

Одержання, структура, властивості

УДК 621.921.34-492.2:539.89:621.762.5

**О. О. Бочечка*, Г. А. Петасюк, О. І. Чернієнко,
В. О. Веніков, В. С. Гаврилова, Т. О. Куриляк,
А. О. Лямцева, С. М. Шевчук**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

*obochechka@gmail.com

Вплив розміру зерен алмазних порошків на формування з них полікристалів за високого тиску і високої температури

За тиску 8 ГПа та температури 1700 °С в системі Mg–Zn–B–C синтезовано кристали алмазу, проведено хімічне очищення продукту синтезу та здійснено класифікацію одержаного алмазного порошку за зернистістю. Досліджено зерновий склад сумішей крупнодисперсного та дрібнодисперсного алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C, до та після дії високого тиску, розглянуто вплив складу вихідних сумішей на ступінь їхнього подрібнення під дією високого тиску та його зв'язок із кінетикою та рівнем ущільнення полікристалів, сформованих із вказаних сумішей за подальшої дії високої температури. Показано, що збільшення середнього розміру вихідного порошку з 5 до 30 мкм викликає збільшення ступеня його подрібнення в 6 разів, що веде до ущільнення порошку на етапі високотемпературного спікання за тиску 8 ГПа та температури 1800 °С до рівня 99 %.

Ключові слова: алмазні порошки, зерновий склад, високий тиск, спікання, кінетика ущільнення, рівень ущільнення

ВСТУП

В роботах, присвячених дослідженню процесу ущільнення алмазних порошків під дією високого тиску і високої температури, зазначено, що основою цього процесу є пластична деформація алмазних частинок [1–3]. Однак формування полікристалів із алмазних порошків в апараті високого тиску (АВТ) починається за кімнатної температури в процесі його навантаження до необхідного тиску. Як показано в [4, 5], дія високого тиску за кімнатної температури на алмазний порошок веде до його ущільнення завдяки подрібненню алмазних зерен та їхньому взаємному пересуванню. Так, під час дії тиску 8 ГПа на порошок АСМ 40/28 за кімнатної температури ущільнення

на одну третину здійснюється внаслідок взаємного переміщення частинок, а на 2/3 – завдяки їхньому дробленню [6]. Зі збільшенням розміру частинок збільшується вклад в ущільнення крихкого руйнування зерен, що викликає збільшення питомої поверхні порошку, зменшення розміру пор та пористості сформованих брикетів. З іншого боку, зі зменшенням розміру зерен зменшується ступінь їхнього руйнування: алмазні порошки зернистістю 3/2 і дрібніше практично не руйнуються за тиску 7,7 ГПа і температури 20 °С [7].

Використання для спікання за високого тиску суміші крупнодисперсного та дрібнодисперсного алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–C, дозволяє покращити ефективність спікання – зменшити в 2,46 рази залишкову пористість у порівнянні зі спіканням за такого ж тиску алмазних порошків, синтезованих в системах на основі металів групи заліза [8]. Проте вплив складу вказаних сумішей на зміну розміру алмазних зерен за дії високого тиску та зв'язок ступеня подрібнення зерен з пористістю спеченого алмазного полікристала не досліджено.

Метою даної роботи було дослідження зернового складу сумішей крупнодисперсного та дрібнодисперсного алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C, до та після дії високого тиску, а також впливу складу вихідних сумішей на ступінь їхнього подрібнення під дією високого тиску і його зв'язку із кінетикою та рівнем ущільнення полікристалів, сформованих із вказаних сумішей за подальшої дії високої температури.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.

Алмаз в ростовій системі Mg–Zn–B–C було синтезовано в АВТ типу “тороїд” за тиску 8 ГПа та температури 1700 °С. Після синтезу проведено хімічне очищення продукту синтезу та здійснено класифікацію одержаного алмазного порошку за зернистістю (табл. 1).

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

Зернистість, мкм	Маса, %
> 125	3,9
125/100	11,1
100/80	25,0
< 40	60,0
Разом	100

Для даного експерименту було відібрано чотири зразки суміші фракцій алмазного порошку. Склад сумішей наведено у табл. 2.

