З. Туркевич, В.М. Бушля, 2019

ISSN 1025-6415. Допов. Нац. акад. наук Укр. 2019. № 10: 49–56

49

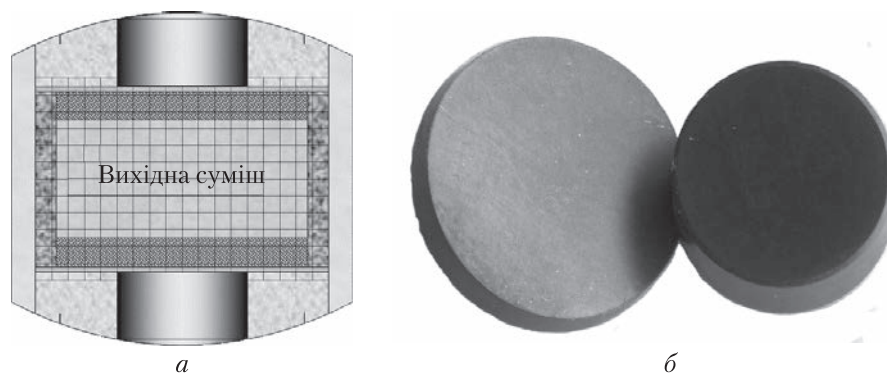


Рис. 1. Спрощена схема комірки високого тиску (а) та загальний вигляд отриманих алмазовмісних пластин (б)

а також зворотним фазовим переходом $C_{\text{алм}} \Rightarrow C_{\text{гр}}$ (графітизацією алмазу), який значною мірою відбувається в міжзеренному просторі та катастрофічно знижує фізико-механічні характеристики матеріалу [7]. Високошвидкісна обробка сплавів, буріння твердих порід в умовах недостатнього охолодження — все це провокує розвиток локальних перегрівів у області різання і негативно впливає на зносостійкість та довговічність алмазного інструменту [8]. Тому отримання керамічних алмазовмісних матеріалів із підвищеною термостійкістю є актуальним завданням сьогодення. Згідно з даними наукових джерел, кремній утворює декілька боридів [9], які є досить реакційноздатними сполуками та мають високі температури плавлення ($T_{\text{пл}}$), а також значну хімічну інертність і термостійкість. Так, сполуки із системи Si—В разом із боридами алюмінію та B_4C використовують як елементи вогнетривкої боридної кераміки. Водночас карбід та бориди вольфраму широко відомі як основа інструментальної та вогнетривкої кераміки [10, 11].

У даній роботі запропоновано метод отримання надтвердих алмазовмісних матеріалів інструментального призначення в системі $C_{\text{алм}}\text{—SiB}_4\text{—WC}$. Дослідження проведені із застосуванням техніки високого тиску в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України на діючому обладнанні.

Методика проведення експерименту. Спінання мікропорошків у вибраній нами системі ($C_{\text{алм}}\text{—SiB}_4\text{—WC}$) проведено в апараті високого тиску (АВТ) типу “тороїд-30” на пресовій установці ДО 044 зусиллям 20 МН, підключеній до промислового комп’ютера. На рис. 1, а зображена спрощена схема комірки високого тиску (КВТ), яка дає змогу проводити експерименти при тисках 7,7 ГПа та температурах до 2500 °С. Перед початком досліджень КВТ була проградуїрована за тиском з використанням фазових переходів у вісмуті (2,55 та 7,7 ГПа при $T = 293$ К) і за температурою шляхом плавлення (при 7,7 ГПа) металів: празеодим (935 °С), Al (1180 °С), Cu (1415 °С), та евтектики Мо—С (2250 °С). При цьому враховано відому залежність $T_{\text{пл}}$ цих металів від тиску. Також для більш достовірних значень температури в області спікання алмазних композитів використано фазовий перехід алмаз \rightarrow графіт в системі $C_{\text{алм}}\text{—Co}$.

Вихідними матеріалами служили мікропорошки $C_{\text{алм}}$ виробництва ElementSix із зернистістю 15–25 мкм (Grade 22), мікропорошок WC та мікропорошок SiB_4 виробництва ABCR із розміром зерен 1–3 мкм.

