

О. О. Бочечка^{1,*}, О. В. Куц¹, О. М. Ісонкін¹, Г. А. Петасюк¹,
О. І. Чернієнко¹, О. С. Осіпов¹, В. С. Гаврилова¹,
О. І. Боримський¹, Ю. Ю. Румянцева²

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

²Łukasiewicz Research Network – Krakow Institute of Technology,
Krakow, Poland

*bochekha@ism.kiev.ua

Вплив зернового складу порошку алмазу, синтезованого в системі Mg–Zn–C, на структуру, фізико-механічні та експлуатаційні властивості полікристалів, спечених з нього за високого тиску

За тиску 8 ГПа та температури 1700 °С в системі Mg–Zn–C проведено синтез алмазу, після хімічного очищення продукту синтезу здійснено класифікацію одержаного алмазного порошку за зернистостями. Досліджено вплив співвідношення крупної і дрібної фракцій алмазного порошку й параметрів спікання на структуру та фізико-механічні властивості спечених алмазних полікристалів. Проведено дослідження зносостійкості отриманих зразків через точіння циліндричного керна граніту Коростишівського родовища Х категорії буримості. Показано, що спікання за високого тиску суміші крупнодисперсного та дрібнодисперсного синтезованих алмазних порошоків дозволяє зменшити в 2,46 рази залишкову пористість в порівнянні зі спіканням за такого ж тиску алмазних порошоків, синтезованих в системах на основі металів групи заліза. Максимальна твердість серед одержаних полікристалічних зразків, визначена за навантаження на індентор Кнупа 9,8 Н, становить 66 ГПа, що складає 87 % від твердості монокристала природного алмазу типу Ia (грань (100)). Найвищу зносостійкість мають зразки алмазних полікристалічних елементів діаметром 15 мм та висотою 3 мм, спечені в АВТ “тороїд 30” за тиску 8 ГПа та температури 1780 °С з очищеного продукту синтезу в системі Mg–Zn–C, яка в 5,6–10,9 разів вище зносостійкості контрольного зразка, спеченого з порошку, синтезованого в системі Ni–Mn–C.

Ключові слова: синтез алмазу, алмазний порошок, високий тиск, спікання, алмазний полікристал, твердість, точіння керна граніту, зносостійкість.

ВСТУП

Вивченню процесу спікання алмазних порошоків під дією високого тиску і високої температури присвячено ряд робіт. Загально визнаною є точка зору, відповідно до якої основну роль у процесі ущільнення алмазних порошоків за вказаних умов грає пластична деформація алмазних частинок [1–4]. Так в [3] кінетику ущільнення вивчено за температури 1600 °С в інтервалі 3–30 с. З отриманих експериментальних даних у відповідності з рів-

нянням Маккензі–Шатлворса [5] визначено ефективне значення в'язкості. Порівняння отриманої величини з розрахованою за Френкелем для дифузії вакансій в алмазі дало підставу зробити висновок про те, що вклад дифузійних процесів в перенесення речовини під час спікання алмазних порошків в цих умовах незначний. Вивчення структури алмазних полікристалів підтвердило цей висновок [4]. Було встановлено, що під дією тиску біля 8 ГПа і температури 1400–1800 °С на алмазні порошки пластична деформація здійснюється переважно через генерування та ковзання дислокацій в зоні контакту зерен, а також утворення двійників, що перетинаються.

В [6] було показано, що на початковому етапі ущільнення (5–7 с після включення нагрівання) відбувається основна усадка – пористість зменшується від 20 до 6 %. На підставі експериментальних даних зі спікання алмазного порошку за тиску 8 ГПа і температури 1550 °С виділено два етапи усадки і показано, що вони обумовлені двома різними механізмами ущільнення.

Проте слід зазначити, що вихідною сировиною для одержання зазначених полікристалічних матеріалів служили алмазні порошки, синтезовані за високого тиску перекристалізацією графіту через сплави-розчинники карбону на основі металів групи заліза – Ni, Co, Fe, Mn. Використання вказаних металів суттєво знижує температуру перекристалізації графіту в алмаз за високого тиску, що здешевлює собівартість виготовлення алмазних порошків. Досить поширеним є також застосування одного з цих металів, а саме кобальту, як активуючої добавки для спікання алмазних порошків під дією високого тиску. Проте їхня наявність в алмазних полікристалах та композитах як домішок, що залишилися в зернах вихідного алмазного порошку, чи як активуючих добавок призводить до деградації алмазних полікристалічних матеріалів під час нагрівання за нормального тиску до температур понад 700 °С [7] внаслідок різниці між коефіцієнтами теплового розширення та активної дифузійної взаємодії алмазу з вказаними металами чи їхніми сплавами.

Використання нетрадиційних розчинників вуглецю дозволяє підвищити ефективність синтезу та покращити властивості алмазу [8]. В 1975 р. співробітниками Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України було розроблено спосіб синтезу алмазу з використанням сплаву MgZn як розчинника [9]. Для алмазних порошків, одержаних з використанням цього розчинника, термостабільність залежить лише від рівня внутрішніх напружень, які виникають внаслідок різниці коефіцієнтів терморозширення і об'ємного стиснення алмазу та матеріалу включень, оскільки не відбувається хімічної взаємодії компонент даної системи з вуглецем без тиску [10].

В даній роботі описано вплив співвідношення крупної і дрібної фракцій алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–C, та параметрів спікання на структуру, фізико-механічні властивості спечених алмазних полікристалів. Проведено дослідження зносостійкості отриманих зразків через точіння циліндричного керна граніту Коростишівського родовища X категорії буримості.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Сплав Mg–Zn готували в апараті високого тиску (АВТ) типу “ковадло з заглибленнями” дією температури 1250 °С за тиску 3 ГПа на суміш порошків компонентів даної системи.

За тиску 8 ГПа та температури 1700 °С в АВТ типу “тороїд” в системі Mg–Zn–C було здійснено перекристалізацію графіту в алмаз – синтезовано алмазний порошок. Після синтезу проведено хімічне очищення продукту синтезу, яке полягало в розчиненні в мінеральних кислотах металевої складо-

вої та видаленні непрореагованого графіту за допомогою окиснення [11, 12], а також здійснено за допомогою вібросит класифікацію одержаного алмазного порошку за зернистістю [13].

