

УДК 666.233

А.Л. Майстренко¹, Н.А. Олейник¹, О.Н. Сизоненко², Г.А. Базалий¹

¹ Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины
04074, г. Киев, Украина, ул. Автозаводская, 2
E-mail: oleynik_nonna@ukr.net

² Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины
54018, г. Николаев, Украина, пр. Октябрьский, 43-А
E-mail: sizonenko43@rambler.ru

ПРАКТИКА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ФИЗИЧЕСКИХ МЕТОДОВ РАСКРЫТИЯ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА АЛМАЗА

Представлены результаты моделирования условий разрушения при максимальном раскрытии элементарного объема продукта синтеза алмаза, а также результаты исследования влияния дробления, импульсной обработки высоковольтными электрическими разрядами в жидкости, термохимической дезинтеграции алмазно-графитового материала на технологические характеристики продукта синтеза алмаза, характеристики качества алмазного сырья и порошков. Полученные результаты — это основа для эффективного применения физических методов раскрытия при переработке продукта синтеза алмаза.

Вступление. Продукт синтеза (ПС) алмаза — композиционный материал технологического назначения, который содержит алмаз, металлическую и графитовую составляющие. ПС образуются в результате синтеза алмаза в условиях высокого давления и температуры и различаются по структуре, составу металлов-растворителей (Ni—Mn, Fe—Co, Fe—Ni и др.), содержанию, размерам и качеству синтезированных алмазов (рис. 1, а, б).

Переработка ПС направлена на разрушение их спеков без ущерба для кристаллов алмаза (раскрытие ПС), извлечение алмазного сырья, его сортировку и классификацию с получением широкого спектра порошков.

Широко известен способ химической переработки ПС, включающий дробление спеков, растворение металлической составляющей, окисление графита, контрольную очистку сырья, а также разработанный в Институте сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля (ИСМ) НАН Украины ресурсосберегающий

способ — многостадийный процесс, направленный на раскрытие ПС в результате последовательного применения механического дробления, растворения металлической составляющей и термохимической дезинтеграции. Способ включает гравитационное разделение алмаза и графита и очистку алмазного сырья [5, 7].

Дробление ПС производят до крупности фрагментов 2 ... 3 мм, что обуславливает низкую степень раскрытия материала и необходимость проведения трудоемкой и многостадийной химической обработки.

Основные недостатки известных способов — трудоемкость процесса и значительный расход реагентов (вредных веществ I и II классов опасности). Поэтому замена химических методов раскрытия ПС физическими стала актуальной задачей.

Цель данной работы — моделирование элементарного фрагмента ПС, процесса его разрушения с помощью физических методов без ущерба для кристаллов алмаза, исследование влияния физического воздействия на технологические характеристики: степень его рас-

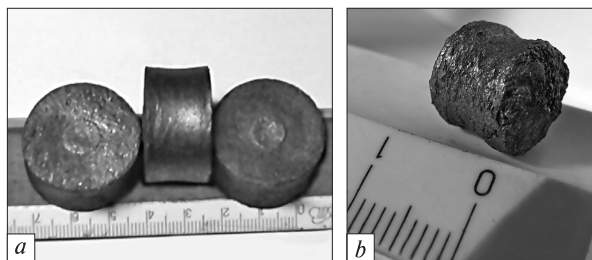


Рис. 1. Общий вид спеков ПС алмаза для производства порошков марок АС10 и выше (а), марок АС4, АС6 (б)
Fig. 1. General view of the product of diamond synthesis designed for the production of powders of grades АС10 and above (а), grades АС4, АС6 (б)

крытия, качество алмазного сырья и порошков.

Методика исследований. Исследования проводили на образцах ПС двух видов, полученных в ростовой системе Ni — Mn — С, которые предназначены для изготовления алмазных порошков марок АС10 и выше и порошков марок АС4—АС6. Для раскрытия материала после растворения металлической составляющей (алмазно-графитовый материал) были применены три метода: дробление в роторной дробилке конструкции ИСМ НАН Украины (механическая дезинтеграция); импульсная обработка высоковольтными электрическими разрядами в воде (обработка ВЭР); термохимическая дезинтеграция смесью концентрированных серной и азотной кислот.

ВЭР обработку выполнили в Институте импульсных процессов и технологий НАН Украины при параметрах воздействия, обеспечивающих давление в канале разряда 800 МПа и суммарную энергию обработки 1 МДж.

Гравитационное разделение алмаза и графита проводили на концентрационном столе КЦГ-30.

