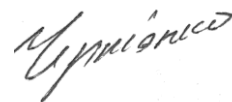


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ НАДТВЕРДИХ МАТЕРІАЛІВ ім. В. М. БАКУЛЯ

ЧЕРНІЄНКО ОЛЕКСАНДР ІВАНОВИЧ



УДК 621.762.5: 661.657.5

**ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ТЕРМОСТАБІЛЬНИХ
ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОРОШКІВ АЛМАЗУ В СИСТЕМІ Mg–Zn–B–C**

05.02.01 – Матеріалознавство

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата технічних наук

Київ – 2017

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ.

Науковий керівник: доктор технічних наук,
старший науковий співробітник
Бочечка Олександр Олександрович,
Інститут надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України, м. Київ, заступник
директора з наукової роботи

Офіційні опоненти: доктор технічних наук,
старший науковий співробітник,
Гадзира Микола Пилипович,
Інститут проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ,
завідувач лабораторії наноструктурованих
матеріалів на основі тугоплавких сполук відділу
неоксидних тугоплавких матеріалів та
функціональної кераміки

доктор технічних наук, професор,
Ляшенко Борис Артемович,
Інститут проблем міцності
ім. Г. С. Писаренка НАН України, м. Київ,
завідувач лабораторії зміцнення поверхні елементів
конструкцій

Захист відбудеться «19» жовтня 2017 р. о 13³⁰ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.230.01 при Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України за адресою: 04074, м. Київ, вул. Автозаводська, 2.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці Інституту надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України та на сайті <http://www.ism.kiev.ua>.

Автореферат розісланий «18» вересня 2017 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради,
доктор технічних наук, професор



В.І. Лавріненко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність. Надтверді композиційні матеріали на основі алмазу широко застосовуються в промисловості, що стимулює до створення нових матеріалів з покращеними властивостями. Формування таких матеріалів, характерною рисою яких є наявність міцного зв'язку між алмазними зернами, або алмазним зерном і матеріалом зв'язки, відбувається при дії високої температури. На сьогодні синтез алмазних порошків в промислових масштабах здійснюють в системах «розчинник вуглецю – вуглець», де в якості розчинника вуглецю використовують метали і сплави на основі елементів групи заліза. При нагріванні зерен алмазу, синтезованих в таких системах вище 900 °С, вони різко втрачають міцність. Це обмежує вибір температурних режимів при створенні таких матеріалів та призводить до зниження експлуатаційних характеристик матеріалу. Основними причинами зниження міцності алмазних зерен є взаємодія включень сторонньої фази з алмазом та створення внутрішніх напружень домішковими включеннями при їх розширенні під час нагрівання. Такі включення потрапляють до алмазу в процесі росту кристалів. Домішковий склад алмазу можна контролювати або формувати шляхом вибору системи кристалізації введенням добавок до відомих сплавів-розчинників вуглецю. В 1975 р. співробітниками ІНМ НАН України був розроблений спосіб синтезу алмазу без елементів групи заліза, а саме з використанням в якості розчинника сплаву Mg-Zn. Даний спосіб дозволяє отримати кристали з напівпровідниковими властивостями. Такі властивості монокристал алмазу набуває за рахунок бору, який присутній в графіті як неконтрольована домішка і при входженні в ґратку алмазу як домішка заміщення утворює провідні акцепторні центри. Проте термостабільність, фізико-механічні і експлуатаційні властивості одержаних в цій системі алмазних порошків не досліджувались. Не було також досліджено вплив на вказані властивості введення в ростову систему бору в значних кількостях.

Таким чином актуальними є дослідження процесу синтезу алмазного порошку в системі Mg-Zn-B-C та його властивостей залежно від зміни співвідношення компонент в шихті. Це дасть можливість отримувати електропровідні алмазні порошки без домішкових включень, які знижують його міцність після нагрівання для використання таких алмазних порошків при створенні алмазних термостабільних матеріалів, обробці поверхонь методом вільного абразиву в якості абразиву та ін.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.

Відображені в дисертаційній роботі дослідження були проведені в 2009-2015 роках в відділах технології синтезу і спікання надтвердих матеріалів при високих тисках, дослідження фізико-хімічних процесів синтезу надтвердих матеріалів та їх структури ІНМ ім. В. М. Бакуля НАН України в рамках наступних тем: III-67-07 (0127) – «Розробка технологічних основ одержання в умовах високого тиску структурованих алмазних полікристалічних матеріалів з підвищеними зносостійкістю та в'язкістю руйнування» (№ держреєстрації 0107U002468); 75/08Н (договір 75/08 – Н) – «Одержання алмазних нанокомпозитів методом просочування сумішей алмазних нанопорошків та порошків тугоплавких сполук сплавами системи метал групи заліза – карбідоутворюючий елемент в умовах високого тиску та температури» (№ держреєстрації 0107U009389); III-98-10 (0129) – «Фазові рівноваги та синтез надтвердих

фаз в системах Al-B-C та Mg-Zn-B-C при високих тисках в широкому діапазоні температур» ((№ держреєстрації 0110U001986); III-130-13 (1454) – «Одержання в умовах високих тисків електропровідних полікристалів та композитів різного функціонального призначення спіканням алмазних порошків, синтезованих в системах, що містять бор» (№ держреєстрації 0112U008444)

Метою роботи є встановлення особливостей синтезу алмазу в системі Mg-Zn-B-C для отримання електропровідних порошків алмазу з підвищеною термостабільністю шляхом формування складу домішкових включень в кристалах в процесі їх росту при спонтанній кристалізації в умовах термодинамічної стабільності алмазу.

Відповідно з метою основними **задачами досліджень** є:

1. Вивчення впливу добавки бору до системи Mg-Zn на фазові перетворення та структуру сплаву після дії високої температури та тиску.
2. Вивчення експериментальним шляхом фазових перетворень в системі Mg-Zn-B-C після дії високої температури та тиску.
3. Вивчення фізико-механічних та електрофізичних властивостей алмазного порошку, синтезованого в системі Mg-Zn-B-C.
4. Вивчення морфометричних та експлуатаційних характеристик алмазного порошку, синтезованого в системі Mg-Zn-B-C.

Об'єктом досліджень є процес спонтанної кристалізації алмазу в системі Mg-Zn-B-C.

Предметом досліджень є сплави системи Mg-Zn-B та особливості процесу синтезу алмазу в системі Mg-Zn-B-C, фізико-механічні властивості отриманих кристалів алмазу.

Методи досліджень. Виготовлення зразків сплавів здійснювали із застосуванням техніки високих тисків та температур. Дослідження методами електронної мікроскопії з мікродифракцією, рентгенівського та мікро-рентгеноспектрального аналізу застосовано для продукту синтезу. Властивості синтезованих порошків алмазу досліджені методами визначення статичної міцності, коефіцієнта термостабільності, питомого електроопору. Для розрахунку внутрішніх залишкових напружень в алмазних зернах використовували теорію розрахунку залишкових напружень в багатофазних композитах. Діагностику морфометричних характеристик алмазних порошків здійснювали, досліджуючи проекції зерен порошку на приладі DiaInspect, OSM. Абразивні характеристики алмазного порошку досліджували шліфуванням методом вільного абразиву.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Вперше встановлено, що електроопір алмазного порошку, отриманого в системі Mg-Zn-B-C, не зазнає суттєвої зміни при збільшенні вмісту бору в шихті від 5 до 20 % (ат.) і залежить від співвідношення вмісту магнію і цинку.
2. Вперше встановлено, що при синтезі алмазу в системі Mg-Zn-B-C при температурі вищій температури плавлення сплаву магній-цинк реалізуються умови утворення дисперсної системи, де дисперсними частинками є частинки бору, а дисперсійним середовищем – розплав сплаву магній-цинк, ці частинки можуть бути центрами кристалізації алмазу, беруть участь у формуванні включень в алмазних кристалах, і не впливають на їхню загальну електропровідність.