Подрібнення алмазних порошків зернистістю 80/50 та 50/40 для одержання порошку з розміром частинок < 40 мкм здійснювали за кімнатної температури в сталевій прес-формі під дією тиску 500 МПа. Після формування зразків сумішей різного складу їх поміщали в робочий об'єм АВТ типу “тороїд” і піддавали дії тиску 8 ГПа за кімнатної температури.

Далі було визначено середній розмір зерна d_m та інші морфометричні характеристики зразків як вихідних, так і підданих дії високого тиску. Визначення морфометричних характеристик здійснювали за допомогою дослідження проекції зерен порошку на приладі DiaInspect OSM [9].

Спікання зразків 1–4 порошку було проведено в АВТ “тороїд” за початкового тиску 8 ГПа, температури 1800 °С та тривалості спікання 20 с.

Таблиця 2. Склад зразків сумішей алмазних порошків, синтезованих в ростовій системі Mg–Zn–B–C

Зразок	Вміст фракцій за розміром частинок у мкм, % (за масою)				
	< 40 після ситової класифікації продукту синтезу	< 40 після подрібнення порошків зернистістю 80/50 та 50/40	100/80	125/100	> 125
1	100	–	–	–	–
2	–	100	–	–	–
3	60	–	25	11,1	3,9
4	–	60	25	11,1	3,9

Для вивчення особливостей кінетики ущільнення під дією високого тиску та високої температури порошків алмазу різного розміру використали зразки 1 та 2 порошку.

Після спікання отримані зразки було очищено від графіту і методом гідростатичного зважування у воді визначено їхню густину [10]. Довірчий інтервал визначення густини за надійності 95 % становив 0,01 г/см³, температуру витримували з точністю ± 50 °С.

Залишкову пористість θ обчислювали за формулою $\theta = 1 - (\rho/\rho_m)$, де ρ – густина зразків спечених полікристалів; ρ_m – густина монокристала алмазу. Рівень ущільнення γ , за який прийнято відношення густини спеченого полікристала до густини монокристала, пов'язаний з пористістю залежністю $\gamma = (\rho/\rho_m) = 1 - \theta$.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Дослідження проєкцій зерен порошку на приладі DialInspect OSM дає змогу більш детально описати зерновий склад зразків (табл. 3). Як видно, за кількістю частинок найбільш дрібним порошком є зразок 2, одержаний подрібненням більш крупних порошків, найбільш крупним – суміш відсіяного через сито 40 мкм продукту синтезу з порошками, розмір зерен яких перевищує 80 мкм (зразок 3).

Дія високого тиску за кімнатної температури, перш за все, суттєво змінює внаслідок подрібнення розмір зерен тих порошків, в яких у вихідних сумішах переважають крупні зерна (зразки 1, 3). Про це свідчить їхній зерновий склад (табл. 4).

Кількісно ступінь подрібнення d_g можна оцінювати за зміною середнього розміру зерна d_m :

$$d_g = \frac{d_m^s}{d_m^p},$$

де d_m^s і d_m^p – відповідно середні розміри зерна вихідної суміші до і після дії високого тиску.

Як видно з таблиць 3 і 4, порошок, середній розмір зерна якого складає 5,24 мкм, зазнає мінімального дроблення. Зі збільшенням розміру зерна вихідного порошку зростає ступінь його подрібнення (рис. 1).

Оскільки дія високого тиску на алмазні порошки викликає як крихке руйнування зерен, так і їхнє взаємне переміщення, то подрібнення порошків пов'язане з їхнім ущільненням за вказаних умов. З іншого боку, рівень пористості компактів, сформованих на етапі навантаження АВТ до робочого тиску перед включенням нагрівання, визначає початкові умови подальшого ущіль-

нення алмазних порошків під дією високої температури. Отже, ступінь подрібнення алмазного порошку під дією високого тиску за кімнатної температури впливає на результат його спікання за високого тиску та високої температури.

