

## КОБАЛЬТ ЯК ЕКОЛОГІЧНО НЕБЕЗПЕЧНИЙ СКЛАДНИК НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ: МОЖЛИВІ ШЛЯХИ ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМИ

Стратійчук Д.А., Туркевич В.З.

Інститут надтвердих матеріалів імені В.М. Бакуля  
Національної академії наук України  
вул. Автозаводська, 2, 04074, м. Київ  
d\_strat@ukr.net

В умовах високих  $p, T$ - параметрів ( $p=7,7$  ГПа,  $T=1800-2100$  °С) із використанням техніки високих тисків розроблено метод отримання надтвердих алмазовмісних керамічних матеріалів, які не містять металічний кобальт. Показано, що отримана надтверда кераміка має високі фізико-механічні характеристики, проявляє значну термостійкість (до 1000 °С) і може бути використана в правлячому та буровому інструменті як альтернатива комерційним композитам, отриманим у системі  $C_{\text{АЛМ}} - \text{Co}$ .  
*Ключові слова:* екологія, кобальт, високі тиски, надтверда кераміка, алмаз.

**Кобальт как экологически опасная составляющая сверхтвёрдых материалов: возможные пути решения проблемы.** Стратійчук Д.А., Туркевич В.З. В условиях высоких  $p, T$ - параметров ( $p=7,7$  ГПа,  $T=1800-2100$  °С) и с использованием техники высокого давления разработан метод получения сверхтвёрдых алмазосодержащих керамических материалов, которые не содержат металлический кобальт. Показано, что полученная сверхтвёрдая керамика имеет высокие физико-механические характеристики, проявляет значительную термостойкость (до 1000 °С) и может быть использована в правящем и буровом инструменте как альтернатива коммерческим композитам, полученным в системе  $C_{\text{АЛМ}} - \text{Co}$ . *Ключевые слова:* экология, кобальт, высокие давления, сверхтвёрдая керамика, алмаз.

**Cobalt as environmentally hazardous component of superhard materials: possible ways to solve the problem.** Stratiichuk D., Turkevich V. Under conditions of high  $p, T$ - parameters ( $p=7.7$  GPa,  $T=1800-2100$  °C), using a high-pressure technique, a method for producing superhard diamond-containing ceramic materials that do not contain cobalt metal has been developed. It is shown that the obtained superhard ceramics has high physical and mechanical characteristics, exhibits significant heat resistance (up to 1000 °C) and can be used in a dressing and drilling tool as an alternative to commercial composites obtained in the  $C_{\text{DIAM}} - \text{Co}$  system. *Key words:* ecology, cobalt, high pressures, superhard ceramics, diamond.

**Постановка проблеми і актуальність дослідження.** Сьогодні, на жаль, дрібнодисперсний металічний кобальт широко застосовується у виробництві та входить до складу ріжучих пластин різного призначення, надтвердих матеріалів, використовуються в правлячому та буровому інструменті [1–3] тощо. Відомо, що кобальт у значних концентраціях генотоксичен [4, 5], індукує окислювальний стрес, апоптоз [6], імітує в клітинах стан гіпоксії [7], що згодом призводить до активації гліколізу та еритропоезу, а головне – вдихання дрібнодисперсного пилу металічного кобальту провокує ракові захворювання органів дихання і легенів зокрема. Тому роботи із сумішами, які містять металічний кобальт, а також майстерні, де активно використовують кобальтовмісний ріжучий інструмент, потребують особливих методів контролю за забруднюваністю повітря та робочого обладнання.

**Виділення не вирішених раніше частин загальної проблеми, котрим присвячується означена стаття.** Серед найбільш розповсюджених кобальтовмісних матеріалів інструментального

призначення слід відзначити керамічні композити, отримані в системі  $WC - \text{Co}$ , які виготовляють шляхом вільного спікання у вакуумі (або водню), та надтверді алмазовмісні композити в системі  $C_{\text{АЛМ}} - \text{Co}$  [8], які отримують із застосуванням техніки високого тиску в умовах високих  $p, T$ - параметрів. Усі вони виготовляються мільярдами одиниць на рік та мають неабиякий комерційний успіх. Серед основних галузей їх застосування – буровий та правлячий інструмент, каменеобробка, а також обробка мідних сплавів, пластики чи деревини. Основна екологічна загроза таких матеріалів – це дрібно-дисперсний (менше 5–10 мкм) кобальтовий пил, який використовується під час їх виробництва, а найголовніше – ультрадисперсні часточки кобальту, що утворюються в результаті механічного зносу ріжучої пластини під час експлуатації та розлітаються на значні відстані.

