УДК 621.923

Г. Д. Ільницька, В. В. Смоквина, В. І. Лавріненко, О. Б. Логінова, С. О. Лисовенко, В. В. Білорусець, С. П. Старик*

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ, Україна *s.starik@ukr.net

Вміст і склад внутрішньокристалічних включень та домішок в алмазних шліфпорошках низької міцності

Досліджено стан поверхні алмазних шліфпорошків низької міцності, отриманих в системі Ni-Mn-C, визначено вміст та склад їхніх внутрішньокристалічних включень та домішок до та після термохімічної обробки у лужному розплаві. Встановлено, що у неспалимому залишку алмазних порошків переважають елементи сплаву розчинника вуглецю, вони становлять від 93,6 до 58,5 % від загальної кількості. У вихідних фракціях у складі включень і домішок алмазних порошків співвідношення між Ni та Mn залишається на рівні, характерному для складу ростового середовища, але після термохімічної обробки неспалимий залишок у магнітних фракціях містить більше Мп. Вміст елементів сплаву розчинника вуглецю (Mn + Ni) зменшується у вихідній фракції майже у два рази, у магнітної на 2 %, а у немагнітної приблизно на 17 %. Відповідно до даних рентгеноспектрального мікроаналізу, після обробки за температури 800 °С на поверхні алмазних кристалів першими з'являються включення, які містять Ni і невелику кількість Мп, а потім включення сплаву розчинника, збагачені на Мп. Появу таких включень та послідовність їхнього виходу на поверхню пояснюють особливістю розподілу компонентів у фазах сплавів системи Ni-Mn-C та явищем капілярного виштовхування, яке після відпалу також спостерігають на поверхні кристалів алмазу, отриманих в інших ростових середовищах. Показано, що після термохімічної обробки у лужному розплаві за рахунок розчинення виділених включень, відбувається зменшення вмісту неспалимого залишку приблизно у 2 рази та послаблення магнітних властивостей алмазних порошків у 1,4 рази. Кристали алмазу, що містять меншу кількість внутрішньокристалічних домішок і включень, мають більшу міцність. Загальний вміст включень і домішок в неспалених залишках алмазних шліфпорошків до та після термохімічної обробки зменшується у 2,4 рази, а вміст в них елементів сплаву розчинника вуглецю – у 1,6 рази. Визначити вміст та склад внутрішньокристалічних включень в пробах алмазних шліфпорошків більш точно можна після термохімічної обробки.

Ключові слова: алмаз, шліфпорошки, внутрішньокристалічні включення, домішки, термохімічна обробка, міцність, неспалимий залишок, співвідношення між Ni та Mn, капілярне виштовхування.

ВСТУП

Для розвитку машинобудівної галузі важливим напрямком є застосування ефективних абразивних інструментів на основі кристалів алмазу, отриманих з використанням різних ростових середовищ. Під час алмазно-

© Г. Д. ІЛЬНИЦЬКА, В. В. СМОКВИНА, В. І. ЛАВРІНЕНКО, О. Б. ЛОГІНОВА, С. О. ЛИСОВЕНКО,

В. В. БІЛОРУСЕЦЬ, С. П. СТАРИК, 2025

абразивної обробки поверхні деталей на зносостійкість та ефективність роботи шліфувального інструменту впливають характеристики алмазних порошків, що пов'язані з процесом вирощування алмазів, сортування та класифікації [1].

У процесі обробки виробів із твердого сплаву, кераміки, скла та інших крихких матеріалів широко використовують алмазні шліфпорошки з невисокою міцністю марок AC6–AC32 [1–3]. Процес вирощування кристалів алмазу для порошків цих марок, як правило, короткочасний і відбувається за великої швидкості росту, це сприяє захопленню кристалом алмазу, що росте, всіх побічних фаз, які присутні у реакційній камері, тому розподіл включень та домішок в кристалі алмазу може бути нерівномірним та різнитися у широкому діапазоні розмірів. Вважають, що в приповерхневих шарах кристалів алмазу їхня кількість може бути більшою.

Внутрішньокристалічні включення та домішки побічних фаз (чіткої роздільної межі між цими поняттями не встановлено) стають об'ємними дефектами в кристалах алмазу та суттєво впливають на міцність алмазних порошків. Вони істотно впливають на роботу шліфувального інструменту [4, 5].

Для зменшення включень та домішок традиційно використовують термохімічну обробку алмазних порошків. Метод дозволяє не тільки зменшити кількість домішок, але й підготувати поверхню алмазів для подальшого використання [6]. Зменшити вміст внутрішньокристалічних включень та домішок можна за допомогою розділення алмазних шліфпорошків у магнітному полі за магнітними властивостями (за значенням магнітної сприятливості) з виділенням зерен алмазу з високим вмістом включень та домішок [7].