3. Встановлено, що при синтезі алмазу в системі Mg-Zn-B-C збільшення вмісту бору в шихті до 40 % (ат.) веде до підвищення термостабільності алмазних порошків, при цьому при збільшенні вмісту бору від 5 до 20 % (ат.) показник міцності алмазного порошку спадає, а при концентраціях більше 20 % (ат.) він підвищується.

4. На основі розрахунків показано, що рівень внутрішніх напружень в кристалах алмазу, синтезованих в системі Mg-Zn-B-C, які виникають при їх нагріванні до 1100 °С, знижується при зростанні вмісту бору і карбіду бору та одночасному зменшенні вмісту магнію і цинку в складі включень сторонньої фази алмазних кристалів.

5. Встановлено, що показник міцності алмазного порошку, синтезованого в системі Mg-Zn-B-C не відповідає максимуму розподілу зерен за значенням руйнівного навантаження, більша частина зерен руйнується при навантаженні меншому, ніж середнє значення.

Практичне значення одержаних результатів.

В результаті виконання роботи було виявлено особливості кристалізації алмазу в системі Mg-Zn-B-C, які дозволяють отримати алмазні порошки з напівпровідниковими властивостями, покращеними абразивними характеристиками та підвищеною термостабільністю. Це дає можливість використання їх для створення алмазних термостабільних матеріалів, застосування в шліфуванні методом вільного абразиву та ін.

Отримані алмазні порошки мають рівень питомого електроопору в діапазоні 28 – 106 Ом·см, та відносяться до середньої та високої категорії термостабільності залежно від вмісту бору у вихідній шихті.

Практичні результати дисертаційної роботи пройшли в умовах ТОВ «Полтавська інформаційно-виробнича фірма «ВЗЛЕТ» дослідно-виробничу перевірку в результаті якої встановлено, що при використанні розроблених алмазних порошків при шліфуванні досягається підвищення продуктивності обробки поверхні сапфіру методом вільного абразиву на 26 % у порівнянні з застосуванням діелектричного алмазного порошку такої ж марки і зернистості, при цьому, якість обробки не погіршується.

Особистий внесок здобувача. В дисертаційній роботі наведені результати досліджень, які були виконані при безпосередній участі автора.

Особистий внесок полягає в проведенні літературного та патентного огляду, проведенні експериментів з отриманням алмазних порошків в апараті високого тиску методом спонтанної кристалізації, проведенні сортування алмазних порошків за розмірами, статистичних розрахунках результатів із визначення показника міцності алмазних порошків, опису розподілу міцності алмазних зерен, розрахунках внутрішніх залишкових напружень алмазних зерен при нагріванні. Постановку досліджень та обговорення їх результатів виконано спільно з науковим керівником роботи д.т.н. Бочечкою О.О. Особисто автором сформульовані всі основні узагальнюючі положення дисертаційної роботи.

Одержання сплавів-розчинників виконано спільно з к.т.н. П.А. Нагорним та В. В. Троханчуком. Спільно з В.С. Гавриловою проведено хімічне очищення алмазних порошків. Рентгеноструктурні дослідження сплавів та продукту синтезу алмазу проводили спільно з к.ф.-м.н. Н.М. Білявиною. Структуру сплавів досліджено методами електронної мікроскопії спільно з д.ф.-м.н. В.М. Ткачем. Дослідження показ-

ника міцності алмазних порошків виконано спільно з Косенчук Т.О. Визначення термостабільності алмазних порошків проведено спільно з к.т.н. Г.Д. Ільницькою. Дослідження електрофізичних властивостей алмазних порошків проведено спільно з к.т.н. Романко Л.О. Діагностику морфометричних характеристик алмазних порошків виконано спільно з д.т.н. Петасюком Г.А. Випробування алмазних порошків при обробці поверхні деталі тонким шліфуванням виконано спільно з д.т.н. Ю.Д. Філатовим. Дослідження характеристик стиснення матеріалів для створення комірки високого тиску виконано спільно з к.т.н. С.О. Виноградовим та м.н.с. Е.М. Луцаком.

Апробація роботи. Основні результати дисертаційної роботи обговорювались і доповідались на семи вітчизняних та міжнародних конференціях: «Породоруйнівний та металообробний інструмент – техніка та технологія його виготовлення та застосування» №№ 12–15, 2010–2013 рр., с. Морське, АР Крим, 2014–2016 рр., м. Трускавець; «Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування», м. Київ, 2008, 2012 р, 2016; «Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування», с. Морське, АР Крим, травень 2011, 2013 рр.; 20-22 травня 2015 року; 17 міжнародна конференція молодих вчених «Optics and High Technology Material Science – SPO» фізичний факультет КНУ ім Тараса Шевченка, 27–30 жовтня 2016; 4-а міжнародна Самсонівська конференція «Материаловедение тугоплавких соединений» м. Київ 21 - 23 травня 2014; 2 всеукраїнська конференція молодих вчених «Современное материаловедение: материалы и технологии», Київ, 16 – 18 листопада 2011 р.

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 12 друкованих праць, серед яких 2 статті у виданні, що належить до переліку наукометричних баз, 5 статей у фахових виданнях, 5 тез доповідей.

Структура та обсяг роботи. Дисертаційна робота складається з вступу, чотирьох розділів, основних висновків, списку використаних джерел, що нараховує 145 найменувань. Повний обсяг дисертації складає 132 сторінки, основна частина викладена на 116 сторінках, включає 15 таблиці, 24 рисунок.

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність проведення досліджень з вивчення закономірностей синтезу алмазу в системі Mg-Zn-B-C в умовах його термодинамічної стабільності і його властивостей, сформульовано мету та задачі досліджень, показано наукову новизну і практичну цінність.

У першому розділі розглянуто вплив високої температури на властивості алмазних кристалів. Проаналізовано літературні дані про взаємодію між елементами, присутніми в системі Mg-Zn-B-C під дією тиску: синтез алмазу в системах: Mg-Zn-C, Mg-B-C, Mg-C та Zn-C, що є частковими випадками складної системи Mg-Zn-B-C. Розглянуто літературні відомості з впливу бору на процес проходження кристалізації алмазу в умовах його термодинамічної стабільності в присутності сплаву–розчинника, та зміну властивостей легованого бором алмазу.

Нагрівання і витримка кристалів алмазу при високій температурі знижує значення їхньої міцності, яке залежить від кількості та якості сторонніх включень в кристалі. Більша втрата міцності відбувається у кристалів з більшим вмістом сторонньої фази, а також у випадку, коли хімічний склад включень сторонньої фази

має більшу активність до взаємодії з вуглецем. Ще однією причиною негативного впливу високої температури на алмаз є виникнення в ньому внутрішніх напружень при нагріванні внаслідок різниці коефіцієнтів терморозширення та пружних модулів алмазу і матеріалу включення.