На рис. 1 наведені дані гранулометричного аналізу шлаку, який зібрано під час точіння Коростишевського граніту алмазними пластинами, отриманими в системі  $C_{\text{АЛМ}} - \text{Co}$ .

За допомогою електронної мікроскопії було показано, що фракція від 100 нм до 1 мкм містить до 80% об. зерен металічного кобальту. Так, одна ріжуча пластина вагою 3,5 г містить 750 мг кобальту, частина якого разом зі шлаком граніту чи піщанику, наприклад, під час каменеобробки, перетворюється на дрібнодисперсний пил. У випадку використання водяного охолодження під час точіння це призводить до забруднення стічних вод, а у випадку сухої обробки, наприклад, деревини чи пластику, пил забруднює рослинність та ґрунти, потрапляє в дихальні шляхи людини. Враховуючи значний попит на алмазний кобальтовмісний інструмент та великі обсяги його виробництва, масштаби забруднення досить суттєві. Тому отримання високоміцних алмазовмісних пластин, які не містять у своєму складі кобальту, є актуальною екологічною проблемою сьогодення.

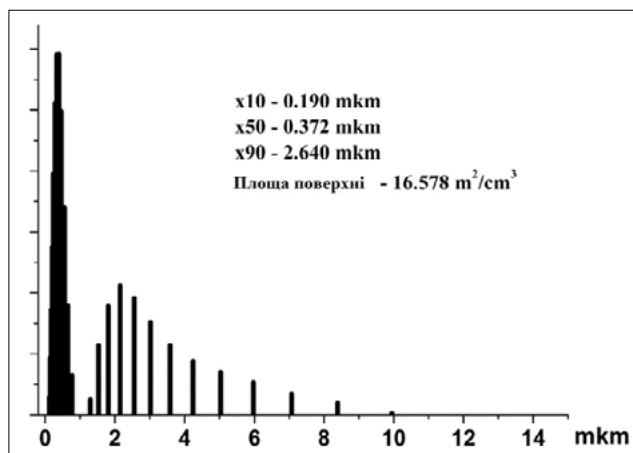
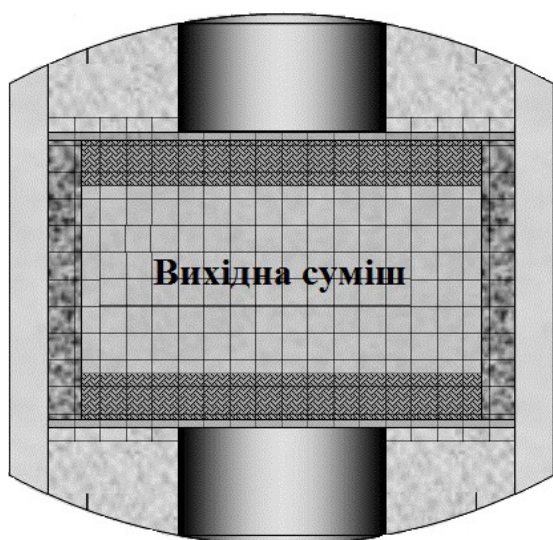


Рис. 1. Результати гранулометричного аналізу шлаку, отриманого під час точіння Коростишевського граніту кобальтовмісними пластинами



а)



б)

Рис. 2. Спрощена схема комірki високого тиску для отримання надтвердої кераміки (а) та загальний вигляд виготовленої керамічної пластини (б)

**Новизна.** У даній роботі, спираючись на існуючі технології спікання [9] алмазних композитів, запропонована методика виготовлення надтвердої кераміки на базі  $C_{\text{АЛМ}}$ , в якій ріжучий шар не містить шкідливого кобальту, а її фізико-механічні характеристики значно не поступаються, а в деяких параметрах і перевищують Со- вмісні комерційні аналоги.