Таблиця 3. Зерновий склад зразків сумішей алмазних порошків

Номер фракції	Межі розмірного інтервалу, мкм		Середина розмірного інтервалу, мкм	Вміст фракції за кількістю частинок, %			
				Номер зразка			
	права	ліва		1	2	3	4
1	1,0	3,0	2,0	0	24,41	0	7,71
2	3,0	5,0	4,0	0	42,86	0	12,26
3	5,0	7,0	6,0	19,25	15,34	8,83	21,53
4	7,0	10,0	8,5	15,36	9,22	6,14	26,23
5	10,0	14,0	12,0	10,26	4,56	7,13	14,64
6	14,0	20,0	17,0	10,16	2,41	9,85	7,34
7	20,0	28,0	24,0	11,77	0,75	14,02	3,61
8	28,0	40,0	34,0	18,29	0,35	23,54	3,33
9	40,0	60,0	50,0	11,22	0,10	27,44	3,14
10	60,0	80,0	70,0	3,39	0	2,97	0,13
11	80,0	100,0	90,0	0,30	0	0,05	0,01
12	100,0	125,0	112,5	0	0	0,03	0,06
13	125,0	160,0	142,5	0	0	0,01	0,01
d_m , мкм				21,45	5,24	30,25	11,18

Таблиця 4. Зерновий склад зразків сумішей алмазних порошків після дії тиску 8 ГПа за кімнатної температури

Номер фракції	Межі розмірного інтервалу, мкм		Середина розмірного інтервалу, мкм	Вміст фракції за кількістю частинок, %			
				Номер зразка			
	права	ліва		1	2	3	4
1	1,0	3,0	2,0	15,39	20,54	23,81	17,34
2	3,0	5,0	4,0	36,84	45,58	45,39	41,39
3	5,0	7,0	6,0	20,5	17,61	15,49	20,13
4	7,0	10,0	8,5	14,03	9,75	7,45	10,41
5	10,0	14,0	12,0	7,23	4,57	4,14	4,72
6	14,0	20,0	17,0	3,51	1,4	2,36	3,12
7	20,0	28,0	24,0	1,95	0,37	0,8	1,55
8	28,0	40,0	34,0	0,45	0,13	0,43	1,02
9	40,0	60,0	50,0	0,1	0,05	0,13	0,31
10	60,0	80,0	70,0	0	0	0	0,01
11	80,0	100,0	90,0	0	0	0	0
12	100,0	125,0	112,5	0	0	0	0
13	125,0	160,0	142,5	0	0	0	0
d_m , мкм				6,32	5,10	5,19	6,08

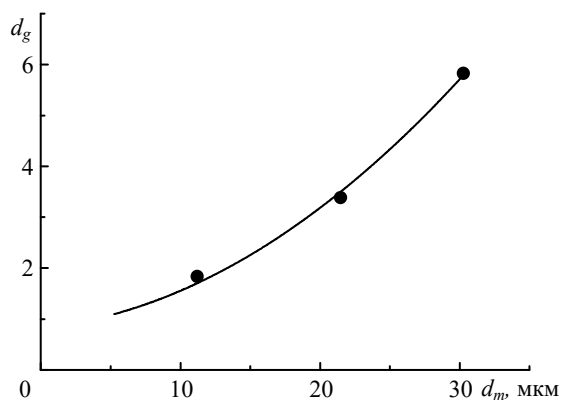


Рис. 1. Залежність ступеня подрібнення алмазного порошку внаслідок дії тиску 8 ГПа за кімнатної температури від середнього розміру зерна порошку до дії тиску.

За початкового тиску 8 ГПа та температури 1800 °С вивчено кінетику ущільнення алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C, з розміром частинок < 40 мкм, одержаних після ситової класифікації продукту синтезу та внаслідок подрібнення фракцій зернистістю 80/50 та 50/40 (рис. 2).

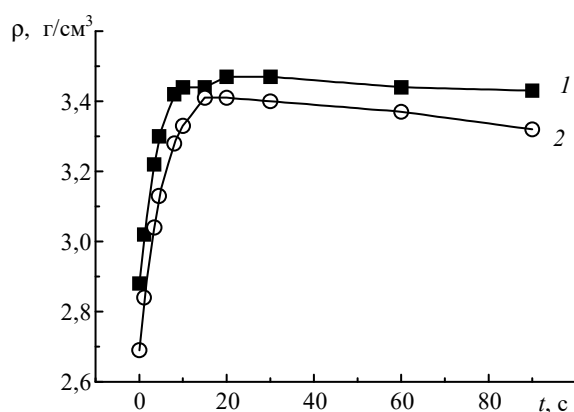


Рис. 2. Залежність від тривалості спікання густини зразків полікристалів, спечених за тиску 8 ГПа та температури 1800 °С з алмазних порошків з розміром частинок < 40 мкм, одержаних після класифікації продукту синтезу (1) та внаслідок подрібнення фракцій зернистістю 80/50 та 50/40 (2).