Помітної стійкої зміни міцності під час поділу кристалів алмазу за значенням їхніх магнітних властивостей не встановлено. Водночас безперечним є те, що в міру зниження магнітної сприйнятливості кристалів алмазу зростає термостійкість, підвищується ефективність роботи інструменту та знижується їхня питома витрата в інструменті [8], тому оцінка загального вмісту та елементного складу внутрішньо кристалічних включень та домішок у кристалах алмазу з невисокою міцністю є актуальним завданням.

Метою роботи було розроблення достовірного методу оцінки вмісту і складу внутрішньо кристалічних включень та домішок у алмазних шліфпорошках невеликої міцності, які використовують у шліфувальному виробництві, за допомогою дослідження зміни їхнього кількісного та якісного складу після проведення магнітної сепарації та термохімічної обробки.

ВИХІДНІ МАТЕРІАЛИ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ

Дослідження проводили на алмазних шліфпорошках марок AC6 та AC20 зернистості 125/100, AC20 зернистості 400/315 та AC32 зернистості 200/160, отриманих в системі Ni–Mn–C.

Алмазні шліфпорошки марки AC20 зернистістю 400/315 піддавали термічній обробці в інертному середовищі за температур 800, 900, 1000 та 1100 °C протягом 20 хв. Алмазні шліфпорошки марок AC6 та AC32 розділяли у магнітному полі на магнітну та немагнітну фракції. Після розділення різні фракції алмазних шліфпорошків марки AC6 піддавали термообробці в інертному середовищі за температур 800 та 1000 °C протягом 20 хв, потім обробляли кислотами, шліфпорошки марки AC32 зернистістю 200/160 піддавали термохімічній обробці у лужному розплаві за температури 650 °C протягом 15 хв.

Визначали фізико-механічні характеристики: міцність, як показник міцності за статичного стиснення (*P*, H); методом Фарадея оцінювали питому магнітну сприятливість χ , м³/кг; загальний вміст включень та домішок (у % (за масою)) визначали у неспаленому залишку, отриманому після тривалої високотемпературної обробки до сталої маси за методиками, розробленими в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України [4, 9].

Рентгенографічні дослідження зразків проводили на модернізованому рентгенодифракційному апараті ДРОН-4 з гоніометром ГУР-9. Зйомку проводили в Си*К*α-випромінюванні, монохроматизованому за допомогою β-фільтра. Ширина щілини перед трубкою складала 0,25 мм, перед детектором – 0,25 мм.

Зовнішній вигляд алмазних шліфпорошків різних фракцій вивчали за допомогою оптичного мікроскопу Axioscope 5 ("Carl Zeiss Microscopy GmbH", Німеччина).

Стан поверхні, загальний вміст та елементний склад вихідних алмазних шліфпорошків та неспалених залишків до та після різних обробок визначали методами растрової електронної мікроскопії та рентгеноспектрального мікроаналізу (PCM) з програмно-цифровою обробкою зображення за допомогою растрового електронного мікроскопа Zeiss EVO 50XVP ("Carl Zeiss Microscopy GmbH", Німеччина) укомплектованого аналізатором рентгенівських спектрів Ultim Max 100 ("Oxford Instruments plc", Англія).

Оцінку вмісту окремих елементів у алмазних шліфпорошках визначали як співвідношення отриманої концентрації цього елементу, визначеного за РСМ, і загальної маси неспаленого залишку за методикою [10]. Загальний вміст елементів у алмазних шліфпорошках знаходили у вигляді суми вмісту виявлених елементів домішок та включень у складі порошку.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Електронне-мікроскопічні зображення поверхні вихідних алмазних шліфпорошків марки AC20 зернистості 400/315 після термічної обробки за різних температур наведено на рис. 1. З'ясовано, що після термообробки на поверхні кристалів алмазу з'являються включення, що за складом відповідають сплаву розчинника вуглецю, в якому здійснювали вирощування алмазів. Відповідно до даних рентгеноспектрального мікроаналізу, після обробки за температури 800 °C першими на поверхні кристалів з'являються включення Ni з невеликою кількістю Mn у складі (див. рис. 1, a). За температури 850 °C на поверхні кристалів алмазу починають з'являтися включення Mn, які також містять невелику домішку Ni (на рівні 1,5–5,0 %). Включення, збагачені на Mn, мають іншу форму (див. рис. 1, b). З підвищенням температури до 1100 °C кількість включень постійно зростає, вони майже повністю складаються з чистого Mn, виділення якого набуває форми віскерів (вусів) – тонких ниткоподібних кристалів (див. рис. 1, e. e). Імовірно, вони утворюються у процесі випаровування Mn за високих температур з подальшою кристалізацією за механізмом пара–рідина–тверде тіло.

Поява включень на поверхні досліджених кристалів алмазу супроводжується утворенням нових тріщин між кристалічними блоками і розколюванням його по площинах спайності. Відповідно до даних рентгеноспектрального мікроаналізу, вміст утворених включень зростає зі збільшенням температури, всі включення містять вуглець, кількість якого змінюється від 3,8 до 36 % (за масою).