Діагностику морфометричних характеристик алмазних порошків здійснювали, досліджуючи проекції зерен порошку на приладі DiaInspect, OSM. Однорідність і стабільність значень DiaInspect-характеристик порошку оцінювали за методиками [14–16]. Крім того, на основі отриманих в результаті діагностики даних проводили обрахунки зовнішньої питомої поверхні порошків з використанням розробленого в ІНМ НАН України екстраполяційно-геометричного методу [15].

Спикання порошків було проведено в апаратах високого тиску типу “торід” з діаметрами центрального заглиблення 20 та 30 мм. Силу струму нагрівання і напругу, що подається на нагрівач, фіксували за допомогою системи оцифровування сигналу і записували на персональному комп’ютері. Температуру оцінювали за визначеним експериментально співвідношенням між споживаною електричною потужністю і е.р.с. термопари Pt6%Rh-Pt30%Rh. Тиск було визначено за кімнатної температури за відомим фазовим перетворенням в вісмуті. У центральну частину комірки високого тиску поміщали алмазний порошок, потім створювали тиск 8 ГПа, нагрівали до необхідної температури, витримували задану тривалість спікання, охолоджували до кімнатної температури і знімали тиск [17].

Після спікання отримані зразки було очищено від графіту і методом гідростатичного зважування у воді визначено їхню густину [18]. Довірчий інтервал визначення густини за надійності 95 % становив $0,01 \text{ г/см}^3$, температуру витримували з точністю $\pm 50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Пористість θ обчислювали за формулою $\theta = 1 - (\rho/\rho_m)$, де ρ – густина зразків спечених полікристалів; ρ_m – густина монокристала алмазу.

Структуру одержаних полікристалів вивчали на растровому електронному мікроскопі Hitachi TM3000.

Твердість зразків полікристалів визначали методом індентування за навантаження на індентор Кнупа 9,8 Н.

Зносостійкість досліджуваних зразків полікристалів та композита діаметром 7 мм та висотою 1 мм визначали за результатами точіння керна граніту Коростишівського родовища X категорії буримості. Вибір цього граніту як гірської породи було обумовлено його стабільними властивостями, високою твердістю і середньою абразивністю. Випробування проводили із застосуванням токарно-гвинторізного верстата моделі 1A616. Умови проведення випробувань для всіх досліджуваних зразків були однаковими і відповідали наступним значенням: швидкість різання керна граніту – 125 м/хв за поздовжньої подачі $0,99 \text{ мм/об}$ і глибини різання $0,05 \text{ мм}$ [19].

Випробування зносостійкості зразків алмазних полікристалічних елементів діаметром 15 мм та висотою 3 мм проводили також на токарно-гвинторізному верстаті моделі 1A616. Кутова швидкість обертання становила 450 хв^{-1} , заглиблення за дослід – 100 мкм , поперечна подача – $0,75 \text{ мм/об}$. Інтенсивність зношування I визначали як відношення втрати маси зразків до шляху тертя.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

Кристалізацію алмазу проводили через дію високого тиску та високої температури на суміш подрібненого сплаву з порошком графіту. Як показано в [20] за тиску 8 ГПа зі зростанням температури починає відбуватись взаємодія

магнію з вуглецем, в результаті якої утворюється стабільний в умовах високого тиску карбід магнію. Процес утворення карбіду магнію може продовжуватись до певної концентрації магнію в сплаві, за якої утворення карбіду магнію термодинамічно не вигідне. Отже, присутність цинку обмежує кількість магнію, яка приймає участь у взаємодії з вуглецем. Відповідно, за температури розпаду карбіду магнію (перитектичне перетворення) зменшується кількість вуглецю, який виділяється в розчин після розпаду даного карбіду. Алмаз кристалізується через розпад карбіду магнію за перитектичним перетворенням $MgC \rightarrow C_{алмаз} + \text{рідина}$ за температури 1800 °С [21]. Швидкість кристалізації алмазу залежить від пересичення розчину, відповідно, від кількості виділеного вуглецю. Отже, вона зменшується у разі зменшення концентрації виділеного вуглецю в розплаві внаслідок наявності цинку.

Синтезовані кристали алмазу мають голубувате забарвлення [22]. Це свідчить, по-перше, про відсутність входження атомів азоту в ґратку алмазу як атомів заміщення і, по-друге, про те, що як атоми заміщення в ґратці присутні атоми бору, який наявний в ростовій системі як природна домішка в графіті. Дослідження поглинання електромагнітного випромінювання в інфрачервоній області синтезованим алмазним порошком показали, що в спектрі наявні піки 2820 см^{-1} , які відповідають центрам поглинання, утвореним внаслідок заміщення в ґратці алмазу атомів вуглецю атомами бору [22]. Отже, таким способом синтезовано порошок алмазу типу Пб.

Кількісна характеристика інтенсивності кристалізації алмазу – це коефіцієнт перетворення графіту в алмаз, який в даному випадку складає 64 %. Основними факторами, які визначають вказану величину, є термобаричні параметри та склад компонентів кристалізації. Так, для системи кристалізації алмазу Mg–Zn–B–C коефіцієнт перетворення змінюється зі зміною вмісту бору в шихті [20]. Його максимальне значення становить 56 % за концентрації бору в шихті 10 % (ат.), а максимальна кількість алмазного порошку має зернистість 125/100, тоді як в досліджуваному випадку майже половина синтезованого порошку має зернистість 80/50 (табл. 1).

Таблиця 1. Розподіл за зернистістю алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–C [19]

Зернистість	> 125 мкм	125/100	100/80	80/50	50/40	< 40 мкм
Маса, %	3,9	11,0	24,9	44,7	5,5	10,0

Для подальшого формування полікристалів та композитів із синтезованого порошку було проведено подрібнення фракцій зернистістю 80/50 та 50/40 до розміру < 40 мкм. Подрібнення здійснювали за кімнатної температури в сталій прес-формі дією на порошок тиску 500 МПа. Після дії тиску порошок просівали через сито з розміром комірок 40 мкм. За необхідності повторювали процедуру подрібнення. Після подрібнення було проведено хімічну обробку порошку для очищення від домішок металів, які виділилися із включень сплаву-розчинника в кристалах алмазу під час їхнього руйнування.

Загальний вигляд зерен досліджуваних алмазних порошоків показано на рис. 1, результати діагностики їхніх морфометричних характеристик наведено в табл. 2.