**Методологічне значення.** Експерименти з отримання алмазовмісних пластин проведені в ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України в апараті високого тиску типу «тороїд-30» при тиску 7,7 ГПа в температурному інтервалі 1800–2100 °С. Як вихідні компоненти використано мікропорошок синтетичних алмазів марки АСМ 28/20 та активуючі процес спікання добавки: мікропорошки подвійних карбідів  $Nb_{0,28}Ti_{0,72}C$  або  $Ti_{0,75}Ta_{0,25}C$  і дрібнодисперсний (1–3 мкм) кремній. Загалом, шляхом мокрого змішування в середовищі ізопропанолу готувалася трикомпонентна гомогенна вихідна шихта:  $C_{\text{АЛМ}}$  80% об., подвійний карбід  $Nb_{0,28}Ti_{0,72}C$  або  $Ti_{0,75}Ta_{0,25}C$  15% об. та 5% об. кремнію. Попередньо скомпактована готова суміш розмішувалась у центральній частині комірki високого тиску в трубчастому графітовому нагрівнику, як показано на рис. 2а.

Після дії високого тиску (7,7 ГПа) та температури (не більше 2100 °С) протягом 1 хв унаслідок реакційного спікання та хімічної взаємодії вихідних компонентів були отримані полікристалічні зразки надтвердих композитів, які в подальшому були піддані механічній обробці, та з яких були виготовлені готові ріжучі пластини (рис. 2б)  $d = 9,52 \text{ мм}$ ,  $h = 3,18 \text{ мм}$ , відповідно до стандарту ISO 1832 - 2017 на різальні пластини – RNGN 090300Т.

**Виклад основного матеріалу.** Аналізуючи отриманий композит методом оптичної та електронної мікроскопії, було показано, що він складається

із зерен  $C_{\text{АЛМ}}$ , які добре сцементовані активаторами спікання. На рис. 3а для прикладу показана схема будови комерційного композиту із системи  $C_{\text{АЛМ}} - \text{Co}$  та отриманого в даній роботі безкобальтового матеріалу. Зі схеми видно, що у випадку кобальтовмісного матеріалу за рахунок перекристалізації з кобальтового розплаву алмазні зерна зрощені міцними містками  $C_{\text{АЛМ}} - C_{\text{АЛМ}}$ , а в міжзеренному просторі локалізовано кобальт, який після спікання композиту залишається в матеріалі. У нашому випадку алмазні зерна скріплені фазою  $\beta\text{-SiC}$ , яка утворилася внаслідок взаємодії Si (рід.) з алмазним вуглецем, та подвійними карбідами  $\text{Nb}_{0,28}\text{Ti}_{0,72}\text{C}$  або  $\text{Ti}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{C}$ , які здатні утворювати тверді розчини заміщення і сприяють спіканню алмазної фази, а також разом із  $\beta\text{-SiC}$  підвищують загальну термостійкість композиту. Таким чином, сформовано безкобальтовий надтвердий матеріал із досить високими експлуатаційними характеристиками. Ще одним важливим

стимулом для отримання безкобальтових алмазних матеріалів є їхня значна термостійкість у порівнянні з кобальтовмісними аналогами. Так, відомо, що в композиті  $C_{\text{АЛМ}} - \text{Co}$  присутні значні напруження, які виникають у результаті різниці термічного розширення алмаза –  $\text{КТР}=1$  мкм/м·К та кобальту –  $\text{КТР}=13$  мкм/м·К, а також різниці в теплопровідності алмаза –  $2000$  Вт/м·К та кобальту –  $60$  Вт/м·К. Окрім того, за температури вище  $700\text{--}800$  °С починає протікати хімічна реакція між алмазом і кобальтом, яка призводить до перетворення алмаза в графіт та до руйнації керамічного матеріалу. В нашому випадку таких чинників не спостерігається, і матеріал за термостійкістю значно перевищує кобальтовмісну кераміку.

У табл. 1 наведено порівняльну характеристику цих двох матеріалів. Як видно з наведених даних, обидва матеріали характеризуються низькою пористістю і значною твердістю та тріщиностійкістю.