В ходе исследования применяли методы оптической и растрово-электронной микро-

скопии, микрорентгеноспектральный анализ на приборе *CAMSCAN-4DV* с приставкой *Link-3000*, химический и гравиметрический методы, ситовой анализ, метод определения удельной магнитной восприимчивости, а также методики, предусмотренные ДСТУ 3292-95. Степень раскрытия материала оценивали по критерию Фоменко. Анализ напряженно-деформированного состояния модели гранулы, нагруженной диаметрально приложенным давлением, выполняли согласно методу конечных элементов.

Результаты и обсуждение. Результаты исследования структуры и состава спеков представлены в табл. 1. Из этих данных видно, что ПС различаются по массовой доле составляющих, размеру и прочности кристаллов алмаза и условно принадлежат к двум видам [5].

Исследования изломов и шлифов образцов спеков ПС обоих видов показали, что микроструктура ПС представлена зернами алмаза в виде отдельно расположенных в металлической матрице кристаллов размером до 630 мкм и их сростками (рис. 2, а, б). Толщина прослоек матрицы, которая окружает кристаллы алмаза, изменяется в диапазоне от 3 до 600 мкм. В матрице присутствуют первичные карбиды марганца игольчатой формы (до 50 мкм), эвтектика (твердый раствор никель-марганец — карбид марганца — углеродная фаза) и эвтектические карбиды размером 5—10 мкм [1]. Особенность микроструктуры ПС для производства порошков марок АС4—АС6 заключается в том, что в матрице вкраплено большое количество мелких кристаллов алмаза и их сростков.

Для моделирования процесса разрушения ПС с помощью физических методов без ущерба для кристаллов алмаза по результатам исследования структуры спеков была предложена

Таблица 1. Характерные признаки групп продуктов синтеза алмаза

Table 1. Characteristics of the groups of the product of diamond synthesis

Характерный признак		Группы ПС алмаза	
Характеристика порошков [3]	Марка	АС15—АС100	АС4—АС6
	Наивысшая зернистость	630/500	250/200
	Интервал показателя прочности при статическом сжатии, <i>H</i>	7—180	2,5—9,2
Усредненный состав ПС, мас. %	Алмаз	10	15
	Графит	50	50
	Металлическая составляющая (матрица)	40	35
Структура спека		Гомогенная	

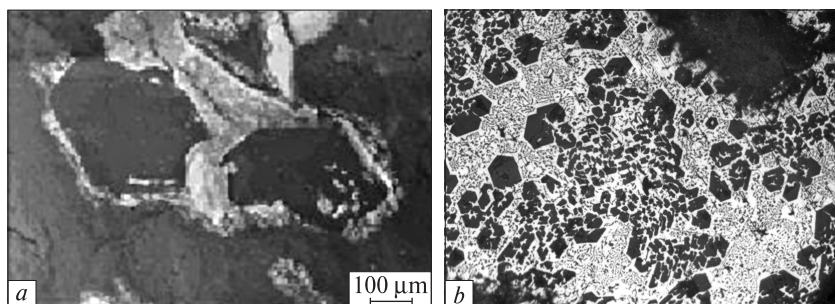


Рис. 2. Микроструктура спека: *a* — излом спека в фазовом контрасте; *b* — характерная микроструктура металлической составляющей продукта синтеза алмаза после травления. Ув. 200

Fig. 2. Cake microstructure: *a* — the cake fracture in phase contrast; *b* — the typical microstructure of the metal component of the product of diamond synthesis after chemical milling. $\times 200$

на физико-механическая модель структуры элементарного объема ПС в виде трехслойного шара.

Размеры слоев шара приняты равными среднеквадратическим значениям распределения размеров составляющих ПС. Ядро его обладает теплофизическими и термоупругими свойствами алмаза, коаксиально сопряженного с упругой и однородной металлической ($\text{Ni}_{0,40}$ — $\text{Mn}_{0,60}$) и последующей графитовой оболочками.