Дослідження морфометричних характеристик порошку з розміром частинок < 40 мкм, виділеного з продукту синтезу ситовою класифікацією, показали, що він суттєво відрізняється від порошку, одержаного подрібненням частинок зернистості 80/50 і 50/40 до розміру < 40 мкм (див. табл. 2, рис. 2).

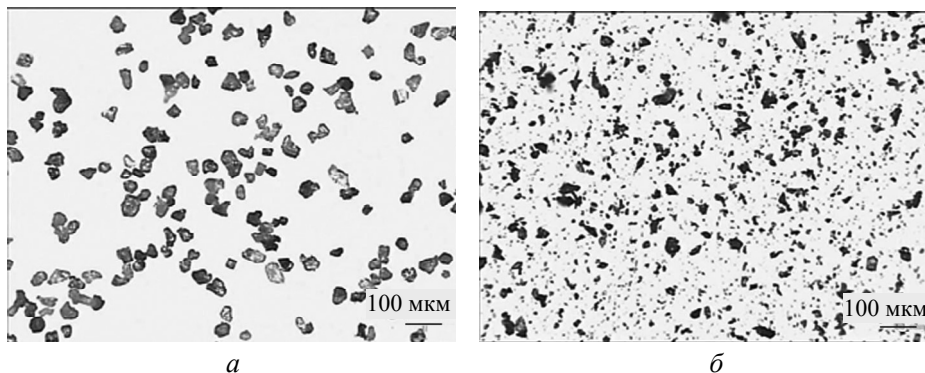


Рис. 1. Загальний вигляд проєкцій зерен алмазного порошку розміром < 40 мкм, одержаного класифікацією продукту синтезу (а) та подрібненням частинок зернистості 80/50 і 50/40 (б).

Таблиця 2. Морфометричні характеристики та окремі технологічні властивості порошків

Морфометрична характеристика	Особливості одержання			
	після класифікації продукту синтезу (< 40 мкм)		порошок, подрібнений до розміру < 40 мкм	
	I	II	I	II
Максимальний діаметр Feret, мкм	43,00	0,553	8,74	0,361
Мінімальний діаметр Feret, мкм	29,35	0,585	5,66	0,364
Компактність	1,40	0,573	1,42	0,644
(форм-фактор окружності фактичної поверхні проєкції зерна)				
Еліптичність	1,49	0,359	1,48	0,432
Feret-видовження (аналог коефіцієнта форми за ДСТУ 3292)	1,491	0,435	1,53	0,484
Шорсткість зерен	1,06	0,695	1,07	0,677
Середній розмір зерна, мкм	36,18	0,57	7,20	0,364
Еквівалентний діаметр зерна, мкм	33,25	0,609	6,56	0,383
Площа проєкції зерна, мкм ²	940,54	0,441	50,04	0,170
Периметр проєкції зерна, мкм	123,70	0,574	25,27	0,399
Питомий периметр, м ⁻¹	0,166	0,436	0,972	0,616
Зовнішня питома поверхня, м ² /кг	91,18		891,87	

Примітка. I – середнє значення характеристики; II – однорідність порошку за цією характеристикою.

Так, середній та середній еквівалентний розміри зерна розсіяного порошку більші в 5 разів від цих показників порошку, одержаного подрібненням більш крупних (80/50 та 50/40) зернистостей розсіяного продукту синтезу. Зовнішня питома поверхня подрібненого порошку майже в 10 разів більша від вказаного розміру порошку, одержаного класифікацією продукту синтезу.

За початкового тиску 8 ГПа та температури 1840 °С вивчено кінетику ущільнення алмазних порошків з розміром частинок < 40 мкм, одержаних після ситової класифікації продукту синтезу (порошок 1) та внаслідок подрібнення фракцій зернистістю 80/50 та 50/40 (порошок 2) (рис. 3).

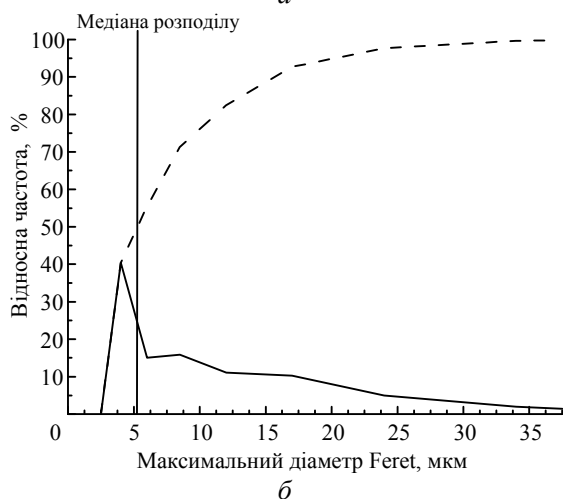
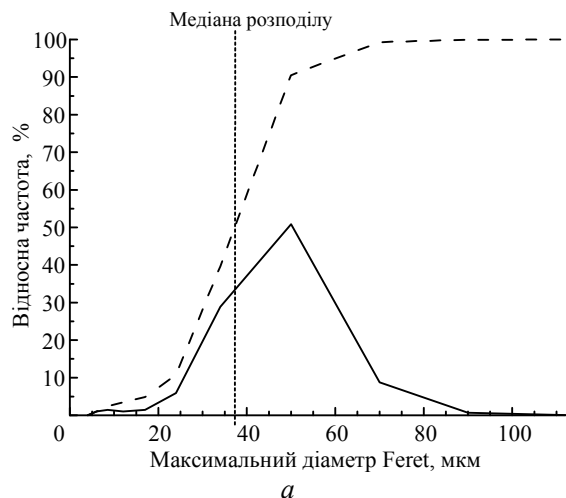


Рис. 2. Розподіл за максимальним діаметром Feret зерен алмазного порошку розміром < 40 мкм, одержаного класифікацією продукту синтезу (а) та подрібненням частинок зернистості 80/50 і 50/40 до розміру < 40 мкм; суцільна лінія – диференціальна крива розподілу, пунктирна – інтегральна лінія розподілу).