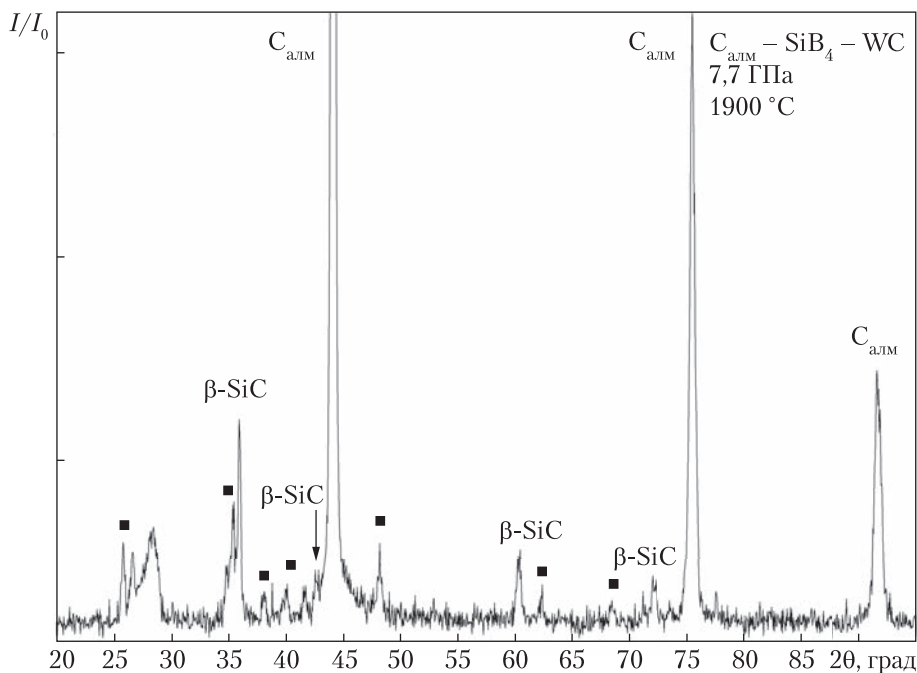


Рис. 2. Результати рентгенофазового аналізу отриманого композита (■ – W_2B_5)

Шляхом мокрого змішування в середовищі ізопропанолу готували гомогенну суміш $C_{алм}/SiB_4/WC$ із співвідношенням компонентів 90 : 5 : 5 об. %. Дану суміш піддавали дегазації у вакуумі (10^{-3} мм рт. ст.) з метою видалення залишків розчинника і кисню повітря та розміщували в центральній частині КВТ у порожнистому графітовому нагрівнику.

Після створення необхідного тиску (7,7 ГПа) шляхом пропускання електричного струму систему нагрівали до заданих температур і загартовували під тиском. Для запобігання надлишкової графітизації алмазної фази час нагріву не перевищував 90 с. Загалом спікання проведено в чотирьох температурних точках: 1600, 1800, 2000, 2200 °C, у результаті чого отримано зразки надтвердої кераміки правильної геометричної форми, які після механічної обробки мали такі розміри: $\varnothing 9,52$ мм, $h = 3,18$ мм (див. рис. 1, б).

Результати та їх обговорення. За даними рентгенофазового аналізу (рис. 2) в усьому температурному інтервалі зафіксована хімічна взаємодія між компонентами.

Тетраборид кремнію, взаємодіючи з алмазним вуглецем та WC, утворює зерна $\beta-SiC$ та W_2B_5 , які в даному випадку є зв'язуючими фазами, що міцно скріплюють алмазний каркас. Цей процес можна пояснити з точки зору більш високої хімічної спорідненості кремнію саме до вуглецю, що призводить до формування хімічно інертного стабільного карбиду кремнію. Борид кремнію в даному випадку є джерелом кремнію та бору. Таким чином, алмазовмісна кераміка на 90 % побудована з алмазних зерен, що зцементовані термостійкою фазою $\beta-SiC$, які разом із боридом вольфраму розташовані в міжзеренному просторі.