Расчет распределения напряжений в слоях диаметрально нагруженной модели показал, что напряжение достигает максимума в локальной зоне приложения нагрузки, а напряжение вблизи зерна алмаза существенно меньше. Следовательно, дробление элементарного объема ПС приводит к смятию графитовой оболочки. Если растворить металлическую составляющую ПС, образуется однослойная графитовая оболочка с алмазным шаром, который не контактирует с графитовой оболочкой. После растворения металлической составляющей содержание металла снижается до 8—9 мас. %, пористость составляет 17 об. %. Разрушение такой модели происходит при на-

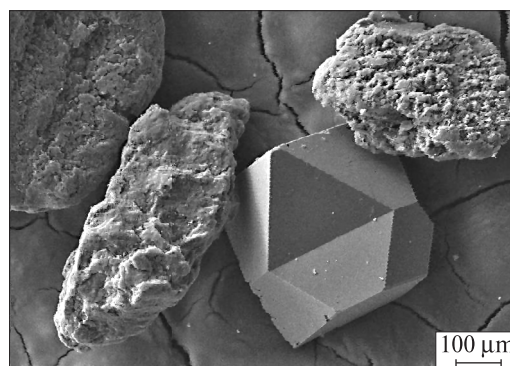


Рис. 3. Фрагмент разрушенной графитовой оболочки и свободный кристалл алмаза

Fig. 3. Fragment of the shattered graphite shell and a free diamond crystal

грузках, в три раза меньших, чем для трехслойного шара. В этом случае растягивающие напряжения, которые приводят к разрушению, максимальны на внутренней поверхности графитовой оболочки. Разрушение происходит без участия алмаза и обеспечивает идеальные условия раскрытия (образование свободных кристаллов алмаза и осколков графитовой оболочки алмазно-графитового материала) (рис. 3).

Таблица 2. Основные технологические характеристики дисперсного продукта синтеза после применения различных способов раскрытия алмазно-графитового материала

Table 2. Main process characteristics of the product of diamond synthesis dispersed after using different method sways of opening the diamond-graphite material

Характеристика	ПС для изготовления порошков марок АС4—АС6/АС10 и выше		
	Дробление	Обработка ВЭР	Химическая дезинтеграция
Способ раскрытия			
Концентрация продуктов разрушения алмазно-графитового материала в класс крупности (–630 + 100) мкм, %	70/75	78/94	75/60
Степень раскрытия, у. е.	0,60/0,95	0,98/0,99	0,95/0,95

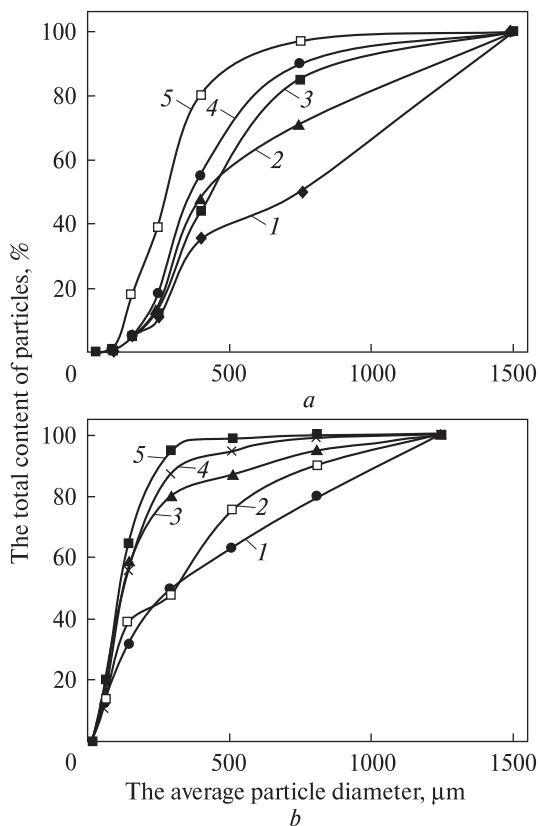


Рис. 4. Суммарная ситовая характеристика продукта синтеза алмаза, предназначенного для производства порошков марок АС10 и выше (а), марок АС4—АС6 (b) после разрушения спеков при дроблении (1); обработки ВЭР (2); после различных видов обработки алмазно-графитового материала: термохимической дезинтеграции (3), механической дезинтеграции (4), обработки ВЭР (5)

Fig. 4. Total sieve characteristics of the product of diamond synthesis intended for production of powder grades AC10 and above (a), grades AC4—AC6 (b) after the cake destruction from crushing (1); the pulse treatment by high voltage electric discharge (2); and after various types of treatment of diamond-graphite material: thermochemical disintegration (3), mechanical disintegration (4), the pulse treatment by high voltage electric discharge (5)

Такая модель создала возможность для наиболее полного раскрытия алмаза путем изменения структурного состояния ПС посредством стадийного применения физических методов разрушения и промежуточного растворения металлической составляющей [9].

Адекватность предложенных моделей подтверждена экспериментально.

