

PASC: 81.20.Ev

Г.П. Богатырева, Г.Д. Ильницкая, М.А. Маринич, Г.Ф. Невструев,
А.Н. Панова, В.А. Билоченко, О.В. Лещенко

ВЗАИМОСВЯЗЬ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины
ул. Автозаводская, 2, г. Киев, 04074, Украина
E-mail: bogatyreva@ism.kiev.ua

В ходе выполнения экспериментов было установлено, что скорость окисления зерен алмазов, синтезированных в Ni-Mn-C, выше в 3 раза, чем для синтезированных на основе Fe-Co-C-системы. Потеря массы алмазных образцов, обрабатываемых в аргоне, незначительна. Скорость окисления алмазных шлифпорошков, синтезированных в ростовых системах Ni-Mn-C и Fe-Co-C, повышается с уменьшением прочности. Установлено, что скорость окисления зерен алмазов на воздухе зависит от дефектности их поверхности, природы и количества включений. Для исследованных алмазов с ростом концентрации металлических включений в них скорость окисления повышается.

Введение

Развитие прогрессивных технологий обработки материалов с использованием алмазного инструмента требует применения в нем алмазных порошков повышенного качества с контролируемыми характеристиками по прочности и, особенно, термостойкости, поскольку обычно алмазный инструмент работает в воздушной среде при температурах не менее 1000°C [1].

В связи с этим исследование влияния физико-химических свойств на физико-механические (эксплуатационные) характеристики алмазов является весьма актуальным. Термостойкость порошков сверхтвердых материалов, как и любых хрупких материалов, характеризуется их способностью выдерживать без разрушения резкие смены температуры. Как правило, термостойкость порошков сверхтвердых материалов, в том числе и синтетического алмаза, определяется способностью зерен сохранять прочностные характеристики в результате термической обработки при определенных температурах [2–4].

При нагреве порошков синтетических алмазов до температуры свыше 900°C происходит разрушение большого числа зерен. Разрушение алмазов в

стадии изготовления инструмента существенно снижает технико-экономическую эффективность его использования. Прочность после высокотемпературной обработки зерен алмазов, которую мы не отождествляем с понятием «термостойкость (теплостойкость)», тесно связана с графитизацией и окислением, т.е. процессами, происходящими на поверхности зерен алмазных шлифпорошков при нагреве [5–7].

Методика эксперимента

Объект исследования – алмазные шлифпорошки зернистости 400/315, синтезированные в двух ростовых системах: Ni–Mn–C и Fe–Co–C.

Цель исследования – установление зависимости между физико-химическими и физико-механическими свойствами порошков синтетического алмаза при температурных нагрузках (нагреве и соответственно окислении).

Перед началом процесса окисления исследуемые шлифпорошки были разделены методом магнитной сепарации на сепараторе 138Т в магнитном поле от 0 до 15 кОе на образцы (№ 1, № 2 и № 3 для каждой ростовой системы), различающиеся между собой по содержанию в них внутрикристаллических металлических включений [8]. Затем каждый образец был разделен на навески, одна из которых являлась исходной, другая была обработана в 5%-ном растворе H_3BO_4 .

Все образцы алмазов подвергали окислению на воздухе при температуре 900°C в течение различного времени: от 10 min до 6 h. Результаты окисления зерен алмаза оценивали по убыли массы. Параллельно, при тех же условиях проводили обработку образцов алмазных порошков в атмосфере аргона.

Прочностные характеристики алмазных шлифпорошков определяли по измерению показателей прочности при статическом сжатии алмазных зерен на установке ДА-3 по методике ДСТУ 3292 [9].

Дефектность поверхности зерен алмазных шлифпорошков оценивали по коэффициенту поверхностной активности, который определяли магнитным методом по количеству закрепившихся на дефектных участках поверхности зерен алмаза ферромагнитных частиц на опытной установке по измерению магнитной восприимчивости (производства ИСМ) [10,11]

Результаты экспериментов и их обсуждение

В полученных образцах алмаза были определены содержание включений (β , %) и прочность (P , N), оценена дефектность поверхности зерен по измерению коэффициента поверхностной активности K_a . Затем образцы алмазных шлифпорошков обеих ростовых систем (Ni–Mn–C и Fe–Co–C) подвергали термоокислению при температуре 900°C в воздушной и инертной (Ar) средах, определяли по убыли массы образцов (Δm , %) скорость окисления в единицу времени (V , g/s). Результаты этих исследований представлены в табл. 1.