На рис. 3, а зображена спрощена схема будови отриманого матеріалу. В даному типі матеріалу не зафіксовано формування неперервного перкаляційного кластера із хімічно зрощеними містками $C_{алм}-C_{алм}$, як для надтвердих композитів, отриманих у системі

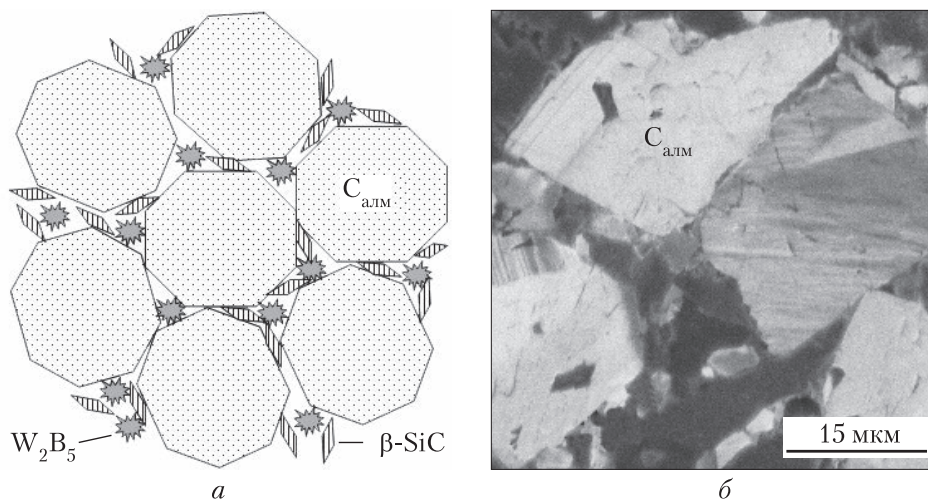


Рис. 3. Схема отриманого при 1900 °С композита (а) та його SEM-зображення (б)

$C_{\text{алм}}$ —Со або $C_{\text{алм}}$ —доломіт. Загалом отримання високоміцних алмазовмісних керамік можливе лише за умов хімічної взаємодії активатора спікання з алмазним вуглецем та внаслідок розчинення алмазного вуглецю в розплаві розчинника з подальшою перекристалізацією. У нашому випадку реалізовано ефект хімічної взаємодії SiB_4 із вуглецевмісними фазами WC та $C_{\text{алм}}$, а сформовані сполуки відіграють роль зв'язок, які цементують алмазні зерна (див. рис. 3, б).

Згідно з даними аналізу залежності густини отриманої кераміки від температури спікання, вже починаючи з температури 1600 °С формується високощільний матеріал ($\rho = 3,34 \text{ г/см}^3$) з низькою пористістю, характеристики якого практично не змінюються до температур початку графітизації алмазу (2150 °С). У результаті вибіркового експерименту при 1400 °С встановлено недоцільність спікання даних матеріалів при таких низьких температурах ($\rho = 2,12 \text{ г/см}^3$).

Шляхом ультразвукової діагностики були досліджені пружні характеристики отриманих матеріалів. На рис. 4, а наведено значення модуля Юнга, що розраховані із швидкостей повздовжніх та поперечних ультразвукових хвиль за відомими формулами. Не беручи до уваги результати вибіркового експерименту при 1400 °С, очевидно, що при температурі в інтервалі 1600–2000 °С формується високоміцна кераміка із модулем Юнга 750–800 ГПа. Значне падіння пружних характеристик при $T > 2000$ °С спричинено графітизацією алмазних зерен, появою графітової фази в міжзеренному просторі і, як наслідок, зумовлює ослаблення композита. У цілому, в разі можливості спікання в АВТ, які здатні створювати тиск 10 ГПа та вище, максимум наведеної на рис. 4, а кривої може бути зміщений в область температур 2300–2400 °С. Відповідно до розробленої нами методики, очевидно, що спікання доцільно проводити при температурах 1900–2000 °С.