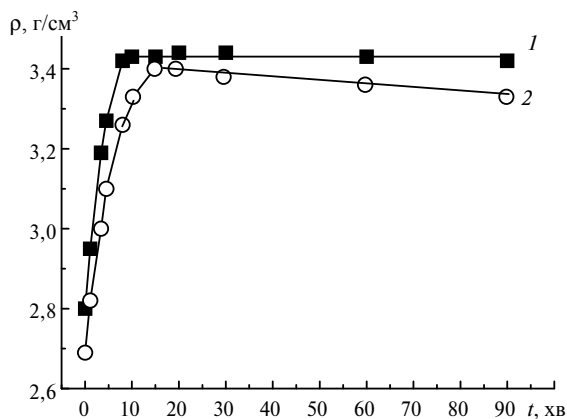


Рис. 3. Залежність від тривалості спікання густини зразків полікристалів, спечених за тиску 8 ГПа та температури 1840 °С з алмазних порошоків з розміром частинок < 40 мкм, одержаних після класифікації продукту синтезу (1) та внаслідок подрібнення фракцій зернистістю 80/50 та 50/40 (2).

Кінетику усадки вказаних алмазних порошоків за наведених параметрів найкраще ілюструє залежність логарифма пористості від тривалості спікання (рис. 4).

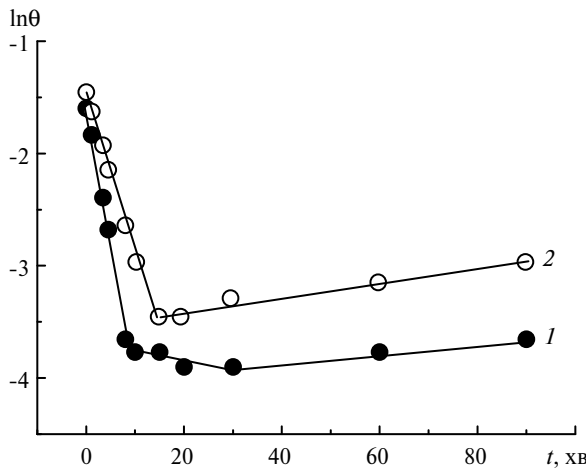


Рис. 4. Залежність від тривалості спікання логарифма пористості зразків полікристалів, спечених за тиску 8 ГПа та температури 1840 °С з алмазних порошоків з розміром частинок < 40 мкм, одержаних після класифікації продукту синтезу (1) та внаслідок подрібнення фракцій зернистістю 80/50 та 50/40 (2).

На отриманих експериментальних залежностях (див. рис. 4) для порошку 1 можна виділити три етапи:

1. Пористість зразка, що спікається, упродовж 10 с після включення нагрівання різко зменшується від 20 до 2,3 %.
2. Упродовж 20 с відбувається подальше повільне зменшення пористості до 2 %.
3. Пористість, вирахована без врахування фазового переходу частини алмазних зерен в графіт, збільшується.

На всіх ділянках отримані залежності пористості θ від тривалості спікання t описуються рівнянням виду

$$\theta = \theta_0 \exp(-k t), \quad (1)$$

де θ_0 – початкова пористість; k – постійний коефіцієнт. Значення вказаних коефіцієнтів наведено в табл. 3.

Таблиця 3. Значення коефіцієнтів в рівнянні (1)

Спосіб виділення порошку	θ_0			$k, \text{с}^{-1}$		
	Етап 1	Етап 2	Етап 3	Етап 1	Етап 2	Етап 3
Ситова класифікація продукту синтезу	0,211	0,0246	0,0176	0,259	$7,63 \cdot 10^{-3}$	$-4,19 \cdot 10^{-3}$
Подрібнення	0,226	–	0,0290	0,139	–	$-6,45 \cdot 10^{-3}$

Слід зазначити, що ущільнення порошоків з розміром частинок < 40 мкм, одержаних двома описаними способами, відрізняються, перш за все, рівнем ущільнення. Так, порошок 1, одержаний ситовою класифікацією продукту синтезу (див. рис. 4, крива 1), краще ущільнюється під дією тиску 8 ГПа, ніж порошок 2, одержаний в результаті дроблення (див. рис. 4, крива 2), як за кімнатної температури ($\theta = 20,2$ і $23,3$ % відповідно), так і в кінці першого

етапу спікання за температури 1840 °C ($\theta = 2,3$ і $3,1$ % відповідно). Більше того, в ущільненні порошку 2 практично відсутній другий (високотемпературний) етап.

У відповідності з моделлю Маккензі–Шатлворса [5] для пластичної течії під час гарячого пресування $k = 3p/\eta$, де p – прикладений тиск; η – в'язкість (або коефіцієнт внутрішнього тертя). Як видно (див. табл. 3), на першому етапі коефіцієнт внутрішнього тертя системи частинок порошку 2 майже в два рази (в 1,86 раз) перевищує цей показник для порошку 1.

Важливе значення має ступінь ущільнення під дією високого тиску за кімнатної температури, оскільки, як показали дослідження, він визначається силами тертя між частинками в процесі взаємного переміщення під дією зовнішнього тиску та ступенем подрібнення порошку. Так, зі зменшенням розміру частинок зменшується ступінь їхнього подрібнення [6], зростає їхня питома поверхня і, відповідно, сили тертя, що призводить до зменшення ступеня ущільнення. Більше того, як показано в [23], для порошоків з розміром частинок < 5 мкм проявляється ефект протидії капілярних сил силам, що виникають за рахунок дії зовнішнього тиску. З табл. 3 видно, що сили тертя між частинками за кімнатної температури, як і коефіцієнт внутрішнього тертя в порошку 2, вищі від вказаних величин для порошку 1. Очевидно, це викликано меншим розміром частинок порошку 2.

У [24] зазначено, що в процесі усадки компактів під впливом ефективного всебічного стиску можна виділити дві граничні ситуації перенесення речовини:

- незагальмоване ковзання уздовж меж порошин;
- зміна об'єму пор за рахунок зміни форми порошин.

Водночас швидкість усадки в першій ситуації більше ніж на порядок переважає цю величину в другій ситуації. У реальності усадка має змішаний характер, але, як правило, один із зазначених механізмів переважає. Так, під час усадки за рахунок ковзання гальмування порошин відбувається внаслідок пластичного зім'яття горбків-стопорів [24].

Отже, можна припустити, що на першому етапі основним механізмом ущільнення є ковзання частинок під дією високого тиску, викликане зменшенням величини критичного напруження зсуву під час нагрівання і пов'язане зі зміною форми частинок, зім'яттям горбків-стопорів, пластичною деформацією і взаємним індентуванням частинок, утворенням дислокацій, а також пересічних тонких двійників [4]. На другому етапі, коли практично припиняється проковзування частинок, відбувається подальший розвиток процесів пластичної деформації, але їхній механізм відрізняється від механізму процесів на першому етапі.