Аналогічні результати спостерігали для кристалів алмазу, отриманих в інших ростових середовищах. Після термічної обробки в діапазоні 700–1100 °C в алмазах, отриманих в ростових системах Fe–Co–C і Fe–Ni–C, на гранях кристалів з'являються включення сплавів розчинників з вуглецем [11]. Появу на поверхні алмазів таких утворень можна пояснити явищем капілярного виштовхування. За високих температур це явище можливе, якщо захоплені в процесі росту кристала алмазу домішки металу-розчинника починають плавитися. Завдяки силам поверхневого натягу в тріщинах між блоками кристалічної решітки і в порах кристала дисперсна металічна фаза набуває здатності до коагуляції (об'єднання в більш великі утворення), а в разі незмочування ними поверхні пори (насичення сплаву вуглецем), вони виштовхуються на поверхню капілярними силами [11].



Рис. 1. Електронне зображення окремих виділених включень на поверхні кристалів алмазу, оброблених за температури 800 (*a*), 850 (*б*), 900 (*b*), 1100 (*c*) °C; 5000× (*a*), 2500× (*б*), 8000×(b), 25000× (*c*).

З врахуванням розмірності металічних включень, коагуляція дисперсної металічної фази в порах кристала алмазу може протікати за значно нижчих температур, ніж плавлення масивного зразка сплаву. Залежність температури плавлення від розміру наночастинки є загальновідомим фактом [12], тому в алмазах з більшим вмістом включень (магнітна фракція) явище капілярного виштовхування спостерігають за більш низьких температур, ніж плавлення сплавів-розчинників процесу вирощування кристалів алмазу.

Наявність в кристалах алмазу включень металів, що входять до сплаву розчинників вуглецю, підтверджується також даними рентгеноструктурного аналізу. Рентгенограми зразків вихідного алмазного шліфпорошку марки AC6 зернистістю 125/100 та після різних обробок представлено на рис. 2, параметри ґратки зразків алмазу до та після різних обробок, розраховані за отриманими рентгенограмами, наведено в табл. 1. Як видно на рис. 2, форма фону для усіх зразків однакова та характерна для дрібнокристалічних матеріалів. Піки алмазу мають приблизно однакову форму, невеличкий наплив біля першого піка може свідчити про невелику домішку графіту або карбіду Mn (але характерного для графіту піка близько до 24° не спостерігали). Такий наплив спостерігали для вихідного зразка (1) та для всіх зразків магнітної фракції (2, 4, 5). В зразках 1 і 3 поблизу 91° спостерігали по одному пікові від невстановленої речовини.



Для визначеного параметра гратки в третьому знаку після коми спостерігали похибку експерименту, проте вона зменшувалася і була в межах допустимих значень. Це можна пояснити тим, що в досліджуваних алмазних зернах частина атомів вуглецю заміщена іншими атомами. Для немагнітних фракцій алмазу це зменшення менш суттєве, ніж для магнітних та вихідних фракцій. Після відпалу за температури 800 °C та обробки у лужному середовищі для всіх фракцій параметр ґратки алмазу набуває близьких значень. По аналогії з твердими розчинами, додавання домішки спричиняє розширення кристалічної ґратки, яке спостерігали за зміною її параметрів, тому можна припустити, що ці зміни параметрів ґратки після відпалу пов'язані із видаленням саме металевих домішок зі складу алмазних порошків.

Таблиця 1. Параметр ґратки алмазу,	розрахований за с	триманими
рентгенограмами		

Номер зразка	Зразок алмазного шліфпорошку	Параметр ґратки, А́
1	вихідний	3,575
2	вихідний магнітний	3,589
3	вихідний немагнітний	3,581
4	магнітний після термічної обробки (800 °C)	3,578
5	магнітний після обробки термічної (800 °C) та кислотами	3,576
6	немагнітний після обробки термічної (800 °C) та кислотами	3,578
7	немагнітний після обробки термічної (800 °C) та кислотами	3,577
8	магнітний після термічної обробки (1000 °C)	3,573
9	немагнітний після термічної обробки (1000 °C)	3,580

Примітка. Кислотами обробляли після термічної обробки.

Порівняння отриманих рентгенограм алмазних шліфпорошків з раніше отриманими рентгенограмами для наноалмазів марок АСУД 99 та АСУД 75 [12, 13] свідчить про те, що для алмазних шліфпорошків явні ознаки графітизації на рентгенограмах не спостерігали навіть за температури 1000 °C, тоді як для наноалмазів графіт на поверхні зерен з'являвся вже за температури 600 °C.

Зовнішній вигляд алмазних шліфпорошків марки АС32 зернистості 200/160 вихідних та магнітних і немагнітних фракцій наведено на рис. 3. Кристали немагнітної фракції мають менше дефектів та більшу однорідність за лінійними розмірами.



Рис. 3. Зображення алмазних шліфпорошків марки AC32 зернистості 200/160 різних фракцій: вихідної (*a*), немагнітної (*б*), магнітної (*в*).