З використанням алмазних паст та полірування вільним алмазним абразивом (АСМ 1/0) були виготовлені високоякісні шліфи та вивчені фізико-механічні характеристики отриманих матеріалів. Мікроіндентування проведено за Вікерсом на мікротвердомірі THV-30MDX — навантаження на індентор становило 1 кг у випадку вимірювання мікротвердості та 5 кг для тріщиностійкості, витримка при заданому навантаженні становила 15 с. Згідно з отримани-

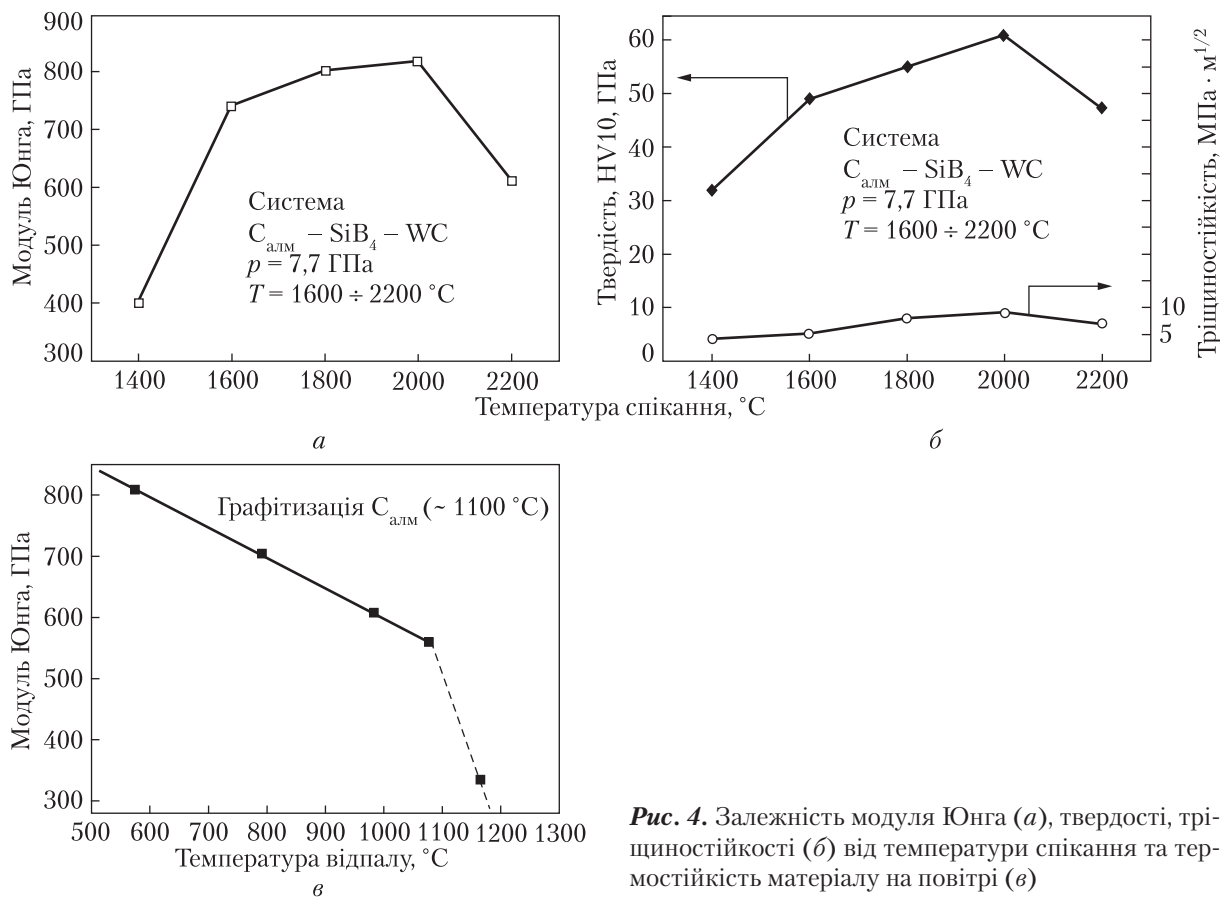


Рис. 4. Залежність модуля Юнга (а), твердості, трщиностійкості (б) від температури спікання та термостійкості матеріалу на повітрі (в)