На третьому етапі відбувається зниження густини зразків, в основному, внаслідок графітизації алмазних частинок. Найбільш вагомими причинами цього є зменшення тиску в робочому об'ємі за рахунок фазових перетворень в матеріалах деталей контейнера комірки високого тиску та їхньої усадки [25], відповідність термодинамічній зоні стабільності графіту термобаричних параметрів на поверхні частинок алмазних мікропорошків, які межують з порами [26], і взаємодія з оксигенвмісними сполуками, які присутні як в об'ємі пор [17], так і на поверхні алмазних частинок [27]. Збільшення питомої поверхні частинок порошку 2 призводить до збільшення кількості оксигенвмісних сполук і, як наслідок, до інтенсифікації процесів графітизації.

В інтервалі температур 1600–1850 °C за тиску 8 ГПа та тривалості спікання 20 с проведено дослідження [22] (рис. 5) температурних залежностей ущільнення алмазних порошоків з розміром частинок < 40 мкм, одержаних після

ситової класифікації продукту синтезу (порошок 1) та внаслідок подрібнення фракцій зернистістю 80/50 та 50/40 (порошок 2), а також суміші порошку 1 з порошками крупних фракцій зернистістю 100/80, 125/100 та > 125 мкм (порошок 3), та суміші порошку 2 з порошками крупних фракцій такого ж складу (порошок 4).

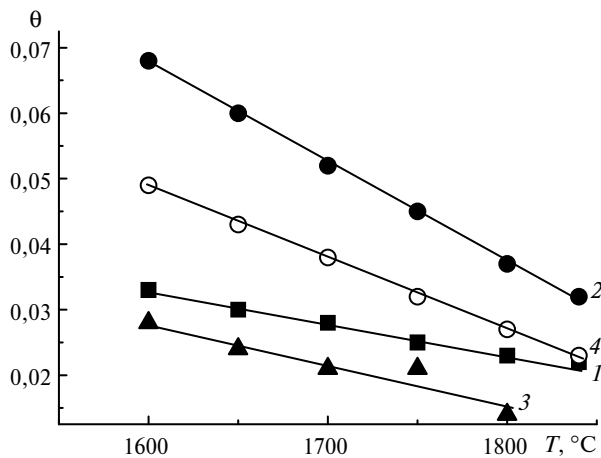


Рис. 5. Залежність від температури спікання пористості зразків полікристалів, спечених за тиску 8 ГПа з алмазних порошків різного складу за розміром частинок, синтезованих в системі Mg–Zn–C: порошок, одержаний після ситової класифікації продукту синтезу (1), внаслідок подрібнення фракцій зернистістю 80/50 та 50/40 (2), суміш порошку (1) з порошками крупних фракцій зернистістю 100/80, 125/100 і > 125 мкм (3), суміші порошку (2) з порошками крупних фракцій такого ж складу (4).

Перш за все у вічі впадає суттєва різниця між ущільненням порошків з розміром частинок < 40 мкм. Як відзначали, порошок 1, одержаний класифікацією продукту синтезу, краще ущільнюється, ніж порошок 2, одержаний після подрібнення фракцій 80/50 та 50/40. Мінімальне значення пористості зразка полікристалу з порошку 1 складає 1,5 %, зразка полікристалу з порошку 2 – 3,2 %. Отже, наявність більш крупних частинок у вихідному порошку сприяє його кращому ущільненню під дією високого тиску та високої температури.

Як відомо [17], мінімальна залишкова пористість під час спікання за такого ж тиску алмазних порошків, синтезованих в системах на основі металів групи заліза, складає саме 3,2 %. Отже, застосування алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–C, з розміром частинок < 40 мкм, відібраних за допомогою ситової класифікації продукту синтезу, дозволяє більш ніж в 2 рази зменшити залишкову пористість спеченого полікристала в порівнянні як з полікристалами, спеченими з алмазних порошків, синтезованих в системах на основі металів групи заліза, так і з полікристалами, спеченими з алмазного порошку, синтезованого в системі на основі магнію, але виділеного шляхом класифікації порошку, одержаного подрібненням фракцій порошків розміром > 80 мкм.

На рис. 6 показано структуру зразків полікристалів з найвищим ступенем ущільнення, одержаних з подрібненого порошку без додавання більш крупних фракцій (див. рис. 5, пряма 2) та з суміші порошків крупних фракцій з порошком з розміром частинок < 40 мкм, одержаним після ситової класифікації продукту синтезу (див. рис. 5, пряма 3). Як видно, частина зерен вихідних крупних фракцій в порошку 3 зберігають свій розмір під час дії високого тиску та високої температури, зерна розміром 10–20 мкм наявні в полікрис-

талі, спеченому з порошку 2. Більш крупні зерна в обох випадках оточені дрібними зернами, розмір яких складає кілька мікрометрів, проте безпосередній контакт між крупними зернами більш характерний для полікристалу, спеченого з порошку 3. Це свідчить, перш за все, про більший ступінь ущільнення системи алмазних частинок розміром < 40 мкм, виділених з продукту синтезу за допомогою ситової класифікації. Додавання крупної фракції до дрібної веде також до підвищення ступеня ущільнення. Цьому сприяють, принаймні, два фактори. По-перше, зменшується вплив взаємного тертя під час ущільнення за рахунок взаємного проковзування частинок внаслідок зменшення загальної площі поверхні системи. По-друге, збільшується вклад подрібнення частинок в ущільнення системи.

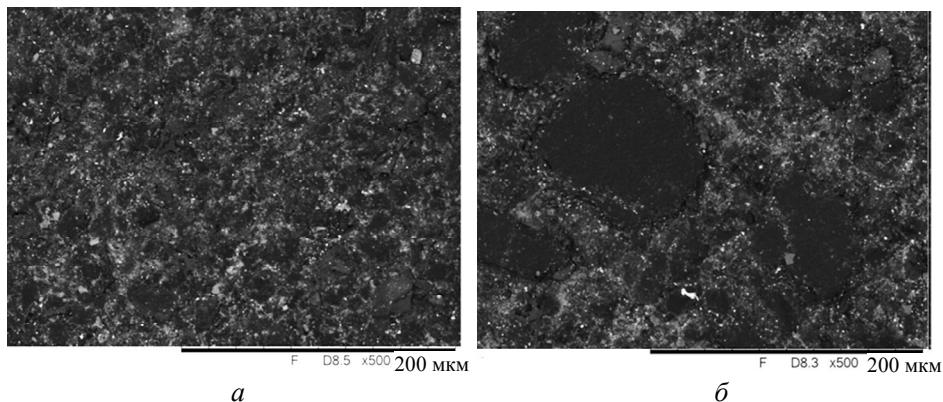


Рис. 6. Структура зразків полікристалів з найвищим ступенем ущільнення, спечених з порошку з середнім розміром частинок 8,5 мкм (а) і з суміші порошку з середнім розміром частинок 36,2 з порошками крупних фракцій зернистістю 100/80, 125/100 та > 125 мкм (б).