Системи Mg-C та Zn-C схожі між собою. Хоча температури плавлення магнію та цинку становлять 650 °C та 420 °C відповідно, проте кристалізація алмазу відбувається при температурі ≈ 1800 °C. Така висока температура спричинена утворенням стабільних карбідів магнію та цинку під дією високого тиску, що потребує ще більш високого тиску для того, щоб при такій температурі система перебувала в області стабільності алмазу. Система на основі магнію характеризується високою швидкістю кристалізації алмазу. Також в системах з наявністю магнію отримуються алмази з меншою кількістю домішок азоту. За рахунок низького вмісту азоту та наявності неконтрольованої природньої домішки бору в графіті, монокристали алмазу, отримані в системах на основі магнію, набувають домішкової електропровідності *p* - типу .

Ведення цинку в систему Mg-C сповільнює швидкість кристалізації алмазу. Це зумовлює утворення кристалів алмазу більш правильної форми. Така система може бути використаною для одержання термостабільних алмазних порошків, оскільки вона характеризується відсутністю елементів групи заліза, які активно взаємодіють з вуглецем. Бор має більш близькі значення пружних модулів. Тому наявність бору у включеннях алмазних зерен може посприяти зменшенню рівня внутрішніх напружень і підвищити термостабільність.

Введення бору до ростової системи синтезу алмазу забезпечує входження бору до кристалічної ґратки алмазу, що приводить до електропровідності алмазних кристалів. Але крім того наявність бору впливає на поверхневу енергію на межі алмаз – розчинник, що змінює швидкість росту алмазу.

В результаті аналізу літературних джерел обґрунтовано, що для отримання електропровідних порошків алмазу з підвищеною термостабільністю шляхом формування домішкового складу включень сторонньої фази в кристалах в процесі їх росту при спонтанній кристалізації в умовах термодинамічної стабільності алмазу, найбільш перспективною є система синтезу алмазу Mg–Zn–B–C. Проте, враховуючи можливість утворення різних сполук між компонентами системи, не відомо як буде проходити синтез алмазу в цій системі, та змінюватимуться його властивості при різному співвідношенні компонент. Тому для одержання таких порошків необхідно знати особливості синтезу алмазних порошків в цій системі.

У другому розділі описано методику проведення експериментів та дослідження властивостей отриманих матеріалів.

Сплав системи Mg–Zn–B готували в апараті високого тиску (АВТ) типу «ковадло з поглибленням» шляхом дії температури 1250 °C при тиску 3 ГПа на суміш порошків компонентів даної системи. Нагрівання системи Mg–Zn–B–C при температурі 1800 °C під тиском 8 ГПа та системи Mg–B–C при температурі 1700 °C під тиском 8 ГПа проводили в АВТ типу «тороїд». Для виявлення фазових змін, які відбулись внаслідок дії вказаних процесів, одержані сплави та продукт кристалізації досліджували методом рентгенівського фазового аналізу на дифрактометрі ДРОН 3.

Дослідження мікроструктури сплаву Mg–Zn–В проводили на скануючому електронному мікроскопі Zeiss EVO 50XVP, роздільна здатність якого складає 3 нм. Продукт кристалізації піддавали термохімічній обробці для видалення металів та неалмазного вуглецю. Показник статичної міцності порошків при стисненні вимірювали приладом ДДА-33А згідно з ДСТУ 3292–95. Окремі кристали розміщували між лейкосапфіровими опорами діаметром 5 мм та висотою 1,5 мм і піддавали руйнуванню, фіксуючи руйнівне навантаження. Відповідно до ТУ У 28.5-05417377-075-2003 коефіцієнт термостабільності $K_{ТС}$ обчислювали за формулою $K_{ТС} = P_T/P_B$, де P_B , P_T – показник міцності алмазного порошку відповідно до та після термообробки при температурі 1100 °С в середовищі аргону, тривалість термообробки – 10 хв. Електроопір алмазних порошків визначали методом вимірювання вольтамперних характеристик (ВАХ) при постійній силі струму, з використанням спеціально розробленої вимірювальної комірки, яка являє собою прес-форму, матриця якої виготовлена з непровідного матеріалу з високим питомим опором. Використання електрометра В7-49 забезпечує діапазон вимірюваних опорів $R \sim 10^{-6} - 10^{13}$ Ом. Діагностику морфометричних характеристик алмазних порошків здійснювали, досліджуючи проекції зерен порошку на приладі DiaInspect, OSM. Тонке алмазне шліфування (ТАШ) пластин з сапфіру виконували на сталевому шліфувальнику діаметром 100 мм з допомогою абразивів у вільному стані. Як абразив використовували алмазні порошки АС6 50/40 (ДСТУ 3292-95), одержані в системі Ni-Mn-C, та електропровідні алмазні порошки зернистістю 50/40, одержані в системі Mg-Zn-B-C, показник міцності яких відповідає марці АС6. Оброблювали блоки з трьох сапфірових пластин діаметром 60 мм загальною площею 16,75 см². Кристалографічна орієнтація оброблювальних поверхонь – [0001] (площина С). Дефектність оброблених поверхонь оцінювали за наявністю подряпин, які спостерігали за допомогою оптичного мікроскопу ЛОМО «МЕТАМР-1», оснащеного цифровою камерою Vision «STD-ResSeries».

Створення і утримання високого тиску відбувається в комірці високого тиску (КВТ). В апаратах високого тиску (АВТ) типу «ковадло з поглибленням», «тороїд», «belt», «girdle» і тетраедральних основним конструктивним елементом є деформоване ущільнення (ДУ), яке формується в процесі стиснення контейнера і виконує дві важливі функції: «замикає» реакційний об'єм і здійснює бічну підтримку торцевій поверхні вставки АВТ.

Комірку високого тиску створюють шляхом виточування із кернів блочного літографського каменю (ЛК). Через дефіцит таких кернів, для створення комірок високого тиску використовується композиційний матеріал на основі порошку літографського каменю зі зв'язкою. Як матеріал зв'язки, широко використовується бакелітовий лак, основним недоліком якого є його висока токсичність в результаті виділення фенолу і формальдегіду, матеріалів першого класу небезпеки. Тому пошук нового матеріалу зв'язки для комірки високого тиску є актуальним. Для цього нами досліджені композиційні матеріали, на основі порошку літографського каменю з різними зв'язками. Стиснення композиційних матеріалів у формі дисків проводили в плоских ковадлах Бріджмена. Діаметр торців ковадл становить – 22,7 мм. Диски композитів готували шляхом холодного пресування суміші у прес-формі з внутрішнім діаметром 20 мм при зусиллі 60 кН. До складу композиту входили

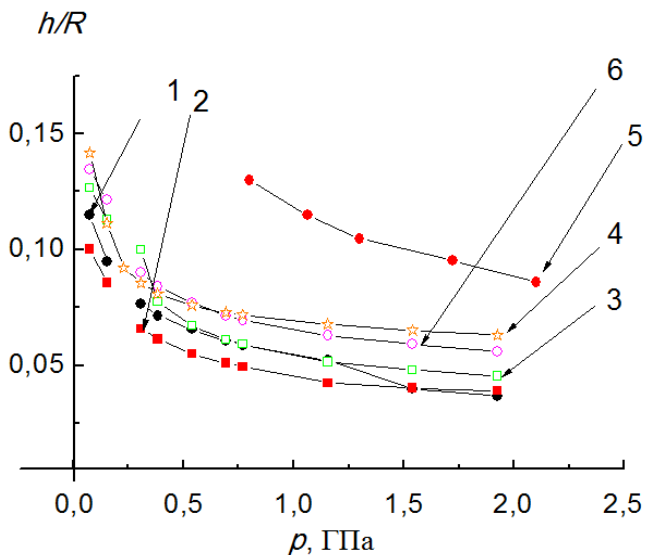


Рисунок 1. Залежності відношення товщини до радіуса від тиску. Дані зі стиснення блочного ЛК взято з літератури. Нумерація кривих відповідає номеру матеріалу в табл. 1

порошок літографського каменю та матеріал зв'язки у різних співвідношеннях.