Відомо, що міцність кристалів алмазу та пов'язана з нею термостабільність залежать від кількості внутрішньокристалічних включень і домішок в їхньому складі. Визначені в роботі фізико-механічні характеристики алмазних шліфпорошків марки AC20 зернистості 125/100 та AC32 зернистості 200/160 різних фракцій (магнітних та немагнітних) до та після термохімічної обробки представлено в табл. 2. Як видно, внаслідок розчинення деякої частини включень та домішок термохімічна обробка алмазних шліфпорошків обох марок призводить до незначного зниження їхньої міцності та послаблення магнітних властивостей. Для алмазних шліфпорошків обох марок магнітні властивості магнітної та немагнітної фракцій зменшуються у 2 рази, а зменшення кількісного вмісту неспалимого залишку більш відчутно для магнітної фракції (у два 2 рази), ніж для немагнітної (у 1,2 рази).

В табл. 3 показано елементний склад та вміст включень і домішок у алмазних шліфпорошках марки AC20 зернистості 125/100 до та після термохімічної обробки, видно, що загальний вміст включень і домішок (без вуглецю та кисню) у досліджених порошках після їхньої термохімічної обробки зменшується на ~ 5 %, а вміст елементів сплаву розчинника вуглецю (Mn + Ni) – на 6 %.

У рентгенофлюоресцентних спектрах поверхні алмазних шліфпорошків після їхньої термохімічної обробки було виявлено додаткові хімічні елементи (Mg, K, Ca, Fe), які не були присутні до обробки. Їхню появу можна пояснити створенням більш розвинутої поверхні шліфпорошків, що відбулося в процесі термохімічної обробки внаслідок часткового травленням (розчинення) поверхневого шару кристалів алмазу.

Таблиця 2. Фізико-механічні характеристики алмазних шліфпорошку марки АС20 зернистості 125/100 і АС32 зернистості 200/160 до та після їхньої термохімічної обробки

Фракція	Стан поверхні	χ, 10 ⁻⁸ , м ³ /кг	Неспалений залишок, % (за масою)	Міцність <i>Р</i> , Н	
		АС20 зернисто	сті 125/100		
Вихідна	до обробки	11,8	5,88	20,8	
	після обробки	6,4	2,85	15,9	
		АС32 зернисто	сті 200/160		
Вихідна	до обробки	17,8	3,61	44,5	
	після обробки	9,5	2,66	40,3	
Магнітна	до обробки	29,8	3,96	46,7	
	після обробки	14,8	3,19	41,9	
Немагнітна	до обробки	5,2	1,39	42,4	
	після обробки	2,4	1,17	38,9	

Таблиця 3. Елементний склад та вміст включень і домішок у алмазному шліфпорошку марки АС20 зернистості 125/100 до та після термохімічної обробки

Хімічний	Вміст включень і домішок до термохімічної обробки, % (за масою)			Хімічний	Вміст включень і домішок після термохімічної обробки, % (за масою)			
слемент _	за РСМ	сума вмісту елементів	Mn+Ni	слемент	за РСМ	сума вмісту елементів	Mn+Ni	
С	94,358	_	_	С	84,808	_	_	
0	4,584	_	-	0	14,185	_	_	
Al	0,186		-	Mg	0,072		_	
Si	0,231		-	Al	0,062		_	
Cr	0,003	1,058	-	Si	0,084		_	
Mn	0,512		0.(20	Κ	0,072		_	
Ni	0,126		0,638	Ca	0,063	1,007	_	
_	_	-	-	Cu	0,017		_	
_	_	-	-	Fe	0,037		_	
-	-	_	-	Mn	0,360		0.6	
_	_	_	_	Ni	0,240		0,6	
Разом	100,0	_	_	Разом	100,0	-	-	

Вміст та елементний склад неспалимого залишку шліфпорошку марки АС20 зернистості 125/100 до та після термохімічної обробки наведено у табл. 4.

Як видно, загальний вміст включень і домішок в неспалених залишках алмазних шліфпорошків до та після термохімічної обробки зменшується приблизно у 2 рази, а вміст в них елементів сплаву розчинника вуглецю (Mn + Ni) – у 1,6 рази. Отже, проведенні визначення вмісту включень і домішок у вихідних алмазних шліфпорошках до та після їхньої термохімічної обробки у лужному розплаві показали, що оцінку вмісту внутрішньо кристалічних включень та домішок більш точно можна визначити у процесі дослідження залишків проби алмазних порошків після високотемпературної обробки.