Було визначено твердість зразків полікристалів, спечених з досліджених алмазних порошків за різних температур. Полікристал з найменшою залишковою пористістю має найвищу твердість [28]. Залишкова пористість цього полікристалу складає 1,3 %, що в 2,46 рази менше мінімальної залишкової пористості полікристалів, спечених за такого ж тиску з алмазних порошків, синтезованих в системах на основі металів групи заліза. Твердість цього полікристалу, визначена за навантаження на індентор Кнупа 9,8 Н, становить 50,7 ГПа, що складає 67 % від твердості монокристала природного алмазу типу Ia (грань (100)).

Слід зазначити, що покращення ущільнення сприяє також збільшенню теплопровідності отриманих алмазних полікристалів, проте вирішальну роль у цьому процесі відіграє стан меж між зернами [17]. Тому для пошуку оптимальних умов одержання високотеплопровідних полікристалів з алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–C, потрібні подальші дослідження.

За тиску 8 ГПа та температури 1780 °C було проведено спікання алмазних полікристалічних елементів із продукту синтезу в системі Mg–Zn–C. Густина одержаних зразків складає 3,35 і 3,39 г/см³, а твердість за Кнупом за такого ж навантаження на індентор, становить відповідно 65 і 66 ГПа, тобто навіть за незначного зменшення густини твердість збільшується в 1,3–1,4 рази і складає вже 87 % від твердості монокристала природного алмазу.

Результат дослідження зносостійкості зразків алмазних полікристалічних елементів діаметром 7 мм та висотою 1 мм наведено в табл. 4.

Таблиця 4. Температура спікання, фізико-механічні властивості та зносостійкість зразків полікристалів алмазу діаметром 7 мм та висотою 1 мм

Номер зразка	Характеристика вихідної суміші за розміром зерен	$T_{сп}, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{г/см}^3$	$H_k, \text{ГПа}$	$I \cdot 10^5, \text{г/м}$
1	~ 36,2 мкм	2000	3,46	47,0	3,150
2		1840	3,44	47,6	4,718
3	~ 8,5 мкм + > 80 мкм	1840	3,43	40,8	0,955
4	~ 36,2 мкм + > 80 мкм	1750	3,44	46,7	0,808
5	продукт синтезу	1785	3,39	66,0	0,210
6	(див. табл. 1)	1710	3,23	27,0	1,718
7		1779	3,35	65,0	0,397
8		1779	3,40	60,0	0,0923

Як видно з наведених даних, вирішальним фактором для підвищення зносостійкості полікристалів алмазу є збільшення у вихідних сумішах вмісту частинок алмазу розміром > 80 мкм. Так, за однакової ($3,44 \text{ г/см}^3$) густини і близьких (47,6 і 46,7 ГПа) значень твердості стійкість до зношування зразка 4 в 5,8 рази більша, ніж у зразка 2 (див. табл. 4). Для зразків, одержаних з порошків однакового зернового складу, збільшення рівня ущільнення під час спікання під дією високого тиску очікувано веде до зменшення інтенсивності зношування (зразки 1, 2, 5–8).

Полікристали, спечені за тиску 8 ГПа та температури 1780 °С із неклаसифікованого продукту синтезу мають зносостійкість в 30 разів вищу від зносостійкості полікристалів, спечених з дрібнодисперсного порошку з розміром частинок < 40 мкм, тоді як їхня твердість збільшується лише в 1,3–1,4 рази, а густина навіть на кілька відсотків зменшується.

Використання алмазного продукту синтезу для спікання алмазних полікристалів чи композитів знижує собівартість спеченого продукту, оскільки відпадає необхідність проведення додаткових операцій з виділення порошків певних зернистостей, приготування сумішей, крім того, використовуються всі синтезовані кристали алмазу, тобто відпадає так звана проблема “неходо-вих зернистостей”.

Для виготовлення алмазно-твердосплавного зубка – основного робочого елемента бурового долота діаметр алмазного полікристалічного шару має складати ~ 13,5 мм, що потребує застосування АВТ з більшим об’ємом комірки високого тиску для спікання алмазного порошку. Для цього було використано АВТ “гороїд” з діаметром центрального заглиблення 30 мм – “гороїд 30”.

За тиску 8 ГПа та температури 1780 °С в АВТ “гороїд 30” було проведено спікання алмазних полікристалічних елементів із продукту синтезу в системі Mg–Zn–C. Для порівняння за цих же умов було спечено зразок із алмазного порошку зернистістю 63/50, синтезованого в традиційній ростовій системі Ni–Mn–C. Тривалість процесу була збільшена з 20 до 40 с, оскільки збільшення розмірів комірки високого тиску змінює тривалість встановлення постійної температури в центрі комірки [28].

Для підвищення точності визначення зносостійкості було проведено механічну обробку спечених зразків (рис. 7). Результати випробувань наведено в табл. 5.

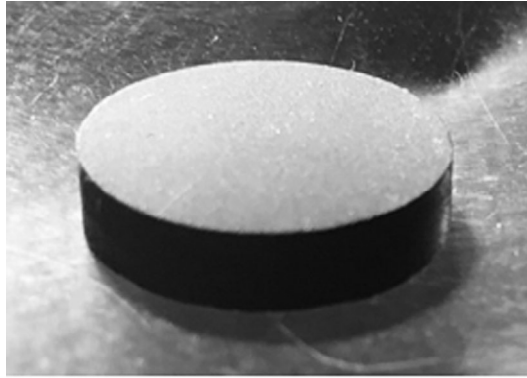


Рис. 7. Алмазний полікристалічний елемент, спечений в АВТ “тороїд-30”, після механічної обробки.