Висоту стисненого диску визначали безпосередньо під час навантаження. За отриманими даними будували графіки залежності величини h/R від тиску, де h , R – відповідно товщина і постійний радіус диска, рівний радіусу плоского торця ковадла. Найбільш характерні залежності наведено на рис. 1. На основі випробувань встановлено, що до кривої стиснення блочного літографського каменю найближчими є криві композиційних матеріалів на основі порошку літографського каменю з добавкою 20 % вапна та 10 % силікатного клею. На основі таких матеріалів створювали елементи комірки високого тиску для проведення синтезу алмазних порошків.

Таблиця 1

Склад композиційних матеріалів для комірки високого тиску

	Основний матеріал	Добавка	Вміст добавки, % (мас.)
1	Сатенгіпс	–	–
2	Літографський камінь (порошок)	Сатенгіпс	20
3		Вапно	1
4			20
5	Літографський камінь (точений) Алгетск	–	–
6	Літографський камінь (порошок)	Силікатний клей	10
7		Вапно	5
8			10
9		Сатенгіпс	1
10			5
11			10
12		Бакелітовий лак	10

Третій розділ присвячено вивченню фазових і структурних перетворень, які відбуваються під час створення сплаву розчинника вуглецю для кристалізації алмазу.

Для кристалізації алмазу використовують джерело вуглецю та сплав розчинника. Традиційно джерело вуглецю – це графіт, який перебуває у формі порошку. Сплав розчинник може бути у формі фольги, злитку чи порошку.

Введення бору в сплав-розчинник вуглецю має перевагу над використанням суміші компонентів при здійсненні процесу одержання алмазу методом спонтанної кристалізації, що полягає у рівномірності розподілу компонент по об'єму.

Сплави системи Mg-Zn-B отримували плавленням під тиском 3 ГПа за температури 1250 °С. За таких умов утворюється розплав магнію та цинку, евтектична температура плавлення якого становить 340 °С за нормального тиску, а з урахуванням того, що при зростанні тиску на 1 ГПа температура плавлення цинку зростає приблизно на 50 °С, під тиском 3 ГПа температура плавлення даного сплаву становить близько 500 °С.

В результаті дії тиску 3 ГПа та температури 1250 °С на систему Mg-Zn-B, основною фазою, яка утворюється після охолодження, є електронна сполука $Mg_{51}Zn_{20}$. Крім того, в сплаві містяться незначна кількість фази Лавеса $MgZn_2$ та Mg і Zn. Сполуки за участю бору з магнієм: MgB_2 , MgB_4 та інших боридів магнію, передбачених діаграмою стану системи Mg-B, в даній системі при таких параметрах не утворюються. Бор залишається у аморфному стані, на що вказує відсутність в дифракційному рентгенівському спектрі ліній, які відповідають кристалічній ґратці бору. Це свідчить, що цинк перешкоджає здійсненню взаємодії магнію з бором.

Сплав має структуру (рис. 2), в якій зерна формуються на основі металів, а борвмісна фаза перебуває у вихідному аморфному стані, займаючи міжзеренний простір. Така структура є нехарактерною для кристалізації сплавів евтектичного типу і вказує на те, що бор не розчиняється в розплаві Mg-Zn. Якщо взяти до уваги,

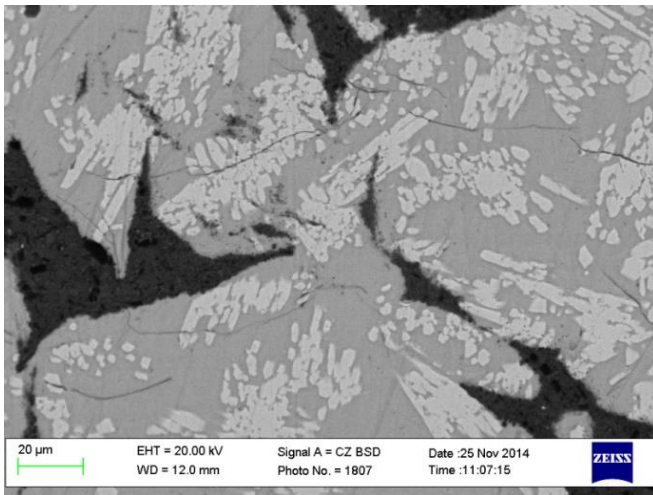


Рисунок 2. Структура сплаву Mg-Zn-B за концентрації бору, що відповідає 5 %(ат.) від загальної шихти системи Mg-Zn-B-C

що в системі Mg-B бор розчиняється в рідкому магнії, то можна стверджувати, що цинк суттєво обмежує розчинність бору в розплаві Mg-Zn. Ще одним свідченням цього є результати роботи (П.П. Іценко, В.З. Туркевич), в якій досліджували фазові перетворення $hBN \rightarrow cBN$ в умовах високого тиску в системі Mg-B-N. В цій роботі вводили цинк до даної системи з метою зниження температури фазового переходу $hBN \rightarrow cBN$. Проте виявилось, що при наявності в системі цинку фазове перетворення взагалі не відбувається. Таким чином ці результати є

підтвердженням твердження, що концентрація бору, розчиненого в сплаві Mg-Zn-B, є низькою.

Згідно з аналізом розподілу елементів в сплаві Mg-Zn-B (рис. 3, б) частина бору приймає участь в утворенні дисперсної системи (колоїдного розчину чи суспензії). Цьому сприяє те, що розміри частинок бору, який використовується, становлять 0,5 – 40 мкм, що задовольняє умовам утворення таких систем. Зважаючи на те, що бор не утворює сполуки в даній системі та майже не розчиняється, лише таким способом він здатний бути розподіленим по всьому об'єму. Крім того, утворення колоїдного розчину ще раз підтверджує, що бор майже не розчинний в сплаві Mg-Zn, оскільки умовою утворення таких розчинів є нерозчинність дисперсної фази в дисперсійному середовищі. Такі сплави використовували для синтезу алмазу.