Результаты исследования влияния физических воздействий механического дробления или обработки ВЭР спеков ПС, механической дезинтеграции (дробления) или обработки ВЭР алмазно-графитового материала

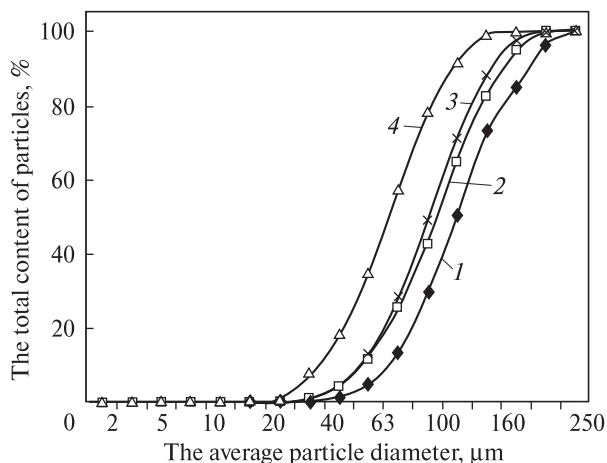


Рис. 5. Суммарная ситовая характеристика алмазного сырья, извлеченного из продукта синтеза алмаза, предназначенного для производства порошков марок АС4—АС6 после различных видов обработки алмазно-графитового материала: термохимической дезинтеграции (1), механической дезинтеграции (2), обработки ВЭР (3)

Fig. 5. Total sieve characteristic diamond recovered from the product of diamond synthesis intended for the production of powders of grades AC4—AC6 after various types of diamond-graphite material treatment: thermochemical disintegration (1), mechanical disintegration (2), the pulse treatment by high voltage electric discharge (3)

на технологические характеристики (суммарную характеристику крупности, степень раскрытия) представлены на рис. 4 [4, 6] и в табл. 2. Для сравнения приведены результаты, полученные при термохимической обработке материала.

Установлено, что после разрушения спеков ПС суммарная характеристика крупности продуктов дробления (рис. 4, а, b, кривая 1) смещена в область более крупных частиц, чем после обработки ВЭР (кривая 2). Степень раскрытия продуктов обработки не превышает 0,3 у. е. Разрушение алмазно-графитового материала приводит к смещению характеристики крупности в область меньшего размера (кривые 3—5). Самыми мелкими частицами алмазно-графитовый материал представлен после обработки ВЭР (кривая 5). Концентрация частиц происходит в классе крупности $-630 + 100$ мкм (табл. 2). Химический анализ показал, что после всех обработок кристаллы алмаза содержатся во всех классах крупности. В класс крупности $-630 + 100$ мкм извлекается 97 % всей массы алмаза.

Степень раскрытия алмазно-графитового материала после разной обработки представлена в табл. 2. Как следует из полученных ре-

зультатов, максимальную степень раскрытия алмазно-графитового материала можно достичь после обработки ВЭР. Ниже степень раскрытия алмазно-графитового материала ПС для производства порошков АС4—АС6, чем для производства порошков АС10 и выше — при механической и химической дезинтеграции. Вероятно, это связано с особенностями структуры спеков. Механическая дезинтеграция алмазно-графитового материала в известных типах дробилок не позволяет полностью раскрыть материал. Только при последовательном выполнении химической и механической дезинтеграции удастся получить свободные и однородные по размеру частицы алмаза и графита.

Гравитационное разделение алмаза и графита позволяет вывести из технологического цикла переработки ПС часть графита в виде графитового продукта. После обработки ВЭР из технологического цикла можно вывести до 40 мас. % графита (из ПС для производства порошков марок АС4—АС6) и до 35 мас. % (из ПС для производства порошков марок АС10 и выше). Это на 5—10 мас. % больше, чем удается выделить из материала после механической и термохимической дезинтеграции [4, 6].

Известно, что применяемые при изготовлении алмазных порошков химические и физические способы воздействия влияют на их эксплуатационные характеристики [8].

Результаты исследования влияния способов обработки на характеристики крупности алмазного сырья, извлеченного из дезинтегрированного различными способами алмазно-графитового материала (ПС для производства

порошков марок АС4—АС6), представлены на рис. 5. Обработка ВЭР алмазно-графитового материала (кривые 3, 4) в большей степени, чем разрушение спеков этим же методом (кривая 2) или применение механической дезинтеграции (кривая 1), изменили распределение извлеченного алмазного сырья, сдвинув его в область меньших размеров.