Таблиця 5. Результати випробувань зносостійкості зразків алмазних полікристалічних елементів діаметром 15 мм і висотою 3 мм

Зразок	Діаметр керна, см		Довжина проходу, см	Знос вставки, г	Об'єм знятої породи, см ³	Інтенсивність зносу, 10 ⁻³ ·г/см ³
	до	після				
Ni–Mn–C (63/50)	5,72	5,56	5,1	0,007	7,25	0,966
Mg–Zn–C	5,56	5,30	5,1	0,001	11,29	0,0886
	5,30	5,04	5,5	0,002	11,61	0,1723
	5,04	4,76	5,6	0,002	12,04	0,1661
	4,76	4,46	5,6	0,002	11,95	0,167
	4,46	4,19	5,7	0,001	10,43	0,0958

Як показали випробування, зносостійкість полікристалів, спечених в АВТ “тороїд-30” з продукту синтезу в системі Mg–Zn–C, в 5,6–10,9 разів вище зносостійкості контрольного зразка, спеченого з порошку, синтезованого в системі Ni–Mn–C.

ВИСНОВКИ

Алмазний порошок із середнім розміром частинок 36,18 мкм, одержаний ситовою класифікацією очищеного продукту синтезу в системі Mg–Zn–C, краще ущільнюється під дією тиску 8 ГПа, ніж порошок із середнім розміром частинок 7,20 мкм, одержаний в результаті дроблення фракцій порошку розміром > 80 мкм, як за кімнатної температури ($\theta = 20,2\%$ в порівнянні з 23,3%), так і на першому етапі спікання – за температури 1840 °С. Коефіцієнт внутрішнього тертя дрібних частинок в 1,86 раз перевищує цей показник для більш крупного порошку.

Спікання за тиску 8 ГПа та температури 1800 °С алмазного порошку з середнім розміром частинок 36,18 мкм дає змогу в 2,1 рази зменшити залишкову пористість спеченого полікристала в порівнянні як з полікристалами, спеченими з алмазних порошоків, синтезованих в системах на основі металів групи заліза, так і з полікристалами, спеченими з алмазного порошку з середнім розміром частинок 7,20 мкм, синтезованого в системі на основі магнію.

Додавання крупної фракції до дрібної веде до подальшого підвищення ступеня ущільнення – залишкова пористість полікристала, спеченого за температури 1800 °С та тиску 8 ГПа з суміші синтезованих алмазних порошоків зернистістю 100/80 та дрібнодисперсного з середнім розміром алмазних частинок 36,18 мкм, зменшується в 2,46 рази в порівнянні зі спіканням за такого ж тиску алмазних порошоків, синтезованих в системах на основі металів групи заліза. Твердість цього полікристала, визначена за навантаження на індентор Кнупа 9,8 Н, становить 50,7 ГПа, що складає 67 % від твердості монокристала природного алмазу типу Ia (грань (100)).

Вирішальним фактором для підвищення твердості і зносостійкості полікристалів алмазу є збільшення у вихідних сумішах вмісту крупних частинок алмазу. Так, густина алмазних полікристалічних елементів, спечених за тиску 8 ГПа та температури 1780 °С із очищеного неklasифікованого продукту синтезу в системі Mg–Zn–C, більшість частинок якого мають розмір > 50 мкм, складає 3,35 і 3,39 г/см³, а твердість за Кнупом за такого ж навантаження на індентор становить відповідно 65 і 66 ГПа, тобто навіть за незначного зменшення густини твердість збільшується в 1,3–1,4 рази і складає вже 87 % від твердості монокристала природного алмазу. Зносостійкість вказаних елементів в 30 разів вища від зносостійкості полікристалів, спечених з дрібнодисперсного порошку з розміром частинок < 40 мкм. Зносостійкість зразків алмазних полікристалічних елементів діаметром 15 мм та висотою 3 мм, спечених з такого ж порошку в апараті високого тиску “тороїд 30” за тиску 8 ГПа та температури 1780 °С, в 5,6–10,9 разів вище зносостійкості контрольного зразка, спеченого з порошку зернистості 63/50, синтезованого в системі Ni–Mn–C.

ПОДЯКА

Автори виражають щиру подяку к.т.н. Ю. О. Мельничуку за проведення механічної обробки алмазних полікристалічних елементів.

О. О. Bochechka¹, О. V. Kushch¹, О. М. Isonkin¹, G. A. Petasyuk¹,
О. I. Chernienko¹, О. S. Osipov¹, V. S. Havrylova¹,
О. I. Borymskyi¹, Yu. Yu. Rumiantseva²

¹Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

²Łukasiewicz Research Network – Krakow Institute of Technology,
Krakow, Poland

Influence of the grain composition of diamond powders
synthesized in the Mg–Zn–C system on the structure, physical,
mechanical, and operational properties of polycrystals sintered
from them at high pressure

Diamond powder was synthesized at a pressure of 8 GPa and a temperature of 1700 °C in the Mg–Zn–C system, the chemical purification of the synthesis product was carried out, and the resulting diamond powder was classified according to grain size. The effect of the ratio of coarse and fine fractions of diamond powder and sintering parameters on the structure and physical and mechanical properties of sintered diamond polycrystals has been studied. A study of the wear resistance of the obtained samples was carried out by turning a cylindrical core of granite from the Korostyshiv deposit of the X drillability category. It is shown that the high-pressure sintering of a mixture of coarse and finely dispersed synthesized diamond powders makes it possible to reduce the residual porosity by a factor of 2.46 compared with sintering at the same pressure of powders synthesized in systems based on metals of the iron group. The maximum hardness among the obtained polycrystalline samples, determined with a load on the Knoop in-

dentor of 9.8 N, is 66 GPa, which is 87 % of the hardness of a single crystal of natural type Ia diamond (face (100)). Samples of diamond polycrystalline elements with a diameter of 15 mm and a height of 3 mm, sintered in the HPA "Toroid 30" at a pressure of 8 GPa and a temperature of 1780 °C from a purified synthesis product in the Mg–Zn–C system, have the highest wear resistance. It is 5.6–10.9 times higher wear resistance of a control sample sintered from a powder synthesized in the Ni–Mn–C system.

Keywords: diamond synthesis, diamond powder, high pressure, sintering, diamond polycrystal, hardness, granite core turning, wear resistance.