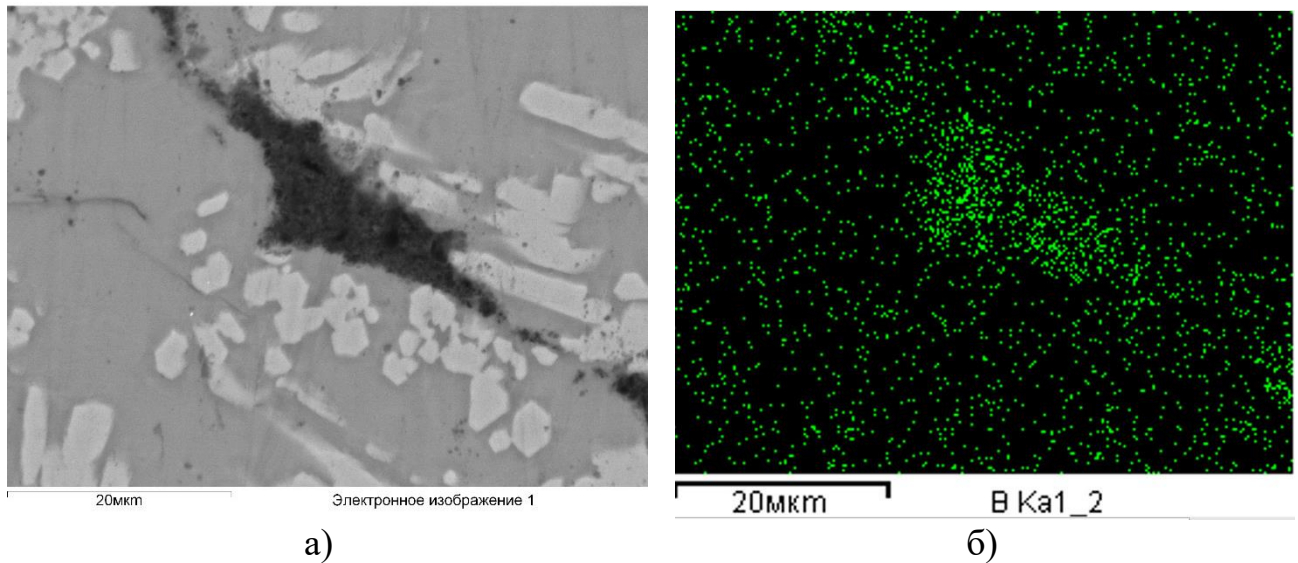


Рисунок 3. Електронне зображення структури (а) та розподіл бору (б) в зразку сплаву Mg–Zn–B за концентрації бору, що відповідає 5 % (ат.) від загальної шихти системи Mg–Zn–B–C.

В четвертому розділі досліджено процес кристалізації алмазу в системі Mg–Zn–B–C та його властивості. Виявлено залежності властивостей від зміни співвідношення компонент в розчиннику.

Для кристалізації алмазу використовували сплави системи Mg–Zn–B з різним співвідношенням компонентів в якості розчинника та графіт в якості джерела вуглецю. Кристалізацію алмазу проводили шляхом дії тиску 8 ГПа та температури 1800 °С на суміш подрібненого сплаву з порошком графіту.

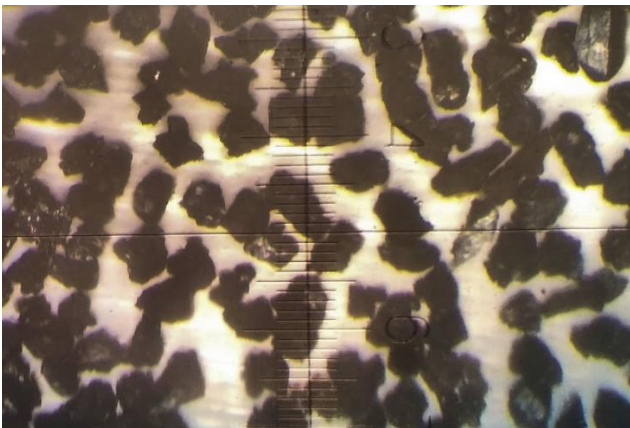


Рисунок 4. Зображення алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–B–C з концентрацією бору 5 % (ат)

В даній системі при тиску 8 ГПа зі зростанням температури починає відбуватись взаємодія магнію з вуглецем, в результаті якої утворюється стабільний в умовах високого тиску карбід магнію. На це вказують результати рентгенофазового аналізу матеріалу, що утворився після термобаричного процесу. Не весь магній вступає у взаємодію з вуглецем, певна його частина залишається в розплаві Mg–Zn, при цьому його концентрація в розплаві зменшується. Процес утворення карбіду магнію може продовжуватись до певної концентрації магнію в сплаві, при

якій утворення карбіду магнію термодинамічно не вигідне. Таким чином, присутність цинку обмежує кількість магнію, яка приймає участь у взаємодії з вуглецем. При температурі розпаду карбіду магнію (перитектичне перетворення) частина вуглецю залишається в розчині а інша частина виділяється і кристалізується у формі алмазу (рис 4). Відповідно при наявності в розплаві цинку, зменшується кількість вуглецю, який виділяється після розпаду даного карбіду. Це зменшує швидкість кристалізації алмазу. Бор також впливає на процес кристалізації алмазу,

хоча, як вище вказано, концентрація його атомів у сплаві обмежена і відсутня взаємодія з іншими компонентами. Це може відбуватись за умови, що кристалізація алмазу відбувається відповідно з теорією колоїдного чи колоїдно-атомного розчину, при цьому як бор так і вуглець приймають участь у його утворенні. Дисперсними частинками в даному сплаві є частинки бору та вуглецю. Співвідношенням вуглецю та бору в шихті буде визначатись співвідношення їхніх частинок в колоїдному розчині. Колоїдні частинки бору можуть бути центрами кристалізації алмазу, а зі збільшенням кількості центрів кристалізації при збільшенні вмісту бору в шихті зростає кількість синтезованих кристалів алмазу, що збільшує вихід алмазу.

Кристалізація алмазу супроводжується входженням в кристал домішкових атомів та фазових включень, які впливають на властивості алмазу.

У випадку наявності в розплаві бору під час кристалізації алмазу, він входить в алмазну ґратку як домішка заміщення і викликає електропровідність. Електропровідність алмазу залежить від концентрації бору в кристалічній ґратці, яка в свою чергу залежить від концентрації бору, розчиненого в розплаві сплаву-розчинника при кристалізації.

В системі Mg–Zn–B–C розчинність бору в сплаві магній-цинк не змінюється, тому зміна вмісту бору в шихті в межах від 5 до 20 % (ат.) не впливає на електропровідність одержаних в ній кристалів алмазу (рис. 5). Проте при концентрації бору 40 % (ат.) питомий електроопір зростає.

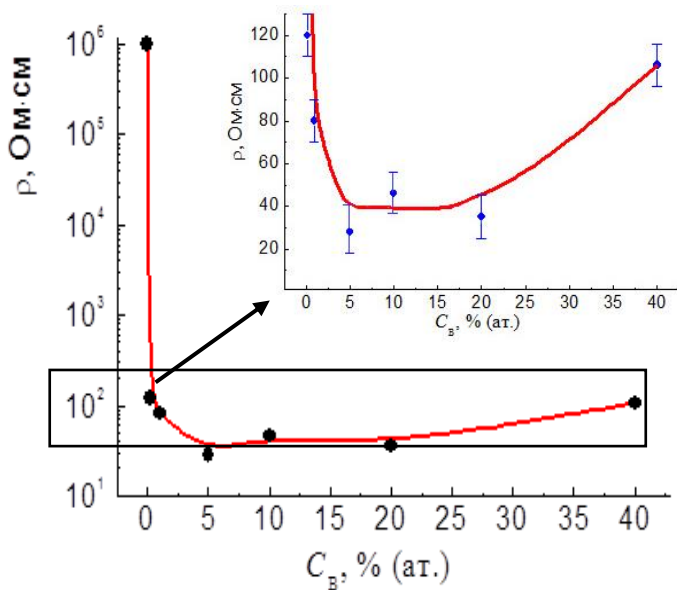


Рисунок 5. Залежність питомого опору синтезованого алмазного порошку від концентрації бору в вихідній шихті.