Характеристики качества алмазного сырья и порошков после применения различных способов раскрытия алмазно-графитового материала представлены в табл. 3, из которой следует, что:

— все примененные виды обработки не повлияли на содержание включений и примесей в алмазном сырье для порошков АС4—АС6;

— обработка ВЭР и механическая дезинтеграция алмазно-графитового материала в большей степени, чем термохимическая дезинтеграция, сопровождается разрушением друз и частиц алмаза с пониженной прочностью. На примере ПС для производства порошков АС10 и выше видно, что выход порошков марки АС32 увеличился на 3—5 %. Статическая прочность порошков этой марки всех зернистостей выше нормы прочности, указанной в ДСТУ 3292-95.

Таким образом, применение обработки ВЭР для разрушения спеков ПС и дезинтеграции алмазно-графитового материала перспективно для переработки ПС алмаза и изготовления высококачественных порошков алмаза.

Новизна способа переработки ПС с использованием обработки ВЭР подтверждена патентами Украины [10, 11].

На основании проведенных исследований была усовершенствована и внедрена в произ-

Таблица 3. Характеристики качества алмазного сырья и порошков после применения различных способов раскрытия алмазно-графитового материала

Table 3. Quality characteristics of diamonds and powders after using different methods of opening the diamond-graphite material

Характеристика		ПС для изготовления порошков марок АС4—АС6, АС10 и выше		
		Дробление	ВЭР обработка	Химическая дезинтеграция
Алмазное сырье	Массовая доля примесей в виде несоргаемого остатка, %	1,15—1,6		
	Удельная магнитная восприимчивость, м ³ /кг	$\frac{(6,3-6,9) \cdot 10^{-8}}{10,5 \cdot 10^{-8}}$	$\frac{(6,3-6,9) \cdot 10^{-8}}{7,5 \cdot 10^{-8}}$	$\frac{(6,3-6,9) \cdot 10^{-8}}{11,0 \cdot 10^{-8}}$
Алмазные порошки	Выход марки АС32, %	25,87	28,85	21,06

водство с эколого-экономическим преимуществом переработка ПС алмаза, предназначенного для изготовления порошков марок АС10 и выше. Усовершенствование заключалось в использовании постадийного дробления с промежуточным растворением металлической составляющей [2].

Выводы. 1. Результатами исследования микроструктуры двух видов ПС алмаза обоснована физическая модель структуры элементарного объема спека ПС. Модель представлена в виде трехслойного шара — алмазного ядра, графитовой и металлической оболочек, сопряженных коаксиально. После растворения металлической составляющей модель алмазно-графитового шара — это графитовая оболочка с алмазным ядром. Разрушение оболочки происходит без участия алмаза при нагрузках втрое меньших, чем при разрушении трехслойного шара.

2. На основании результатов моделирования напряженного состояния структуры элементарного объема ПС и экспериментального исследования влияния различных способов раскрытия на технологические характеристики ПС, степень его раскрытия, качество алмазного сырья и порошков установлено, что наиболее полное раскрытие достигается посредством стадийного применения физических методов (дробления или обработки ВЭР) и промежуточного растворения металлической составляющей. Это делает возможным создание и развитие технологий переработки ПС с эколого-экономическим преимуществом.

3. Применение физических методов дезинтеграции алмазно-графитового материала позволяет на 3—5 % увеличить выход высококачественных порошков с повышенной прочностью.

Авторы благодарны сотрудникам ИСМ НАН Украины: вед. науч. сотр. [Г.П. Богатыревой] за многолетнее сохранение научного направления создания ресурсосберегающих технологий переработки ПС сверхтвердых материалов, вед. науч. сотр. В.И. Кушу, и. о. зав. лабораторией Г.Д. Ильницкой, ст. науч. сотр. Г.А. Петасюку, Л.И. Александровой и [О.Г. Кулик] за помощь при проведении исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богатырева Г.П., Делеви В.Г., Олейник Н.А. и др. Исследование микроструктуры спеков системы графит — сплав никель-марганец — алмаз // Сверхтвердые материалы. — 1994. — № 2. — С. 15—19.