1. Кочержинский Ю.А., Шульженко А.А., Шишкин В.А. Белянкина А.В., Товстоган В.М. Субструктура и свойства поликристаллических алмазов в зависимости от термодинамических параметров спекания. *Влияние высокого давления на структуру и свойства материалов*. Киев: ИСМ АН УССР. 1983. С. 34–40.
2. Шульженко А.А., Гаргин В.Г. Свойства и структура алмазных поликристаллов, полученных при различных температурах спекания. *Сверхтв. материалы*. 1984. № 2. С. 26–30.
3. Федосеев Д.В., Соколова Г.А., Яковлев Е.Н. Пластическая деформация порошков алмаза при высоком давлении. *Доклады АН СССР*. 1985. Т. 282, № 3. С. 601–604.
4. Britun V.F., Oleynik G.S., Semenenko N.P. Deformation process during high-pressure sintering of the diamond powders produced by catalytic synthesis. *J. Mater. Sci.* 1992. Vol. 27, no. 16. P. 4472–4476.
5. Mackenzie J.K., Shuttleworth R. A phenomenological theory of sintering. *Proc. Phys. Soc. B.* 1949. Vol. 62, no. 12. P. 833–852.
6. Бочечка А.А. Формирование поликристаллов из алмазных микропорошков в условиях высоких давлений и температур. *Сверхтв. материалы*. 1999. № 6. С. 18–25.
7. Гаргин В.Г. Влияние условий нагрева на прочность синтетических алмазов. *Сверхтв. материалы*. 1981. № 4. С. 9–11.
8. Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монограф. в 6 т. Т. 1: Синтез алмаза и подобных материалов / отв. ред. А.А. Шульженко. Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ "АЛКОН" НАНУ, 2003. 320 с.
9. Пат. 1377104 Англия, МКИ² С 01 В 31/06. Способ синтеза алмаза / В.Н. Бакуль, А.А. Шульженко, А.Ф. Гетьман. № 37008; Заявлено 08.08.72; Опубл. 29.09.75.
10. Черниенко А.И., Бочечка А.А. Термостабильность и уровень остаточных напряжений в алмазных зернах, синтезированных в системе Mg–Zn–B–C. *Тез. 3-й междунар. Самсоновской конф. "Материаловедение тугоплавких соединений"*. Киев, Украина, 23–25 мая 2012 г. Киев, 2012. С. 99.
11. Новиков Н.В., Федосеев Д.В., Шульженко А.А., Богатырева Г.П. Синтез алмазов. Киев: Наук. думка, 1987. 160 с.
12. Крук В.Б., Важнев В.П., Лепихова Т.Г. Очистка синтетических алмазов от примесей. *Синтетические алмазы*. 1974. Вып. 2. С. 11–13.
13. Никитин Ю.И. Технология изготовления и контроль качества алмазных порошков. Киев: Наук. думка, 1984. 264 с.
14. Петасюк Г.А. Системно-критеріальний метод кількісної оцінки однорідності надтвердих дисперсних матеріалів. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2003. № 5. С. 101–105.
15. Петасюк Г.А. Экстраполяционно геометрический метод измерения внешней удельной поверхности порошков сверхтвердых материалов. *Измерительная техника*. 2008. № 1. С. 59–64.
16. Сафонова М.Н., Петасюк Г.А., Сыромятникова А.С. Компьютерно-аналитические методы диагностики эксплуатационных характеристик алмазных порошков и композиционных материалов на их основе. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. 222 с.
17. Шульженко А.А., Гаргин В.Г., Шишкин В.А., Бочечка А.А. Поликристаллические материалы на основе алмаза / Отв. ред. Н.В. Новиков. Киев: Наук. думка, 1989. 192 с.
18. Кивилис С.С. Плотномеры. Москва: Энергия, 1980. 280 с.
19. Бочечка О.О., Ісонкін О.М., Чернієнко О.І., Куш О.В., Соколюк Д.В. Зносостійкість полікристалів та композита «алмаз–карбід вольфраму», спечених з порошків алмазу, синтезованих в системі Mg–Zn–C, під час точіння ядра граніту. *Інструментальне матеріалознавство*. 2021. № 24. С. 265–270.
20. Чернієнко О.І., Бочечка О.О., Ткач В.М., Білявіна Н.М., Петасюк Г.А., Романко Л.О., Гаврилова В.С., Філатов Ю.Д. Особливості кристалізації алмазу в системі Mg–Zn–B–C. *Сверхтв. материалы*. 2015. № 6. С. 18–33.

21. Игнатъева И.Ю., Барабаш О.М., Легкая Т.Н. Изучение эволюции диаграммы состояния системы Mg–C в зависимости от давления на основе термодинамических расчетов. *Сверхтв. материалы*. 1990. № 5. С. 3–7.
22. Бочечка О.О., Петасюк Г.А., Чернієнко О.І., Куц О.В., Гаврилова В.С., Гнатенко І.О., Гаращенко В.В. Вплив складу та властивостей алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–C, на формування з них полікристалів під час спікання за високого тиску. *Інструментальне матеріалознавство*. 2021. № 24. С. 237–249.
23. Бочечка А.А. Анализ движущих сил процесса спекания алмазных порошков микро- и нанодиапазонов при высоком давлении. *Сверхтв. материалы*. 2009. № 5. Р. 12–21.
24. Гегузин Я.Е. Физика спекания. 2 изд. Москва: Наука, 1984. 312 с.
25. Бочечка А.А., Гаргин В.Г. Оценка изменения величины давления при спекании алмазно-твердосплавных пластин в аппарате высокого давления типа “тороид”. *Сверхтв. материалы*. 1998. № 3. С. 31–39.
26. Бочечка О.О. Фізико-хімічні основи спікання алмазних порошків під дією високого тиску та високої температури. Київ: Наукова думка, 2019. 240 с.
27. Бочечка А.А., Романко Л.А., Гаврилова В.С., Коновал С. М., Назарчук С. Н. Особенности спекания алмазных порошков различной дисперсности в условиях высокого давления. *Сверхтв. материалы*. 2007. № 1. С. 24–31.
28. Бочечка О.О., Ісонкін О.М., Осіпов О.С., Чернієнко О.І., Гаврилова В.С., Гнатенко І.О., Мельнійчук Ю.О., Куц О.В. Зносостійкість алмазних полікристалічних елементів, спечених за тиску 8 ГПа з алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–C. *Інструментальне матеріалознавство*. Вип. 25. Київ: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2022. С. 232–238.

Надійшла до редакції 21.03.23

Після доопрацювання 28.04.23

Прийнята до опублікування 29.04.23