ми даними (див. рис. 4, б), протестовані матеріали належать до класу надтвердих керамік з максимальною твердістю 62 ГПа при трщиностійкості $9,7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$. Низькі показники твердості та трщиностійкості для керамік, отриманих при $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, пов'язані із недостатньо міцним скріпленням алмазних зерен зв'язуючими фазами та неповним перебігом усіх хімічних реакцій між компонентами, а ефект падіння твердості для матеріалів, отриманих при $T > 2000 \text{ }^\circ\text{C}$, є виключно наслідком графітизації алмазу, що узгоджується з даними ультразвукової діагностики.

Оскільки алмазні композити здатні “працювати” в умовах високих динамічних навантажень, за яких реалізується ефект локального перегріву контактної ділянки різець—оброблювальна поверхня, отримані матеріали були протестовані на термостійкість. Шляхом нагрівання на повітрі до температури $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (3 хв) були проведені повторні акустичні дослідження і встановлено залежність модуля Юнга від температури відпалу (див. рис. 4, в). Так, згідно з одержаними даними, нагрівання до $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ спричинює падіння пружних характеристик на 33 %, а вище $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ — значну графітизацію алмазних зерен з катастрофічним зниженням модуля Юнга. Нагрівання вище $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ перетворює надтверду кераміку в пористу субстанцію, яка розсипається на окремі частини. При високих температурах також стають активними реакції окиснення $\beta\text{-SiC}$ та W_2B_5 з утворенням відповідних оксидів, що остаточно руйнує композит.

Отже, на підставі результатів досліджень встановлено, що формування високоміцних безпористих надтвердих композитів у системі $C_{\text{алм}}-SiB_4-WC$ відбувається зі зміною вихідного фазового складу і не залежить від температури спікання. Отримані керамічні матеріали складаються з алмазних зерен, які зцементовані термостійкими фазами $\beta-SiC$ та W_2B_5 без утворення суцільного алмазного каркаса. Найкращі фізико-технічні характеристики мають керамічні пластини, отримані при температурах 1900–2000 °С. Дані надтверді матеріали після металізації поверхні можуть бути рекомендовані як основа для правлячого та бурового інструменту, а також для обробки деревини чи пластику.

Дослідження виконано в рамках *European Union's Horizon 2020 Research and Innovation Programme, проект Flintstone2020 (грант № 689279), та Visby Scholarship від Swedish Institute (грант № 02757/2016).*