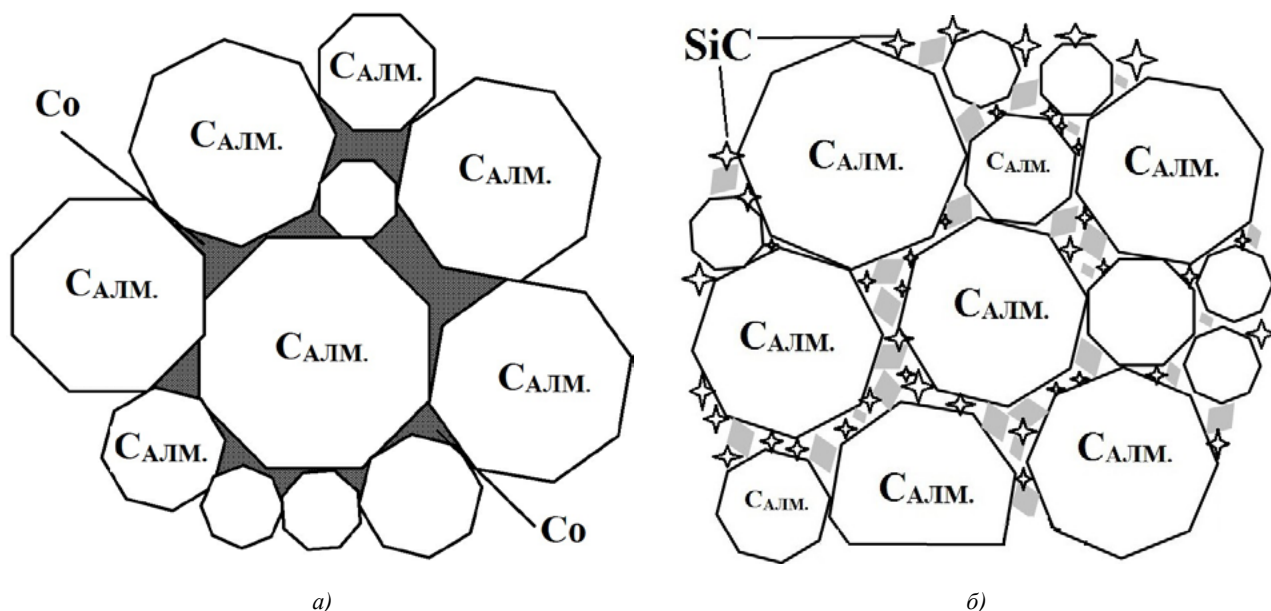


Рис. 3. Схема комерційного надтвердого композиту, отриманого в системі  $C_{\text{АЛМ}} - \text{Co}$  (а) та розробленого нами матеріалу:  $\blacklozenge$  – зерна подвійного карбиду,  $\star$  – зерна  $\beta\text{-SiC}$  (б)

Таблиця 1

Фізико-механічні характеристики кобальтовмісної кераміки ( $C_{\text{АЛМ}} - \text{Co}$ ) та композитів, отриманих із систем  $C_{\text{АЛМ}} - \text{Nb}_{0,28}\text{Ti}_{0,72}\text{C} - \text{Si}$  або  $C_{\text{АЛМ}} - \text{Ti}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{C} - \text{Si}$

Властивості та характеристики	$C_{\text{АЛМ}} - \text{Co}$	$C_{\text{АЛМ}} - \text{Nb}_{0,28}\text{Ti}_{0,72}\text{C} - \text{Si}$	$C_{\text{АЛМ}} - \text{Ti}_{0,75}\text{Ta}_{0,25}\text{C} - \text{Si}$
густина, г/см <sup>3</sup>	3,74–3,77	3,42–3,51	3,49–3,55
пористість, %	~ 0,1	~ 0,1	~ 0,1
твердість за Вікерсом (HV10), ГПа · м <sup>1/2</sup>	55–60	57–60	58–62
Тріщиностійкість ( $K_{\text{IC}}$ ) МПа Ч	10–12	8–10	9–11
Пружні модулі (акуст. метод), ГПа:			
Модуль Юнга	800±36	925±36	955±36
Модуль зсуву	285	364	384
модуль всебічного стискування	395	469	479
Термостійкість, °С	~770–800	970–990	980–1030
Показник зносостійкості, мг/Кг	2,1	2,9	2,7