Кінетику усадки вказаних алмазних порошків за наведених параметрів найкраще ілюструє залежність логарифма пористості від тривалості спікання (рис. 3).

На отриманих експериментальних залежностях на рис. 3, як і під час спікання порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–C [11], для порошку 1 можна виділити три етапи:

- пористість зразка, що спікається, упродовж 10 с після включення нагрівання різко зменшується від 18 до 2 %;
- упродовж 20 с відбувається подальше повільне зменшення пористості до 1,1 %;
- пористість, вирахована без врахування фазового переходу частини алмазних зерен в графіт, збільшується.

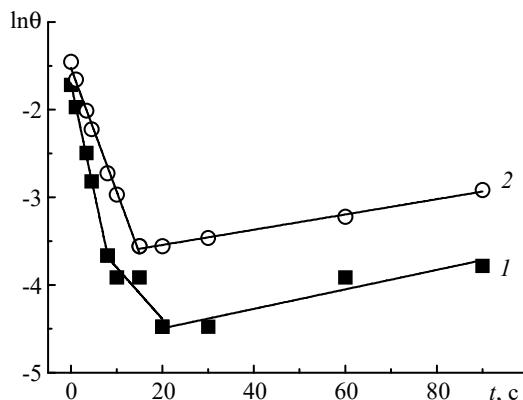


Рис. 3. Залежність від тривалості спікання логарифма пористості зразків 1 та 2 (див. рис. 2) полікристалів, спечених за тиску 8 ГПа та температури 1800 °С.

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

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

де θ_0 – початкова пористість; k – постійний коефіцієнт. Значення вказаних коефіцієнтів наведено в табл. 5.

Слід зазначити, що ущільнення порошків з розміром частинок менше 40 мкм, одержаних двома описаними способами, відрізняються, перш за все, рівнем вказаного процесу. Так, порошок, одержаний ситовою класифікацією продукту синтезу (зразок 1 в табл. 2 та на рис. 3), краще ущільнюється під дією тиску 8 ГПа ніж порошок, одержаний в результаті дроблення (зразок 2 в табл. 2 та на рис. 3), як за кімнатної температури ($\theta = 18\%$ у порівнянні з 23%), так і в кінці першого етапу спікання за температури 1800 °С ($\theta = 2\%$ проти $2,8\%$). Більше того, на другому, більш тривалому етапі, практично не відбувається ущільнення попередньо подрібненого порошку (зразок 2).

Відповідно до моделі Маккензі–Шатлворса [12] для пластичної течії під час гарячого пресування $k = 3p/\eta$, де p – прикладений тиск; η – в'язкість (або коефіцієнт внутрішнього тертя). Як видно з табл. 5, на першому етапі коефіцієнт внутрішнього тертя системи частинок порошку 2 в 1,73 рази перевищує цей показник для порошку 1.

Таблиця 5. Значення коефіцієнтів функції, що описує залежність пористості θ від тривалості спікання t

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	0,182	0,0402	0,00894	0,244	$5,88 \cdot 10^{-2}$	$-1,11 \cdot 10^{-2}$
Подрібнення	0,217	–	0,0243	0,141	–	$-8,71 \cdot 10^{-3}$

Було показано [6], що під час спікання за тиску 8 ГПа і температури 1550 °С алмазного порошку АСМ 40/28, синтезованого в системі Ni–Mn–C, на першому етапі основним механізмом ущільнення є ковзання частинок під дією високого тиску, викликане зменшенням значення критичного напруження зсуву під час нагрівання і пов'язане зі зміною форми частинок, змінанням

горбків-стопорів, пластичною деформацією і взаємним інденування частинок, утворенням дислокацій.

На другому етапі відбувається подальший розвиток цих процесів. Пластична деформація частинок супроводжується генерацією дислокацій високої щільності і тонких двійників, що пересікаються [3]. У разі повільного зменшення пористості протікають релаксаційні відновлювальні процеси, що приводять до зниження рівня внутрішніх напружень в полікристалічному алмазі.