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Scott D.E. The history and impact of synthetic diamond cutters and diamond enhanced inserts on the oil gas industry. *Ind. Diamond Rev.* 2006. № 1. P. 48–55.
2. Clarc I.E., Bex P.A. The use of PCD for petroleum and mining drilling. *Ind. Diamond Rev.* 1999. № 1. P. 43–49.
3. Philbin P., Gordon S. Characterization of the wear behaviour of polycrystalline diamond (PCD) tools when machining wood-based composites. *J. Mater. Process Technol.* 2005. **162–163**. P. 665–672. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.085>
4. Cook M.W., Bossom P.K. Trends and recent developments in the material manufacture and cutting tool application of polycrystalline diamond and polycrystalline cubic boron nitride. *Int. J. Refract. M. H.* 2000. **18**, Iss. 2–3. P. 147–152. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(00\)00015-9](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(00)00015-9)
5. Westraadt J.E., Dubrovinskaia N., Neethling J.H., Sigasal I. Thermally stable polycrystalline diamond sintered with calcium carbonate. *Diam. Relat. Mater.* 2007. **16**. P. 1929–1935. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.08.011>
6. Jianxin D., Hui Z., Ze W., Aihua L. Friction and wear behavior of polycrystalline diamond at temperatures up to 700 °C. *Int. J. Refract. M. H.* 2011. **29**, Iss. 5. P. 631–638 <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.04.011>
7. Paggett J.W., Drake E.F., Krawits A.D., Winholtz R.A., Griffin N.D. Residual stress and stress gradients in polycrystalline diamond compacts. *Int. J. Refract. M. H.* 2002. **20**, Iss. 3. P. 187–194. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(01\)00077-4](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00077-4)
8. Sneddon M.V., Hall D.R. Polycrystalline diamond: manufacture, wear mechanisms, and implications for bit design. *J. Petrol. Technol.* 1988. **40**, Iss. 12. P. 1593–1601. <https://doi.org/10.2118/17006-PA>
9. Olesinski R.W., Abbaschian G.J. The B–Si (Boron-Silicon) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams.* 1984. **5**, Iss. 5. P. 478–484. <https://doi.org/10.1007/BF02872900>
10. Mashadi M., Mohammadijoo M., Honarkar A., Khorshidi Z.N. Preparation of stable $ZrB_2-SiC-B_4C$ aqueous suspension for composite based coating: effect of solid content and dispersant on stability. *J. Ceramics.* 2014. 370851. 6 p. <https://doi.org/10.1155/2014/370851>
11. Kurlov A.S., Rempel A.A. Effect of cobalt powder morphology on the properties of WC–Co hard alloys. *Inorg. Mater.* 2013. **49**, № 9. P. 889–893. <https://doi.org/10.1134/S0020168513080086>

Надійшло до редакції 18.06.2019

REFERENCES

1. Scott, D. E. (2006). The history and impact of synthetic diamond cutters and diamond enhanced inserts on the oil gas industry. *Ind. Diamond Rev.*, No. 1, pp. 48-55.
2. Clarc, I. E. & Bex, P. A. (1999). The use of PCD for petroleum and mining drilling. *Ind. Diamond Rev.*, No. 1, pp. 43-49.

3. Philbin, P. & Gordon, S. (2005). Characterization of the wear behaviour of polycrystalline diamond (PCD) tools when machining wood-based composites. *J. Mater. Process. Technol.*, 162-163, pp. 665-672. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.02.085>
4. Cook, M. W. & Bossom, P. K. (2000). Trends and recent developments in the material manufacture and cutting tool application of polycrystalline diamond and polycrystalline cubic boron nitride. *Int. J. Refract. M. H.*, 18, Iss. 2-3, pp. 147-152. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(00\)00015-9](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(00)00015-9)
5. Westraadt, J. E., Dubrovinskaia, N., Neethling, J. H. & Sigasal, I. (2007). Thermally stable polycrystalline diamond sintered with calcium carbonate. *Diam. Relat. Mater.*, 16, pp. 1929-1935. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2007.08.011>
6. Jianxin, D., Hui, Z., Ze, W. & Aihua, L. (2011). Friction and wear behavior of polycrystalline diamond at temperatures up to 700 °C. *Int. J. Refract. M. H.*, 29, Iss. 5, pp. 631-638. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2011.04.011>
7. Paggett, J. W., Drake, E. F., Krawits, A. D., Winholtz, R. A. & Griffin, N. D. (2002). Residual stress and stress gradients in polycrystalline diamond compacts. *Int. J. Refract. M. H.*, 20, Iss. 3, pp. 187-194. [https://doi.org/10.1016/S0263-4368\(01\)00077-4](https://doi.org/10.1016/S0263-4368(01)00077-4)
8. Sneddon, M. V. & Hall, D. R. (1988). Polycrystalline diamond: manufacture, wear mechanisms and implications for bit design *J. Petrol. Technol.*, 40, Iss. 12, pp. 1593-1601. <https://doi.org/10.2118/17006-PA>
9. Olesinski, R. W. & Abbaschian, G. J. (1984). The B—Si (Boron—Silicon) system. *Bull. Alloy Phase Diagrams*, 5, Iss. 5, pp 478-484. <https://doi.org/10.1007/BF02872900>
10. Mashadi, M., Mohammadijoo, M., Honarkar, A. & Khorshidi, Z. N. (2014). Preparation of stable $ZrB_2-SiC-B_4C$ aqueous suspension for composite based coating: effect of solid content and dispersant on stability. *J. Ceramics*, 370851, 6 p. <https://doi.org/10.1155/2014/370851>
11. Kurlov, A. S. & Rempel, A. A. (2013). Effect of cobalt powder morphology on the properties of WC—Co hard alloys. *Inorg. Mater.*, 49. No. 9, pp. 889-893. <https://doi.org/10.1134/S0020168513080086>