електропровідність алмазу зменшується. Це дає можливість з допомогою зміни співвідношення компонентів магнію та цинку отримувати алмази з заданим значенням електропровідності.

Механічні властивості алмазних порошків визначають методи виготовлення з них матеріалів та області їхнього ефективного застосування. Так, у відповідності з Державним стандартом України, основною характеристикою алмазного порошку, класифікованого за розмірами, є механічна величина – показник його міцності.

Це відбувається за рахунок того, що концентрація розчиненого бору знижується внаслідок зміни співвідношення компонентів розчинника магній-цинк, оскільки частина атомів магнію приймає участь в утворенні сполуки MgB_2C_2 . Крім того відомо, що значення питомого електроопору алмазу, кристалізованого в системі Mg–Zn–B–C, на три порядки більше у порівнянні з алмазом, одержаним в системі без цинку – Mg–B–C, тобто наявність цинку в сплав-розчиннику знижує електропровідність. Можна зробити висновок, що концентрація розчиненого бору в сплаві Mg–Zn–B залежить від співвідношення між вмістом магнію та цинку, і зі зростанням вмісту цинку

Таблиця 2

**Значення навантаження руйнування P_i
алмазних зерен порошку зернистістю
125/100, синтезованого в системі Mg-Zn-B-C з
концентрацією бору в шихті 5 % (ат).**

i	P_i , Н	i	P_i , Н	i	P_i , Н	i	P_i , Н	i	P_i , Н
1	0,77	11	4,70	21	7,56	31	12,7	41	19,5
2	1,27	12	5,14	22	8,23	32	14,0	42	21,4
3	1,42	13	5,16	23	8,83	33	14,2	43	21,8
4	2,88	14	5,74	24	8,86	34	14,4	44	22,5
5	2,98	15	6,38	25	8,98	35	16,5	45	24,9
6	3,07	16	6,46	26	10,4	36	16,8	46	25,8
7	3,10	17	6,82	27	11,2	37	16,9	47	31,2
8	3,70	18	6,94	28	11,2	38	17,6	48	34,9
9	4,49	19	6,98	29	11,4	39	18,7	49	55,9
10	4,54	20	7,10	30	12,5	40	19,1	50	80,7

Відомо, що межа міцності крихких тіл, а, відповідно й кристалів алмазу, описується на основі статистичної теорії крихкості Вейбулла, проте для визначення довірчих інтервалів механічних характеристик алмазних кристалів здебільшого застосовується традиційна статистика Ст'юдента.

В роботі проведено вивчення розподілу по міцності зерен алмазного порошку зернистістю 125/100, синтезованого в даній системі (табл. 2).

Результати показали, що діапазон значень руйнуючого навантаження має широкий інтервал. Більшість зерен має

показник міцності менший середнього значення, але в певної частини зерен він перевищує середнє значення в декілька разів.

Аналогічний характер розподілу міцності зерен спостерігається для алмазних порошків, отриманих при різних концентраціях бору, а також для алмазних порошків марок AC6, AC15, AC20, AC32, AC50, AC65, AC80, AC100, одержаних в системі Ni-Mn-C. Ці результати засвідчують, що розподіл зерен по міцності не залежить від показника міцності чи ростової системи алмазу.

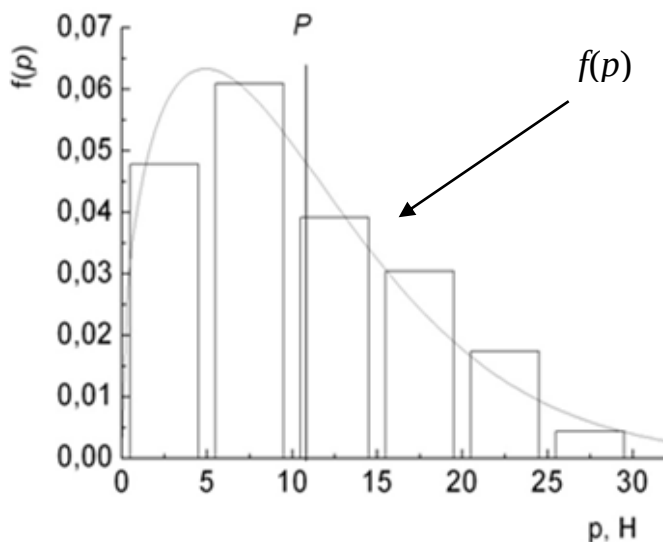


Рисунок 6. Гістограма, P - показник міцності та $f(p)$ - густина функції Вейбулла для розподілу за міцністю зерен алмазу зернистістю 125/100, отриманого в системі Mg-Zn-B-C з концентрацією бору 5 % (ат.)

За даними результатів випробування міцності зерен алмазного порошку визначали емпіричну функцію розподілу міцності зерен по навантаженню руйнування $F(p)$ (рис. 6), функцію розподілу показника міцності алмазного порошку $F(P(x))$, показник міцності алмазного порошку $P(x)$ та довірчий інтервал для його значення. Результати розрахунків представлені в таблиці 3. Як видно з таблиці 3, $\Delta P^- \neq \Delta P^+$, тобто для знаходження похибок статистичних обрахунків показника міцності алмазних порошків використання розподілу Вейбулла є більш коректним, ніж використання розподілу Ст'юдента, в якому завжди $\Delta P^- = \Delta P^+$.

Таблиця 3

Показник міцності алмазного порошку, синтезованого в системі Mg-Zn-B-C, та його довірчі інтервали

$P(x)$, Н	інтервал ($P^-; P^+$)	ΔP^+ , Н ΔP^- , Н
10,6	(7,96; 12,47)	+1,87 -2,64

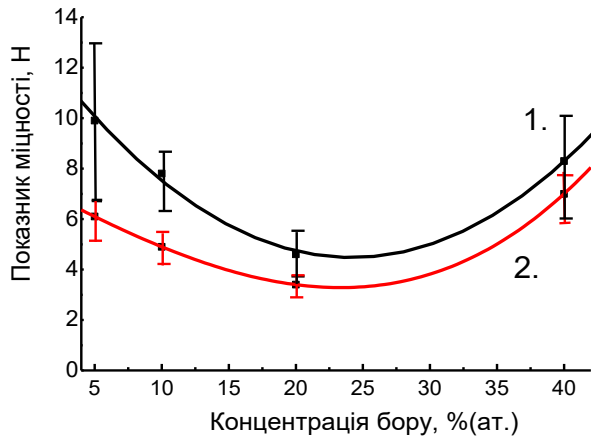


Рисунок 6. Залежності показника міцності алмазного порошку, синтезованого в системі Mg-Zn-B-C, від концентрації бору в шихті: 1 – порошки перед термообробкою, 2 – після термообробки в атмосфері аргону при температурі 1100 °С.