Из табл. 1 следует, что для всех образцов скорость окисления алмазных шлифпорошков, синтезированных в системе Ni–Mn–C, значительно выше,

чем для синтезированных в системе Fe–Co–C. При этом, естественно, скорость окисления образцов каждой ростовой системы значительно выше при окислении на воздухе, чем в инертной среде.

Таблица 1

Результаты исследований алмазных шлифпорошков, синтезированных в системах Ni–Mn–C и Fe–Co–C

№ образца	β , %	K_a , %	Прочность P , N	Скорость окисления V , g/s	
				на воздухе	в аргоне
Система Ni–Mn–C					
1	1.108	0.13	218.5	15.0	2.8
2	2.138	0.64	130.0	22.3	3.3
3	3.017	1.04	33.8	28.1	3.9
Fe–Co–C					
1	0.14	0.05	230.0	4.4	1.8
2	0.15	0.10	179.0	8.0	2.3
3	0.17	0.15	140.0	10.0	2.7

Для иллюстрации на рис. 1 приведены значения скорости окисления алмазных шлифпорошков образцов № 1 обеих ростовых систем в зависимости от газовой среды окисления: воздушной и инертной (Ar). Из рисунка следует, что скорость окисления зерен алмазов, синтезированных в системе Ni–Mn–C, выше в 3 раза, чем для синтезированных в системе Fe–Co–C. Потеря массы алмазных образцов, обрабатываемых в аргоне, незначительна.

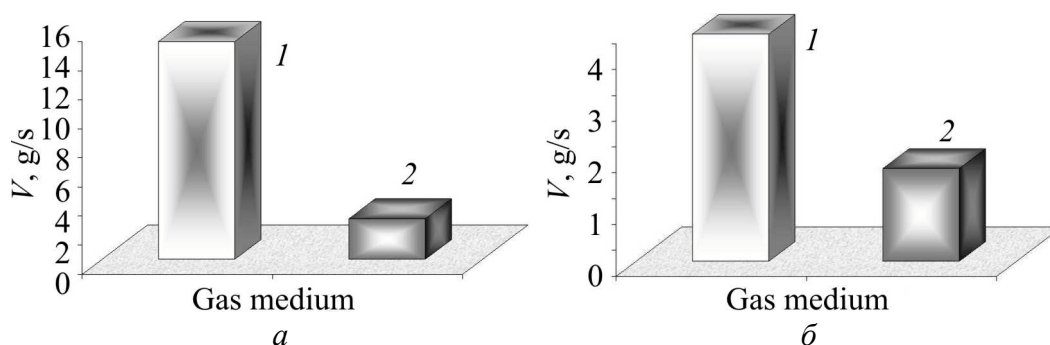


Рис. 1. Скорость окисления алмазных шлифпорошков, синтезированных в системах Ni–Mn–C (а) и Fe–Co–C (б), в зависимости от газовой среды окисления: 1 – воздушная, 2 – инертная (аргон)

Образцы алмазов – исходные и обработанные H_3BO_4 – подвергали окислению на воздухе при температуре $900^\circ C$ в течение различного времени: от 10 min до 6 h. Результаты окисления (потеря массы) зерен алмаза, синтезированных в системе Ni–Mn–C, показаны на рис. 2 в виде кривых, которые представляют собой потерю массы порошков алмаза с разным содержанием включений. Из рисунка следует, что с повышением содержания включений в зернах алмаза потеря массы зерен при термоокислении возрастает. Во всех образцах, обработанных H_3BO_4 , потеря массы меньше по сравнению с исходными образцами.

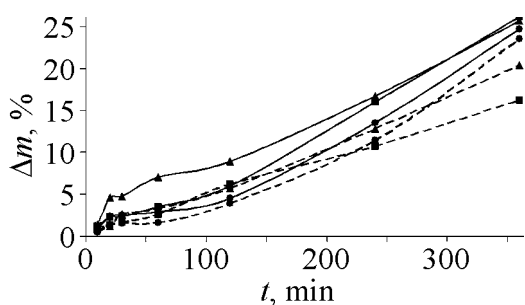


Рис. 2. Потеря массы алмазов образцов № 1 (●), 2 (■), 3 (▲), исходных (—) и обработанных H_3VO_4 (---)

Скорость окисления зерен алмазов как на воздухе, так и в инертной среде зависит от прочности, являющейся основным показателем качества алмазных шлифпорошков. На рис. 3,а представлены изменения показателя прочности при статической разрушающей нагрузке исследованных алмазных шлифпорошков.