Уілаі н най	Вміст, % (за масою)						
	до термохімічної обробки			після термохімічної обробки			
слемент	за РСМ	оцінка за [10]	Mn+Ni	за РСМ	оцінка за [10]	Mn+Ni	
Ν	-	_	-	2,350	0,067	_	
С	10,470	0,616	-	9,160	0,261	-	
Ο	11,258	0,662	-	20,940	0,597	_	
Na	1,840	0,108	-	0,238	0,007	-	
Mg	2,200	0,129	-	0,360	0,010	-	
Al	9,407	0,553	-	6,300	0,180	_	
Si	11,864	0,698	-	4,460	0,131	-	
Κ	3,410	0,200	-	0,090	0,003	-	
Ca	3,054	0,180	-	0,220	0,006	_	
Cr	0,200	0,012	-	0,120	0,003	_	
Cu	0,737	0,043	-	0,337	0,010	-	
Fe	2,106	0,124	-	0,439	0,013	-	
Co	0,456	0,027	-	0,256	0,007	-	
Mn	25,869	1,521	2 5 2 9	34,490	0,936	156	
Ni	17,129	1,007	2,328	20,240	0,624	1,30	
Разом	100,00	5,880	-	100,00	2,848	_	

Таблиця 4. Елементний склад та вміст включень і домішок неспалених залишків в алмазному шліфпорошку марки АС20 зернистості 125/100 до та після термохімічної обробки

Таблиця 5. Елементний склад та вміст включень і домішок неспалених залишків в алмазному шліфпорошку до та після термохімічної обробки

Vissiumaž			Вміст, % (за масою)			
ЛІМІЧНИИ	до термохімічної обробки			після	після термохімічної обробки		
Chewicht	за РСМ	оцінка за [10]	Mn+Ni	за РСМ	оцінка за [10]	Mn+Ni	
В	5,025	0,181	_	16,349	0,435	-	
С	5,986	0,216	-	3,409	0,091	-	
Ν	3,996	0,144	-	16,767	0,446	_	
0	17,729	0,640	-	15,933	0,424	_	
Mg	-	_	-	0,298	0,008	-	
Al	0,405	0,015	-	0,205	0,005	_	
Si	5,830	0,210	-	4,585	0,121	-	
Ca	0,349	0,012	-	0,318	0,008	_	
Fe	2,506	0,090	-	1,351	0,036	_	
Mn	34,840	1,258	2 10	25,670	0,683	1 004	
Ni	23,320	0,842	2,10	15,070	0,401	1,084	
Разом	100,00	3,608	_	100,000	2,658	-	

Кількісний вміст включень і домішок у неспалених залишках алмазних шліфпорошків марки AC32 зернистості 200/160 вихідних, магнітних і немагнітних фракцій до та після їхньої термохімічної обробки наведено в табл. 5–7.

Аналіз результатів оцінки елементного складу включень і домішок у неспалимому залишку алмазних шліфпорошків марки AC32 зернистості 200/160 до та після термохімічної обробки (див. табл. 5–7) свідчить, що вміст елементів сплаву розчинника вуглецю (Mn + Ni) зменшується у вихідної фракції майже у два рази, у магнітної – на 2 %, а у немагнітної – приблизно на 17 %. Змінюється також співвідношення Mn та Ni у складі включень і домішок (табл. 8).

Visaiumaă			Вміст, % (за масою)		
ЛІМІЧНИИ	до т	ермохімічної обра	обки	після	термохімічної обр	обки
CICMCHI	за РСМ	оцінка за [10]	Mn+Ni	за РСМ	оцінка за [10]	Mn+Ni
В	4,067	0,161	-	-	-	-
С	6,478	0,256	-	6,279	0,200	-
Ν	3,236	0,123	_	_	_	_
0	20,158	0,798	_	17,439	0,556	_
Al	1,268	0,050	_	1,054	0,034	_
Si	10,711	0,424	_	4,286	0,137	_
Ca	1,463	0,060	_	3,097	0,099	_
Fe	0,715	0,028	_	4,093	0,131	_
Mn	39,956	1,582	2.055	45,260	1,444	2.024
Ni	11,948	0,473	2,055	18,490	0,580	2,034
Разом	100,00	3,955	_	100,00	3,191	_

Таблиця 6. Елементний склад та вміст включень і домішок неспалених залишків в алмазному шліфпорошку магнітної фракції до та після термохімічної обробки

Таблиця 7. Елементний склад та вміст включень і домішок неспалених залишків в алмазному шліфпорошку немагнітної фракції до та після термохімічної обробки

Viniuuui			Вміст, % (за масою)				
елемент	до т	ермохімічної обро	обки	після	після термохімічної обробки			
	за РСМ	оцінка за [10]	Mn+Ni	за РСМ	оцінка за [10]	Mn+Ni		
В	15,392	0,214	-	14,201	0,166	_		
С	3,768	0,052	-	2,737	0,032	-		
Ν	13,259	0,184	-	12,336	0,144	_		
Ο	16,252	0,226	-	18,970	0,221	-		
Mg	0,121	0,002	-	0,297	0,003	-		
Al	0,790	0,011	_	0,96	0,011	-		
Si	8,340	0,116	-	8,214	0,096	-		
Ca	0,193	0,003	-	0,537	0,006	_		
Fe	1,039	0,014	-	0,212	0,003	_		
Mn	23,006	0,320	0.5(9	25,720	0,301	0.496		
Ni	17,840	0,248	0,368	15,810	0,185	0,480		
Разом	100,00	1,390	_	100,00	1,168	_		

Як можна побачити з даних, наведених в табл. 8, у вихідних фракціях у складі включень і домішок алмазних порошків співвідношення між Mn та Ni залишається на рівні, що є характерним для складу ростового середовища. Після термохімічних обробок співвідношення змінюється. У магнітних фракціях спостерігали більше Mn, ніж в немагнітних.