Таблиця 4

Коефіцієнт термостабільності K_{TC} алмазних порошків зернистістю 125/100, синтезованого в системі Mg-Zn-B-C

Концентрація бору в шихті, % (ат.)	K_{TC}	Категорія термостабільності по ТУ У 28.5-05417377-075-2003
5	0,6	Середня Термостабільність
10	0,6	Середня Термостабільність
20	0,7	Середня Термостабільність
40	0,8	Висока Термостабільність

З допомогою розподілу Вейбулла проводили визначення довірчих інтервалів алмазних порошків при вивченні показника міцності та термостабільності.

Проведено дослідження зміни міцності та термостабільності алмазних порошків, синтезованих з різним вмістом бору в шихті, для встановлення впливу різної кількості бору на властивості алмазу, оскільки процес кристалізації та властивості алмазу змінюється залежно від співвідношення вмісту компонент розчинника вуглецю.

Результати порівняння показника міцності алмазних порошків, синтезованих в системі Mg-Zn-B-C, до і після термообробки (рис. 6), засвідчили, що залежність показника міцності від концентрації бору в шихті має мінімум при концентрації 20 % (ат.) бору. Показник міцності алмазних порошків зернистості 125/100, синтезованих в системі Mg-Zn-B-C при різній концентрації бору, знаходиться в межах 4–13 Н, що відповідає маркам АС4–АС15. Зростання концентрації бору в шихті від 5 до 20 % (ат) веде до зменшення вказаного показника більш ніж в 2 рази.

Розраховані значення коефіцієнтів термостабільності приведені в табл. 4. Як засвідчують результати, коефіцієнт термостабільності зростає зі зростанням вмісту бору в шихті.

Відомо, що зі зростанням вмісту дефектів у кристалі алмазу його міцність і термостабільність знижується. Проте у випадку кристалізації алмазу в системі Mg-Zn-B-C встановлено, що зі зростанням вмісту бору в шихті до 20 % (ат.) міцність алмазних порошків знижується, а термостабільність зростає. Ці два ефекти можуть проявлятися одночасно для одного порошку у випадку, якщо вміст включень

збільшується, але при цьому вони змінюються таким чином, що після дії на порошок високої температури негативний вплив включень на величину міцності кристалів алмазу зменшується. Головною причиною зниження міцності після нагрівання алмазного порошку, синтезованого в даній системі, є напруження, які виникають внаслідок різниці між коефіцієнтами термічного розширення (КТР) та об'ємного стиску (КОС) алмазу та матеріалу включення. Для перевірки даного припущення проведено розрахунки внутрішніх залишкових напружень алмазних порошків.

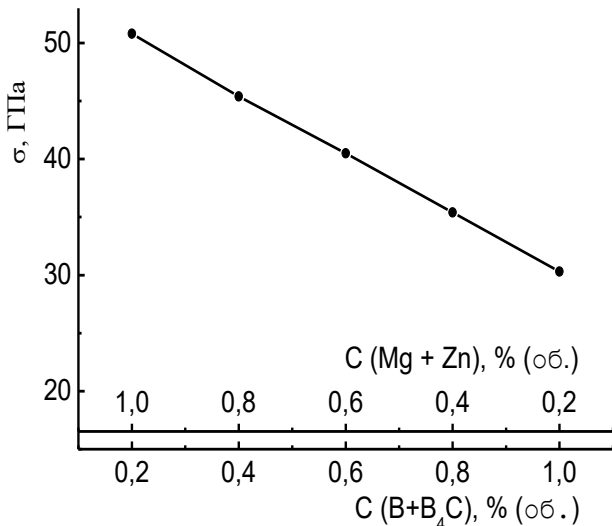


Рисунок 7. Залежність залишкових напружень розтягу в алмазному зерні при температурі 1100 °С від вмісту В і В₄С

Як засвідчили результати розрахунку (рис. 7), зі збільшенням вмісту В і В₄С у включеннях зменшується рівень напружень розтягу у кристалах алмазу при термообробці (1100 °С). Цим пояснюємо виявлене експериментально збільшення коефіцієнта термостабільності від 0,6 до 0,8.

Такі алмазні порошки були застосовані для обробки поверхні шліфуванням методом вільного абразиву. При обробленні плоских поверхонь деталей з сапфіру для оптико-електронної техніки при тонкому алмазному шліфуванні алмазними порошками у вільному стані для різних абразивів досягаються наступні показники (табл. 5).

Продуктивність ТАШ пластин із сапфіру алмазним порошком, синтезованим в системі Mg-Zn-B-C, має значення, яке приблизно на 27 % перевищує аналогічний показник для алмазного порошку AC 6, синтезованого в системі Ni-Mn-C. Параметр шорсткості *Ra* оброблених поверхонь для обох порошків однаковий.

Таблиця 5

Характеристики процесу тонкого алмазного шліфування поверхні сапфіру

Порошок	Продуктивність знімання обробленого матеріалу Q:		Шорсткість оброблених поверхонь	
	мг/хв.	мкм/хв.	<i>Ra</i> , мкм	подряпини
50/40 (сист. Mg-Zn-B-C, зразок № 1)	50,5	7,6	0,12 - 0,15	подряпини відсутні
AC6 50/40 (сист. Ni-Mn-C, зразок № 2)	39,7	6	0,12 - 0,15	подряпини шириною до 100 мкм

На продуктивність обробки поверхні шліфуванням мають вплив такі характеристики абразиву як міцність порошку та розвинена поверхня. При цьому, як висока питома поверхня, так і підвищена міцність позитивно впливають на експлуатаційні характеристики процесу шліфування. При використанні алмазних порошків, які є

близькими за показником міцності, чинником, який впливає на продуктивність шліфування, залишається форма поверхні алмазних частинок.

Таблиця 6

Морфометричні характеристики алмазних шліфпорошків статичного синтезу

	Назва характеристик, (позначення)	50/40 Mg-Zn-B-C (зразок (а))	AC6 50/40 Ni-Mn-C (зразок (б))		
		Середнє	Однорідність	Середнє	Однорідність
Характеристики розміру зерен	Максимальний діаметр Feret, (F_{max} , мкм)	71,23	0,6267	87,24	0,5377
	Мінімальний діаметр Feret, (F_{min} , мкм)	49,2	0,7193	55,42	0,6718
	Середній розмір зерна, (d_c , мкм)	60,21	0,6241	71,33	0,6307
Характеристики форми зерен	Коефіцієнт сплюснення зерен (Feret-уплощення зерен) ($K_{упл}$)	0,8577	0,9542	0,7146	0,7568
	Компактність (форм-фактор окружності фактичної поверхні проекції зерна), (f_c)	1,4335	0,5524	1,6267	0,3942
	Еліптичність, (E_l)	1,4608	0,3876	1,6204	0,3209
	Feret-видовження (аналог коефіцієнта форми за ДСТУ 3292 та ГОСТ 9206-80), (F_e)	1,459	0,4396	1,6092	0,3921
	Кількість ріжучих кромки (n , шт.)	9		7,1	
	Кут загострення ріжучих кромки (ϕ , град)	95,31		81,36	