Из рисунка видно, что скорость окисления возрастает с уменьшением

прочности для порошков обеих ростовых систем. Однако скорость окисления выше для алмазных шлифпорошков ростовой системы Ni–Mn–C, прочность зерен которых несколько ниже.

Проведенные эксперименты показали, что скорость окисления алмазных шлифпорошков изменяется в зависимости от дефектности поверхности их зерен (рис. 3,б). Как видно из рисунка, с увеличением степени дефектности поверхности алмазных шлифпорошков обеих ростовых систем скорость их окисления в воздушной среде возрастает.

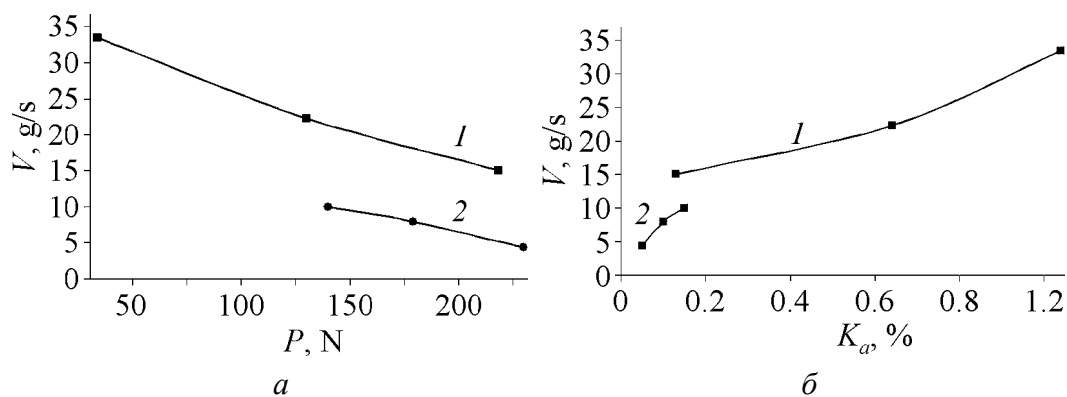


Рис. 3. Зависимости скорости окисления в воздушной среде алмазных шлифпорошков, синтезированных в системах Ni–Mn–C (1) и Fe–Co–C (2), от прочности (а) и степени дефектности поверхности (б)

При исследовании образцов алмазных шлифпорошков, синтезированных в системах Ni–Mn–C и Fe–Co–C, было определено общее содержание включений в порошках алмаза (табл. 1). Установлено, что для алмазов обеих ростовых систем с повышением концентрации металлических включений в них скорость окисления возрастает.

В табл. 2 приведены температура начала окисления алмазов и температура, при которой появляются эндо- и экзоэффекты для алмазов, синтезированных в Fe–Co–C ростовой системе. Из таблицы следует, что температуры начала окисления и появления эндоэффекта совпадают. Это свидетельствует о том, что эндоэффект связан с затратой энергии на сложный процесс начала

окисления, включающий в себя такие этапы, как адсорбция кислорода, графитизация, образование монооксида углерода (CO) и десорбция его с поверхности. Экзоэффекты могут, по-видимому, быть связаны с образованием двуоксида углерода (CO₂).

Таблица 2

Результаты дериватографических исследований для алмазных шлифпорошков, синтезированных в системе Fe–Co–C

№ образца	Температура начала окисления, °C	Эндоэффекты	Экзоэффекты
		°C	
1	878	878	1000
2	924	924	1057
3	874	894	994

Как следует из вышеприведенных данных, термостойкость к окислению на воздухе и прочность алмазных порошков зависят от концентрации в них металлических примесей. Чем выше содержание металлических примесей в алмазных порошках, тем ниже термостойкость к окислению и прочность. В связи с этим нами были разработаны специальная термохимическая обработка алмазных порошков, позволяющая существенно снизить концентрацию металлических примесей, и обработка порошков алмаза ингибиторами, например H₃BO₄. Это позволило значительно повысить их стойкость к окислению в газовой среде и улучшить эксплуатационные характеристики инструмента.

Выводы

1. Установлено, что скорость окисления зерен алмазов, синтезированных в системе Ni–Mn–C, выше в 3 раза, чем скорость окисления алмазов, синтезированных в системе Fe–Co–C.

2. Скорость окисления зерен алмазов как на воздухе, так и в инертной среде зависит от прочности, являющейся основным показателем качества алмазных шлифпорошков. Скорость окисления алмазных шлифпорошков, синтезированных в системах Ni–Mn–C и Fe–Co–C, возрастает с уменьшением их прочности. Установлено, что скорость окисления зерен алмазов на воздухе зависит от дефектности их поверхности, природы и количества включений. Для алмазов, синтезированных в обеих ростовых системах, с ростом концентрации металлических включений в них скорость окисления возрастает.