2. Богатырева Г.П., Майстренко А.Л., Олейник Н.А. Развитие технологии переработки продукта синтеза алмаза // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов : Сб. науч. тр. / Ин-т сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины. — Киев : Логос, 2005. — С. 79—85.
3. Богатырева Г.П., Майстренко А.Л., Олейник Н.А. и др. Прогрессивная технология переработки продукта синтеза алмаза // Сб. тр. XII Междунар. науч.-техн. конф. "Машиностроение и техносфера XXI" (Севастополь, 12—17 сент., 2005) : В 5 т. — Донецк : ДонНТУ, 2005. — Т. 1. — С. 63—67.
4. Богатырева Г.П., Майстренко А.Л., Сизоненко О.Н. и др. Дезинтеграция продукта синтеза алмаза ударными волнами, генерируемыми в жидкости электроразрядными импульсами большой мощности // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения : Сб. науч. тр. — Киев : ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2009. — Вып. 12. — С. 191—198.
5. Богатырева Г.П., Невструев Г.Ф., Олейник Н.А. и др. Особенности малотоксичных экологически целесообразных технологий извлечения алмазов в зависимости от термобарических условий получения // Физика и техника высоких давлений. — 1992. — 2, № 3. — С. 89—93.
6. Богатырева Г.П., Невструев Г.Ф., Олейник Н.А. и др. Практика и перспективы применения механофизико-химических воздействий в технологии получения порошков алмаза // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения : Сб. науч. тр. — Киев : ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008. — Вып. 11. — С. 222—226.
7. Богатырева Г.П., Олейник Н.А., Базалий Г.А. и др. Извлечение алмазов из продуктов синтеза // Сверхтвердые материалы. Получение и применение : В 6 т. / Под ред. Н.В. Новикова. Т. 1 : Синтез алмаза и подобных материалов / Отв. ред. А.А. Шульженко. — Киев : ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2003. — С. 298—309.
8. Богатырева Г.П., Олейник Н.А., Ильницкая Г.Д. и др. Оваллизация микропорошков синтетических алмазов химическим методом // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов : Сб. науч. тр. / Ин-т сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины. — Киев : Логос, 2010. — С. 41—47.
9. Майстренко А.Л., Новиков Н.В., Богатырева Г.П. и др. Обоснование концепции избирательного разрушения продукта синтеза алмаза // Сверхтвердые материалы. — 2005. — № 1. — С. 17—27.
10. Патент на корисну модель № 47738 Україна, МПК В24D 3/06, С01В 31/06. Спосіб видобування синтетичних алмазів / Г.П. Богатирьова, А.Л. Майстренко, О.М. Сизоненко та ін. — Опубл. 25.02.2010 // Бюл. № 4.
11. Патент на корисну модель № 49908 Україна, МПК С01В 31/06. Спосіб видобування синтетичних алмазів / Г.П. Богатирьова, А.Л. Майстренко, О.М. Сизоненко та ін. — Опубл. 11.05.2010 // Бюл. № 9.

Поступила 12.03.2013

*А.Л. Майстренко, Н.О. Олійник,
О.М. Сизоненко, Г.А. Базалій*

**ПРАКТИКА І ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ
ФІЗИЧНИХ МЕТОДІВ РОЗКРИТТЯ
ПРОДУКТІВ СИНТЕЗУ АЛМАЗУ**

Наведено результати моделювання умов руйнування за максимального розкриття елементарного об'єму продукту синтезу алмазу, а також результати дослідження впливу дроблення, імпульсної обробки високочастотними електричними розрядами в рідині, термохімічної дезінтеграції алмазно-графітового матеріалу на технологічні характеристики продукту синтезу алмазу, якості алмазної сировини та порошоків. Отримані результати створюють підґрунтя для ефективного застосування фізичних методів розкриття для переробки продукту синтезу.

*A.L. Maystrenko, N.A. Oliinyk,
O.N. Sizonenko, G.A. Bazaliy*

**PRACTICE AND PROSPECTS OF USING
THE PHYSICAL METHODS OF DIAMOND
SYNTHESIS PRODUCT OPENING**

Results of the study of the microstructure and fracture simulation conditions at the maximum opening of elemental volume of the diamond synthesis product are presented. The methods used in the study are as follows: optical and scanning electron microscopy, chemical, gravity, sieve analysis, determination of specific magnetic susceptibility, degree of opening of material by Fomenko, methods of Synthetic Diamond Powders General Specifications 3292-95, an analysis of the stress-strain state of the model, loaded diametrically applied pressure. Investigations were carried out on samples of the product of synthesis of two types of diamonds: for production of diamond powders of grades AC10 and above and powder brands AC4—AC6. Three methods: crushing (mechanical disruption) pulse treatment of high voltage electric discharge in water, thermochemical disintegration of the mixture of concentrated sulfuric and nitric acids used for the material opening. The results of studies are the basis for the effective application of physical methods in the processing of the diamond synthesis product opening.