Система Ni–Mn–C залишається однією з найбільш важливих у практичному відношенні систем, що використовують для отримання кристалів алмазу за участі металевих розплавів в умовах високих тисків і температур [13–15]. Вибір співвідношення між Mn та Ni обумовлений найнижчою температурою плавлення в системі, що дає суттєві переваги для проведення процесу кристалізації алмазу та отримання алмазної сировини із зернами різного розміру. Відомо, що сплави системи Mn–Ni–C, які містять 0,5–18,5 % (за масою) вуглецю за співвідношення концентрацій Mn та Ni від 62 до 38 % (за масою) найбільш придатні для вирощування монокристалів алмазу [14].

Таблиця 8. Вміст Mn та Ni у включеннях і домішках алмазного	
шліфпорошку марки АС32 зернистості 200/160 вихідних, магнітних	(
і немагнітних фракцій	

Марка і зернистість порошку	An annia	Вміст, % (за масою)				
	Фракція	Фракція до обробки		після обробки		
	розділення	Mn	Ni	Mn	Ni	
AC20, 125/100	вихідна	60	40	63	37	
	вихідна	60	40	63	37	
AC32, 200/160	магнітна	77	23	71	29	
	немагнітна	56	44	62	38	

Склад ростового середовища для вирощування кристалів алмазу в системі Ni–Mn–C відповідає складу азеотропній точці на діаграмі стану Ni–Mn [15, 16]. У системі Mn–Ni для розплаву, який відповідає азеотропній точці, відбувається характерне підсилення взаємодії між атомами Ni–Mn та Mn–Mn. Це перешкоджає утворенню некристалічного щільного пакування та підсилює різноманітність в локальному оточенні атомів в цій точці [17, 18]. Детально фазовий склад та розподіл компонентів у фазах сплавів системи Ni–Mn–C розглянуто у [19, 20].

У магнітних фракціях спостерігали набагато більше металевих домішок, ніж у немагнітних, тому окрім ознак розшарування атомів у розплаві Ni–Mn–C на нанорівні також треба взяти до уваги, що у складі ростового середовища системи Mn–Ni–C присутні два хімічних елемента з різною хімічною спорідненістю до вуглецю. У процесі взаємодії з вуглецем Ni утворює тверді розчини, а Mn здатен до утворювання карбідів. Після відпалу за високих температур за умови розшаруванні у розплаві частина атомів Mn, яка входить до мікроугруповань Mn–Mn, утворює карбіди. Про їхнє утворення свідчать дані рентгеноструктурного аналізу (див. рис. 2, зразки 2, 4, 5). Утворені карбіди є стійкими до розкладання, вони залишаються у складі кристалів алмазу, змінюючи співвідношення між Mn та Ni у бік Mn.

Включення, збагачені Ni, де присутні також атоми Mn, за умов розшарування у розплаві опинилися у складі мікроугруповань Ni–Mn, після відпалу внаслідок капілярного виштовхування виділилися на поверхню кристала разом з Ni. Тому капілярне виштовхування починається саме з включень Ni з невеликою кількістю Mn. Потім з'являються включення сплаву розчинника, збагачені на Mn. Збагачені на Mn включення довше утримуються в об'ємі кристала, імовірно, завдяки кращому змочуванню (вищої адгезії) ними поверхні алмазних зерен.

висновки

Дослідження вмісту та складу внутрішньо кристалічних включень та домішок до та після термохімічної обробки у лужному розплаві у алмазних шліфпорошках низької міцності, отриманих в системі Ni–Mn–C, показало, що у ньому переважають елементи сплаву розчинника вуглецю, вони становлять від 93,6 до 58,5 % від загальної кількості. У вихідних фракціях у складі включень і домішок алмазних порошків співвідношення між Mn та Ni залишається на рівні, характерному для складу ростового середовища, але після термохімічних обробок неспалимий залишок у магнітних фракціях містить більше Mn. Вміст елементів сплаву розчинника вуглецю (Mn + Ni) зменшується у вихідній фракції майже у два рази, у магнітній – на 2 %, а у немагнітній – на ~ 17 %.

Відповідно до даних рентгеноспектрального мікроаналізу, після відпалу алмазних шліфпорошків за температури 800 °С на поверхні кристалів алмазу першими з'являються включення, які містять Ni і невелику кількість Mn, а потім включення сплаву розчинника, збагачені на Mn. Появу таких утворень та послідовність їхнього виходу на поверхню можна пояснити особливістю розподілу компонентів у фазах сплавів системи Ni–Mn–C та явищем капілярного виштовхування, яке після відпалу також спостерігали на поверхні кристалів алмазу, отриманих в інших ростових середовищах.