На третьому етапі відбувається зниження густини зразків, загалом, 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 [13], відповідність термодинамічній зоні стабільності графіту термобаричних параметрів на поверхні частинок алмазних мікропорошків, які межують з порами [6], та взаємодія з оксигенвмісними сполуками, які присутні як в об'ємі пор [5], так і на поверхні алмазних частинок [14]. Збільшення питомої поверхні частинок порошку 2 призводить до збільшення кількості оксигенвмісних сполук і, як наслідок, до інтенсифікації процесів графітизації.

На рис. 4 показано залежність залишкової пористості полікристалів, спечених за високого тиску із зразків сумішей алмазних порошків, синтезованих в ростовій системі Mg-Zn-B-C (див. табл. 2), від ступеня їхнього подрібнення на етапі набору тиску за кімнатної температури. Початковий тиск, температура, тривалість спікання відповідають оптимальним параметрам одержання полікристалів спіканням сумішей алмазних порошків, синтезованих в системі Mg-Zn-C [8].

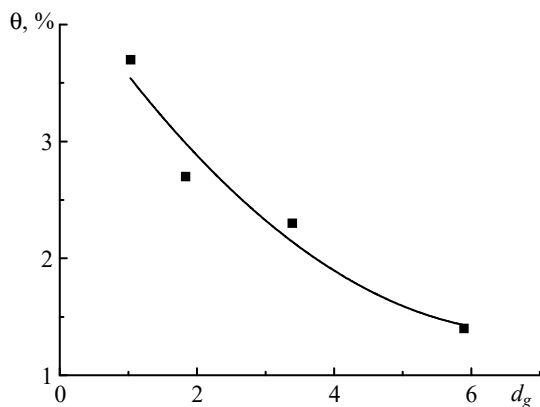


Рис. 4. Залежність залишкової пористості алмазних полікристалів, спечених за тиску 8 ГПа, температури 1800 °С, від ступеня подрібнення вихідної суміші алмазних порошків на етапі навантаження АВТ до робочого тиску за кімнатної температури.

Як видно з рис. 4, ступінь ущільнення алмазного порошку, в якому подрібнення мінімальне, не перевищує 96,5 % за тиску 8 ГПа і оптимальних температури і тривалості спікання. Збільшення середнього розміру вихідного порошку з 5 до 30 мкм викликає збільшення ступеня його подрібнення в 6 разів, що веде до ущільнення порошку на етапі високотемпературного спікання до рівня 99 %.

Слід зазначити, що вказана залежність має нелінійний характер. Тому зі збільшенням ступеня подрібнення завдяки збільшенню розміру зерен порошку його вплив на ступінь ущільнення може зменшитися, проте для перевірки цього припущення необхідні подальші дослідження.

ВИСНОВКИ

Дослідження проекції зерен алмазних порошків на приладі DialInspect OSM дало можливість на основі одержаних даних визначити середній розмір сумішей крупнодисперсного та дрібнодисперсного алмазних порошків. Показано, що в дрібнодисперсній складовій сумішей, частинки якої просіяні з продукту синтезу через сито з розміром комірки 40 мкм, незначна кількість частинок має розмір кілька мікрон, тоді як у фракції, одержаній подрібненням порошків зернистістю 80/50 та 50/40 і просіяній через те саме сито, такі частинки становлять переважну більшість.

Дія високого тиску за кімнатної температури, перш за все, суттєво змінює внаслідок подрібнення розмір зерен порошків, в яких у вихідних зразках переважають крупні зерна. Запропоновано ступінь подрібнення оцінювати за відношенням середнього розміру зерна до та після дії високого тиску.

Показано, що кінетика ущільнення досліджених алмазних порошків під дією високого тиску за високої температури описується за моделлю Маккензі–Шатлворса для пластичної течії під час гарячого пресування. На першому етапі ущільнення коефіцієнт внутрішнього тертя системи частинок дрібнодисперсного порошку 2 в 1,73 рази перевищує цей показник для більш крупного порошку 1.

Ступінь подрібнення алмазного порошку під дією високого тиску за кімнатної температури впливає на результат його спікання за високого тиску та високої температури. Ступінь ущільнення алмазного порошку, в якому подрібнення мінімальне, не перевищує 96,5 % за тиску 8 ГПа і оптимальних температури і тривалості спікання. Збільшення середнього розміру вихідного порошку з 5 до 30 мкм викликає збільшення ступеня його подрібнення в 6 разів, що веде до ущільнення порошку на етапі високотемпературного спікання до рівня 99 %.