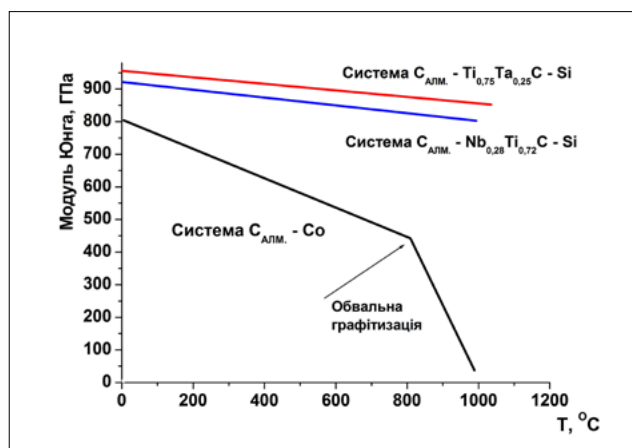


Рис. 4. Залежність модуля Юнга від температури відпалу на повітрі для Co- вмісних пластин та для матеріалів, отриманих у системі  $C_{\text{АЛМ.}} - Nb_{0,28}Ti_{0,72}C-Si$  або  $C_{\text{АЛМ.}} - Ti_{0,75}Ta_{0,25}C - Si$

Під час випробувань шляхом поздовжнього різання із заданою глибиною впровадження поверхні корундового круга було показано, що показник зносостійкості ( $I$ , мг/кГ) для матеріалу із системи  $C_{\text{АЛМ.}} - Co$  становить 2,1 мг/кГ, тоді як безкобальтова кераміка показала зносостійкість 2,9 мг/кГ та 2,7 мг/кГ відповідно. Однак все кардинально змінюється після нагріву пластин на повітрі, що імітує процес високошвидкісного точіння, коли в зоні різання

розвиваються високі температури, або процес пайки в буровий інструмент, коли температура припою може сягати вище 850 °C. Так, кобальтовмісні пластини втрачають більше 40% своєї різальної здатності, тоді як розроблений нами матеріал слабо змінює свої фізико-механічні властивості.

На рис. 4 показано залежність пружних модулів (модуля Юнга) від температури відпалу керамічних пластин. Так, видно, що у випадку кобальтовмісної кераміки пластини значно погіршують свої характеристики під час нагрівання, а за температури вище 800 °C проходить їх графітизація з різким падінням характеристик. Термостійкість пластин, отриманих із систем  $C_{\text{АЛМ.}} - Nb_{0,28}Ti_{0,72}C-Si$  або  $C_{\text{АЛМ.}} - Ti_{0,75}Ta_{0,25}C - Si$ , оцінена як 990 °C та 1030 °C відповідно.

**Головні висновки та перспективи використання результатів дослідження.** Таким чином, використовуючи розроблену нами методику спікання в умовах високих тисків та температур алмазних мікропорошків з такими активуючими добавками, як подвійні карбіди  $Nb_{0,28}Ti_{0,72}C$  або  $Ti_{0,75}Ta_{0,25}C$  та дрібнодисперсний кремній, були отримані надтверді алмазовмісні пластини, які не містять кобальту, мають високі фізико-механічні властивості, термостійкі та можуть бути застосовані в буровому і правлячому інструменті, не завдаючи шкоди навколишньому середовищу.

#### Література

1. Геологоразведочный породоразрушающий инструмент на основе алмазов и сверхтвердых материалов / Н.В. Соловьев и др. Новочеркасск : ЮРГТУ (НПИ), 2009. 334 с.
2. Uehara K., Yamaya S. High pressure sintering of diamond by cobalt infiltration. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 1988. Vol. 4. P. 219–223.
3. Пат №8,074,748 US. Thermally-stable polycrystalline diamond element and compact, and applications therefor such as drill bits / Miess, et al. Publ Dec 13, 2011.
4. De Boeck M., Kirsch-Volders M., Lison D. Cobalt and antimony: genotoxicity and carcinogenicity. *Mutat Res*. 2003. Vol. 533. P. 135–152.
5. Lison D. et al. Update on the genotoxicity and carcinogenicity of cobalt compounds. *Occup Environ Med*. 2001. Vol. 58. P. 619–625.
6. Pulido M.D., Parrish A.R. Metal-induced apoptosis: mechanisms. *Mutat Res*. 2003. Vol. 533. P. 227–241.
7. Bruick R.K. Oxygen sensing in the hypoxic response pathway: regulation of the hypoxia-inducible transcription factor. *Genes Dev*. 2003. Vol. 17. P. 2614–2623.
8. Пат №34175 С2 ИА. Алмазно-твердоплавна пластинка / М.В. Новіков та ін. Опубл. 12.02.2001 р. Бюл. № 1.
9. Nozhkina A.V. et al. The formation of a diamond layer on a carbide substrate during diamond interaction with Si, WC and Co. *High Pressure Research*. 2000. V. 18. P. 325–330.