Наслідком присутності у кристалах алмазу включень металів, що входять до сплаву розчинників вуглецю, була похибка у третьому знаку після коми під час визначення параметра ґратки, що підтверджує факт заміщення частина атомів вуглецю в досліджуваних алмазних зернах іншими атомами. Для немагнітних фракцій алмазу це зменшення було менш суттєвим, ніж для магнітних та вихідних фракцій. Після відпалу за температур 800 °C та обробки у лужному середовищі для всіх фракцій параметр ґратки алмазу набуває близьких значень.

Для всіх зразків магнітної фракції спостерігали невеличкий "наплив" біля першого піка, що може свідчити про невелику домішку графіту або карбіду Мп, але для всіх досліджених алмазних шліфпорошків явних ознак графітизації на рентгенограмах не спостерігали навіть за температури 1000 °С.

Встановлено, що після термохімічної обробки вихідних алмазних шліфпорошків відбувається розчинення деякої частини включень та домішок, що призводить до зменшення вмісту неспаленого залишку у 2 рази та послаблення магнітних властивостей у 1,4 разів.

Кристали алмазів, що містять меншу кількість внутрішньокристалічних домішок і включень, мають більшу міцність. Водночас елементи сплавурозчинника переважають і становлять 93,6–58,5 % від загальної кількості домішок і включень в алмазних порошках цих систем.

Показано, що загальний вміст включень і домішок в алмазних порошках у порівнянні з їхнім вмістом в шліфпорошках після термохімічної обробки зменшується на ~ 5 %, а вміст елементів сплаву розчинника вуглецю (Mn + Ni) – на 6 %. Водночас завдяки проведенню термохімічної обробки та створенню розвинутої поверхні алмазних шліфпорошків і часткового травлення поверхневого шару кристалів алмазу в отриманих спектрах після обробки виявлено додатково елементи (Mg, K, Ca, Fe), яких не було до обробки. Доведено, що загальний вміст включень і домішок в неспалених залишках алмазних шліфпорошків до та після обробки зменшується у 2,4 рази, а вміст в них елементів сплаву розчинника вуглецю (Mn + Ni) – у 1,7 рази. Отже, вміст та склад внутрішньо кристалічних включень в пробах алмазних шліфпорошків можна визначити більш точно після термохімічної обробки.

подяка

Автори висловлюють подяку Національному фонду досліджень України за грантове фінансування в 2023 р. на придбання оптичного мікроскопа Ахіоscope 5 в Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України.

ФІНАНСУВАННЯ

Дана робота не фінансувалася із зовнішніх джерел.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що вони не мають конфлікту інтересів.

H. D. Ilnytska, V. V. Smokvyna, V. I. Lavrinenko, O. B. Loginova,
S. O. Lysovenko, V. V. Belorusets, S. P. Staryk
Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
Content and composition of intracrystalline inclusions
and impurities in low-strength diamond grinding powders

The surface condition of low-strength diamond grinding powders obtained in the Ni–Mn–C system was investigated, the content and composition of their intracrystalline inclusions and impurities before and after thermochemical treatment in an alkaline melt were determined. It was established that in the non-combustible residue of diamond powders, carbon solvent alloy elements prevail, they make up from 93.6 to 58.5 % of the total amount. In the initial fractions in the composition of inclusions and impurities of diamond powders, the ratio between Ni and Mn remains at the level characteristic of the composition of the growth medium, but after thermochemical treatment, the non-combustible residue in magnetic fractions contains more Mn. The content of carbon solvent alloy elements (Mn + Ni) decreases in the initial fraction almost twice, in the magnetic fraction by 2 %, and in the non-magnetic fraction by approximately 17 %. According to the data of X-ray spectral microanalysis, after treatment at a temperature of 800 °C, inclusions containing Ni and a small amount of Mn first appear on the surface of diamond crystals, and then inclusions of the solvent alloy enriched in Mn. The appearance of such formations and the sequence of their appearance on the surface is explained by the peculiarity of the distribution of components in the phases of alloys of the Ni-Mn-C system and the phenomenon of capillary extrusion, which after annealing is also observed on the surface of diamond crystals obtained in other growth media. It is shown that after thermochemical treatment in an alkaline melt due to the dissolution of the selected inclusions, the content of the incombustible residue decreases by approximately 2 times and the magnetic properties of diamond powders weaken by 1.4 times. Diamond crystals containing a smaller amount of intracrystalline impurities and inclusions have greater strength. The total content of inclusions and impurities in the unburned residues of diamond grinding powders before and after thermochemical treatment decreases by 2.4 times, and the content of carbon solvent alloy elements in them - by 1.6 times. The assessment of the content and composition of intracrystalline inclusions in diamond samples is more accurately determined after thermochemical treatment

Keywords: diamonds, grinding powders, intracrystalline inclusions, impurities, thermochemical treatment, strength, unburned residue, ratio between Ni and Mn, capillary extrusion.