ФІНАНСУВАННЯ

Дану роботу не фінансували із зовнішніх джерел.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори роботи заявляють, що не мають конфлікту інтересів.

O. O. Bochechka, G. A. Petasyuk, O. I. Chernienko,
V. O. Venikov, V. S. Havrylova, T. O. Kurylyak, A. O. Liantseva,
S. M. Shevchuk
Bakul Institute for Superhard Materials,
National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine
The influence of grain size of diamond powders
on the polycrystals formation of from them at high pressure
and high temperature

At a pressure of 8 GPa and a temperature of 1700 °C, diamond crystals were synthesized in the Mg–Zn–B–C system, the synthesis product was chemically purified, and the resulting diamond powder was classified by grain size. The grain composition of mixtures of coarse and fine diamond powders synthesized in the Mg–Zn–B–C system was studied before and after exposure to high pressure, the influence of the composition of the initial mixtures on the degree of their grinding under the action of high pressure and its relationship with the kinetics and level of densification of polycrystals formed from the indicated mixtures under the subsequent exposure to high temperature were considered. It was shown that an increase in the average size of the initial powder from 5 to 30 μm causes an increase in the degree of its grinding by

6 times, which leads to the densification of the powder at the stage of high-temperature sintering at a pressure of 8 GPa and a temperature of 1800 °C to the level of 99 %.

Keywords: diamond powders, grain composition, high pressure, sintering, densification kinetics, densification level.

1. Шульженко А.А., Гаргин В.Г. Свойства и структура алмазных поликристаллов, полученных при различных температурах спекания. *Сверхтвердые материалы*. 1984. № 2. С. 26–30.
2. 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.
3. 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.
4. Коломийцев А.И., Смирнов В.Е., Овчинников А.А. Изменение зернового состава алмазных порошков под действием высокого давления. *Алмазы и сверхтвердые материалы*. 1980. Вып. 7. С. 4–5.
5. 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.
6. Бочечка О.О. Фізико-хімічні основи спікання алмазних порошків під дією високого тиску та високої температури. Київ: Наук. думка, 2019. 240 с.
7. Бочечка А.А. Разрушение частиц алмазного порошка под воздействием высокого давления. *Сверхтвердые материалы*. 1993. № 5. С. 9–14.
8. Бочечка О.О., Петасюк Г.А., Чернієнко О.І., Куш О.В., Гаврилова В.С., Гнатенко І.О., Гарашенко 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: зб. наук. пр.* Київ: ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України, 2021. Вип. 24. С. 237–249.
9. Бочечка О.О., Петасюк Г.А., Чернієнко О.І., Гаврилова В.С., Веніков В.О., Лямцева А.О., Куш О.В. Застосування морфометричних характеристик для оцінки впливу високого тиску на алмазні порошки різного зернового складу на етапі навантаження АВТ та під час спікання. *Інструментальне матеріалознавство: зб. наук. пр.* Київ: ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України, 2023. Вип. 26. С. 147–156.
10. Кивилис С.С. Плотномеры. Москва: Энергия, 1980. 280 с.
11. Bochechka O.O., Kushch, O.V., Isonkin O.M., Petasyuk G.A., Chernienko O.I., Osipov O.S., Havrylova V.S., Borymskyi O.I., Rumiantseva Yu.Yu. Effect of the granular composition of diamond powder synthesized in the Mg–Zn–C system on the structure, physicomechanical properties, and performance characteristics of crystals sintered from it under high pressure. *J. Superhard Mater.* 2023. Vol. 45, no. 5. P. 336–347.
12. Mackenzie J.K., Shuttleworth R. A phenomenological theory of sintering. *Proc. Phys. Soc. B.* 1949. Vol. 62, no 12. P. 833–852.
13. Бочечка А.А., Гаргин В.Г. Оценка изменения величины давления при спекании алмазотвердосплавных пластин в аппарате высокого давления типа “тороид”. *Сверхтвердые материалы*. 1998. № 3. С. 31–39.
14. Bochechka A.A., Romanko L.A., Gavrilova V.S., Konoval S.M., Nazarchuk S.N. Special features of sintering diamond powders of various dispersions at high pressures. *J. Superhard Mater.* 2007. Vol. 29, no. 1. P. 17–23.

Надійшла до редакції 12.01.26

Після доопрацювання 20.01.26

Прийнята до опублікування 23.01.26