Received 18.06.2019

Д.А. Стратийчук¹,
В.З. Туркевич¹, В.Н. Бушля²

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

² Лундский университет, Швеция

E-mail: d_strat@ukr.net

ПОЛУЧЕНИЕ СВЕРХТВЁРДЫХ КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ $C_{алм}-SiB_4-WC$ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

В условиях высокого давления (7,7 ГПа) и температуры (1600–2200 °C) в аппарате высокого давления типа “тороид-30” изучены процессы спекания алмазных микропорошков в присутствии тетраборида кремния (SiB_4) и карбида вольфрама. Экспериментально показано, что добавок SiB_4 и WC в количестве 5 % об. каждого вполне достаточно для формирования прочного алмазного композита, а процесс реакционного спекания лучше проводить в температурном интервале 1900–2000 °C при выдержке не больше 60 с. Согласно данным XRD-анализа, при температурах выше 1600 °C тетраборид кремния взаимодействует с алмазным углеродом и WC, в результате чего образуются фазы $\beta-SiC$ и W_2B_5 , которые сосредоточены в межзёрненном пространстве и являются связующими фазами алмазного композита. При температурах выше 2200 °C зафиксирована значительная графитизация алмазных зёрен и, как следствие, резкое падение физико-механических характеристик композита. Полученный при 1950 °C материал характеризуется низкой пористостью (~0,1 %), высокой твёрдостью ($HV_{10} = 62$ ГПа), трещиностойкостью ($K_{IC} = 9,7$ МПа · м^{1/2}), модулем Юнга 820 ГПа и термостойкостью ~1100 °C.

Ключевые слова: борид кремния, карбид вольфрама, алмаз, реакционное спекание, высокое давление, твёрдость, сверхтвёрдая керамика.

D.A. Stratiichuk¹,
V.Z. Turkevich¹, V.M. Bushlya²

¹ V.N. Bakul Institute for Superhard Materials of the NAS of Ukraine, Kyiv

² Lund University, Sweden

E-mail: d_strat@ukr.net

OBTAINING SUPERHARD COMPOSITES IN THE SYSTEM C_{DIAM}-SiB₄-WC UNDER CONDITIONS OF HIGH PRESSURES AND TEMPERATURES

Under conditions of high pressures (7.7 GPa) and temperatures (1600-2200 °C) in a high-pressure apparatus of the “toroid-30” type, sintering of diamond micropowders in the presence of silicon tetraboride (SiB₄) and tungsten carbide is studied. It is experimentally shown that SiB₄ and WC additives in the amount of 5 % by volume each are quite sufficient for the formation of a durable diamond composite, and the reaction sintering process is best carried out in the temperature range 1900-2000 °C with an exposure time of no more than 60 sec. According to the XRD analysis, it is shown that, at temperatures above 1600 °C, silicon tetraboride interacts with diamond carbon and WC, resulting in the formation of β-SiC and W₂B₅ phases, which are concentrated in the intergranular space and are the connecting phases of the diamond composite. At temperatures above 2200 °C, the significant graphitization of diamond grains is recorded, and, as a consequence, a sharp drop in the physico-mechanical characteristics of the composite is observed. The material obtained at 1950 °C is characterized by low porosity (~ 0.1%), high hardness (HV10 = 62 GPa), crack resistance (K_{1C} = 9.7 MPa · m^{1/2}), Young’s modulus equal to 820 GPa, and heat resistance ~1100 °C.

Keywords: silicon boride, tungsten carbide, diamond, reaction sintering, high pressures, hardness, superhard ceramics.