- Сверхтвердые материалы. Получение и применение: Монограф. в 6 т. / под общ. ред. Н.В. Новикова. Т. 6: Алмазно-абразивный инструмент в технологиях механообробки / под ред. А.А. Шепелева. Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ "АЛКОН" НАНУ, 2007. 340 с.
- 2. Инструменты из сверхтвердых материалов / под ред. Н.В. Новикова. Москва: Машиностроение, 2005. 555 с.
- Лавріненко В.І., Новіков М.В. Надтверді абразивні матеріали в механообробці: енциклопедичний довідник. Київ: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2013. 456 с.
- Физические свойства алмаза. Справ. / под ред. Н.В. Новикова. Киев: Наук. думка, 1987. С. 85–89.
- 5. Богатырева Г.П., Маевский В.М., Ильницкая Г.Д., Невструев Г.Ф., Ткач С.В., Зайцева И.Н. Примеси и включения в порошках синтетических алмазов марки AC4 и AC6. Сверхтвердые материалы. 2006. № 4. С. 62–69.
- 6. Алешин В.Г., Смехнов А.А., Богатырева Г.П., Крук В.Б. Химия поверхности. Киев: Наук. думка, 1990. 200 с.
- Невструев Г.Ф., Ильницкая Г.Д. Свойства алмазных порошков, полученных магнитной сепарацией. Физика и техника высоких давлений. 1988. № 29. С. 53–56.
- Shulzhenko A.A., Prikhna T.O., Ilnytska H.D., Lavrinenko V.I., Borymskii O.I., Sokolov A.N., Tkach V.N., Smokvyna V.V., Zaitseva I.N., Tymoshenko V.V. Comparison of the dimensional, physical, mechanical, and operational characteristics of AS6 and AS20 synthetic diamond powders synthesized in the Ni–Mn–C and Fe–Si–C systems. *J. Superhard Mater*. 2021. Vol. 43, no. 1. P. 1–11.
- ДСТУ 3292–95. Порошки алмазные синтетические. Общие технические условия. Введ. 01.01.96. Киев: Госстандарт Украины. 1995. 71 с.
- М23.9-342:2022 Методика визначення вмісту домішок і включень в синтетичних алмазах. Київ: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2022. 10 с.
- Prikha T.O., Ilnytska G.D., Loginova O.B., Tkach V.M., Smokvyna V.V., Zaitseva I.M., Zakora A.P. Influence of heat treatmet on the mechanical characterictics of diamond. *Powders Powder Metall. Met. Ceram.* 2022. Vol. 60, no. 9–10. P. 567–575.
- 12. Buffat Ph., Borel J.-P. Size effect on the melting temperature of gold particles. *Phys. Rev.* A. 1976. Vol. 13. P. 2287–2298.
- 13. Ilnytska G.D., Loginova O.B., Starik S.P., Lisovenko S.O., Bazaliy G.A., Tsyba N.N. Study of the influence of ultrasonic treatment on aqueous suspensions of diamond nanopowders. *Хімія, фізика та технологія поверхні.* 2023. Т. 14, № 2. Р. 223–229.
- Бокий Г.Б., Безруков Г.Н., Клюев Ю.А., Налетов А.М., Непша В.И. Природные и синтетические алмазы. Москва: Наука, 1986. 222 с.
- 15. Чепуров А.И. Федоров И.И., Сонин В.М. Экспериментальное моделирование процессов алмазообразования Новосибирск: Изд-во СО РАН, НИЦ ОИГГМ, 1997. 196 с.
- Прихна А.И. Житнецкий В.И., Кацай М.Я., Шишкин В.А. Некоторые особенности процесса образования алмаза в присутствии сплавов Mn–Ni–C. Синтетические алмазы. 1975. Вып. 1. С. 6–9.
- 17. Баталин Г.И., Стукало В.А., Нещименко Н.Я., Пацелий Н.В. Термодинамические свойства двойных жидких сплавов Мп–Ni. *Журн. физ. химии.* 1981. Т. 55, № 10. С. 2469– 2471.
- Roik O.S., Lisovenko S.O., Perevertailo V.M., Kazimirov V.P., Loginova O.B. Modeling and analysis of the structure of binary melts of the Ni–Mn system. *J. Superhard Mater.* 2009. Vol. 31, no. 2. P. 104–111.
- Roik O.S.; Lysovenko S.O.; Perevertailo V.M.; Kazimirov V.P., Loginova O.B. Modeling and analysis of the structure of the 35Ni–57Mn–8C melt. *J. Superhard Mater.* 2009. Vol. 31, no. 3. P. 183–190.
- Perevertailo V.M., Loginova O. B., Gorbach A.V., Cherepenina Ye.S. Wettability and contact interaction in the graphite-nickel-manganese melt system. *Sverkhtverdye Materialy*. 1993. No. 6. P. 25–29.
- Perevertailo V.M., Loginova O.B. Contact interaction in carbon-metal systems for joining and integration. In: Ceramic Integration and Joining Technologies: from Macro to Nanoscale / ed. R. Asthana. John Wiley & Sons Inc., 2011. P. 193–229.

Надійшла до редакції 09.08.24

Після доопрацювання 09.08.24

Прийнята до опублікування 04.09.24