1. *Н.В. Новиков, Е.М. Чистяков, Г.Н. Севастьяненко*, Инструментальный світ № 4–5, 36 (1999).
2. *Г.Б. Бокій, Г.Н. Безруков, Ю.А. Ключев, А.М. Налетов, В.И. Непша*, Природные и синтетические алмазы, Наука, Москва (1986).

3. *А.И. Чепуров, И.И. Федоров, В.М. Сонин*, Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования, Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, Новосибирск (1997).
4. *Г.С. Писаренко, А.И. Лебедев*, Деформирование и прочность материалов при сложном напряженном состоянии, Наукова думка, Киев (1976).
5. *Физические свойства алмаза*. Справочник, Наукова думка, Киев (1987), с. 85–89.
6. *Э.А. Пугач, В.В. Огородник, Н.В. Цыпин и др.*, СТМ № 1, 29 (1979).
7. *Н.Д. Полянская*, Адгезия расплавов и пайка материалов № 9, 55 (1982).
8. *Г.П. Богатырева, В.Б. Крук, Г.Ф. Невструев и др.*, Синтетические алмазы вып. 6, 14 (1977).
9. *ДСТУ 3292-95*. Порошки алмазные синтетические. Общие технические условия, Взамен ГОСТ 9206-80; Введ. 01.01.97, Госстандарт Украины, Киев (1996).
10. *Г.Ф. Невструев, Г.Д. Ильницькая*, Пат. 65129 А України, МКИ G01N27/12. Спосіб оцінки дефектності зерен порошкового матеріалу, № 2003065196; Заявлено 05.06.2003; Опубл. 15.03.2004, Бюл. № 3.
11. *М88 України 90.258-2004*. Определение коэффициента поверхностной активности. Методика, ИСМ НАН Украины, Киев (2004).

Г.П. Богатырьова, Г.Д. Ильницька, М.А. Маринич, Г.Ф. Невструев, А.Н. Панова, В.А. Білоченко, О.В. Лещенко

ВЗАЇМОЗВ'ЯЗОК ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ТА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ ПОРОШКІВ СИНТЕТИЧНОГО АЛМАЗУ

В ході виконання експериментів було встановлено, що швидкість окислення зерен алмазів, синтезованих в Ni–Mn–C, вище в 3 рази, ніж для синтезованих на основі Fe–Co–C-системи. Втрата маси алмазних зразків, які обробляються в аргоні, незначна. Швидкість окислення алмазних шліфпорошків, синтезованих у ростових системах Ni–Mn–C і Fe–Co–C, підвищується зі зменшенням міцності. Встановлено, що швидкість окислення зерен алмазів на повітрі залежить від дефектності їх поверхні, природи і кількості включень. Для досліджених алмазів із зростанням концентрації металевих включень в них швидкість окислення підвищується.

G.P. Bogatyreva, G.D. Ilnitskaya, M.A. Marinich, G.F. Nevstruev, A.N. Panova, V.A. Bilochenko, O.V. Leschenko

INTERRELATION OF PHYSICO-CHEMICAL AND PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES OF SYNTHETIC DIAMOND POWDERS

It has been found experimentally that oxidation rate of diamond grains synthesized in Ni–Mn–C system is 3 times higher in comparison with oxidation rate of those synthesized in Fe–Co–C system. Loss of diamond mass in the samples treated in argon is very small. Oxidation rate of diamond grinding powders synthesized both in Ni–Mn–C and Fe–Co–C systems increases with strength decrease. It has been ascertained that rate of diamond grains oxidation in air depends on the surface imperfection degree of the powders, char-

acter and quantity of impurities. Oxidation rate of the synthesized diamonds increases with the concentration of metal inclusions.

Fig. 1. Oxidation rate of diamond grinding powders synthesized in Ni–Mn–C (*a*) and Fe–Co–C (*b*) systems depending on the oxidation atmosphere: 1 – air, 2 – inert atmosphere (argon)

Fig. 2. Loss of diamond mass in samples № 1 (●), 2 (■) and 3 (▲): initial (—) and after treatment by H₃BO₄ (---)

Fig. 3. Dependences of the rate of oxidation in air for diamond grinding powders synthesized in Ni–Mn–C (1) and Fe–Co–C (2) systems on the strength (*a*) and surface imperfection degree (*b*)