На основі аналізу морфометричних характеристик кристалів порошку алмазу показано (табл. 6), що порошки алмазу, синтезованого в системі Ni-Mn-C (б) мають в середньому по 7,1 ріжучих кромки на зерно з кутом загострення $81,36^\circ$ тоді як зерна порошку, синтезованого в системі Mg-Zn-B-C (а), мають більшу кількість кромки – 9, з тупішим кутом загострення – $95,31^\circ$. За розмірними характеристиками (F_{max} , F_{min} , d_c , d_e), більші значення мають зерна алмазного порошку (б). Feret-видовження зерен порошку (б) більше, тобто вони більш видовжені. Зерна порошку (а) є більш близькими до еліпсоїда за формою і менш сплюсненими. Значення параметра шорсткості Ra та питомого периметра зерен для обох порошків однакові. По однорідності властивостей форми і розмірів зерен порошків більш однорідними є зерна алмазних порошків (а). Крім продуктивності ТАШ важливим критерієм є якість обробленої поверхні. Аналіз оброблених пластин показує, що на поверхні, обробленій за допомогою алмазного порошку (б), присутні подряпини шириною до 100 мкм (рис. 8). Наявність подряпин, що перевищують розмір зерен абразиву є характерним негативним явищем при шліфуванні діелектричними алмазними порошками. Причиною утворення таких подряпин є наявність конгломератів алмазних зерен. Вона відбувається внаслідок кулонівських сил, що діють між алмазними зернами, на яких зосереджений статичний електричний заряд. Це негативно впливає на якість обробленої поверхні пластини із сапфіру. При використанні алмазного порошку, синтезованого в системі Mg-Zn-B-C, процес ТАШ

відбувається без утворення таких подряпин. Швидше за все, на це впливає зменшення питомого електроопору порошку (від 10^{13} до 10^2 Ом·м), внаслідок чого утворення конгломератів алмазних зерен не відбувається. Тому застосування такого алмазного порошку, що є напівпровідником, дозволяє отримувати поверхню без подряпин.

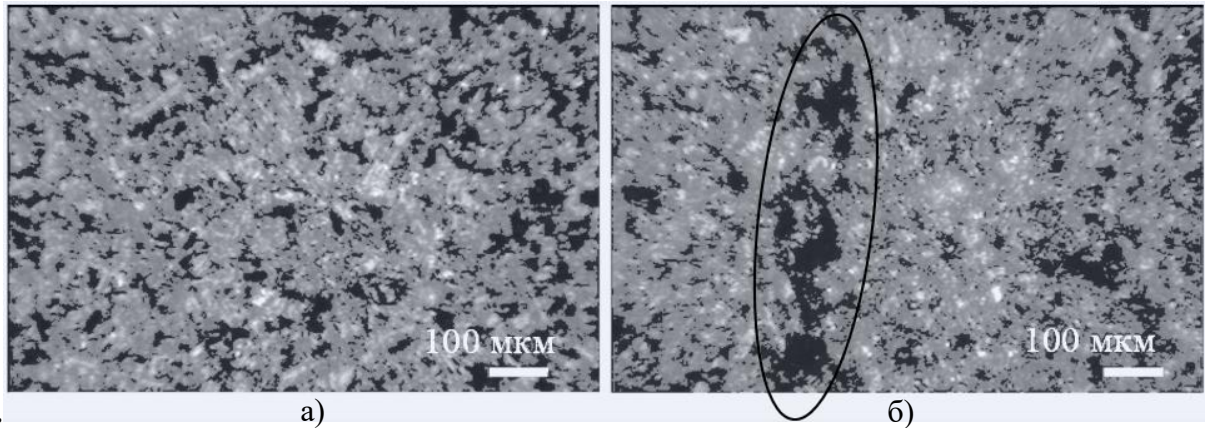


Рисунок 8. Зображення поверхонь пластин із сапфіру після тонкого алмазного шліфування алмазним порошком, синтезованим в системі Mg-Zn-B-C (а); порошком AC6, синтезованим в системі Ni-Mn-C (б)

Практичні результати дисертаційної роботи по використанню розроблених алмазних порошків для обробки поверхні шліфуванням методом вільного абразиву перевірено на ТОВ «Полтавська інформаційно-виробнича фірма «ВЗЛЕТ», в результаті чого встановлено, що при використанні розроблених алмазних порошків, досягається підвищення продуктивності обробки поверхні сапфіру методом вільного абразиву на 26 % у порівнянні з застосуванням діелектричного алмазного порошку такої ж марки і зернистості, при цьому, якість обробки не погіршується, про що складений акт дослідно-промислової перевірки.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ

В ході виконання досліджень вирішена актуальна науково-технічна задача, яка полягала у встановленні особливостей синтезу електропровідних термостабільних алмазних порошків методом спонтанної кристалізації в системі Mg-Zn-B-C шляхом дослідження фазових та структурних змін в системах Mg-Zn-B і Mg-Zn-B-C, та впливу різного співвідношення компонент на властивості алмазних порошків, що дозволяє отримати електропровідні алмазні шліфпорошки марки AC4 – AC15 з підвищеним значенням термостабільності за рахунок того, що компоненти сплаву розчинника, при нагріванні без тиску не взаємодіють з алмазом, наявність бору знижує напруження в кристалах алмазу, викликані нагріванням, а поєднання магнію і бору в складі сплаву розчинника вуглецю при синтезі, надає алмазу електропровідності.

1. Для створення комірки високого тиску, за характером і величиною деформування найбільш близькими до блочного літографського каменю є композит на основі порошку літографського каменю з добавкою 20 % вапна та композит з добавкою 10 % силікатного клею.

2. В сплавах системи Mg-Zn-B, одержаних протягом 1 хвилини при температурі 1250 °C та тиску 3 ГПа за концентрації бору в вихідній суміші 17-72 % (ат.), основними фазами є електронна сполука $Mg_{51}Zn_{20}$ та аморфний бор, які утворюють стру-

ктуру з пластинчастих зерен металів, між якими рівномірно розміщений бор.

3. Гранична розчинність бору в розплаві Mg–Zn обмежена низьким значенням і залежить від співвідношення вмісту магнію та цинку, при концентраціях бору в вихідній шихті системи Mg–Zn–B–C, нижчих розчинності в розплаві, його атоми входять як домішки заміщення в ґратку синтезованих кристалів алмазу і надають їм електропровідності акцепторного типу, при концентраціях бору в вихідній шихті, які перевищують розчинність бору в розплаві, відбувається утворення дисперсної системи.

4. В системі Mg–Zn–B–C кристалізація алмазу відбувається при температурі 1800 °C внаслідок розпаду карбіду MgC_2 та виділенні вуглецю в розплав, при кристалізації алмазу наявність цинку в сплаві з магнієм сповільнює швидкість кристалізації за рахунок розчинення частини магнію, що знижує кількість утвореного карбіду магнію MgC_2 та виділення з нього вуглецю в процесі розпаду.

5. Визначений у відповідності з ДСТУ 3292–95 показник міцності – середнє значення руйнуючого навантаження не є найбільш імовірним, більша частина зерен руйнується при навантаженні меншому, ніж середнє значення, для знаходження похибок статистичних обрахунків показника міцності алмазних порошків зернистості 125/100, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C, використання розподілу Вейбулла є більш коректним, ніж використання розподілу Ст'юдента, показник міцності алмазних порошків зернистості 125/100, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C при різній концентрації бору, знаходиться в межах 4–13 Н, що відповідає маркам АС4–АС15, зростання концентрації бору в шихті від 5 до 20 % (ат) веде до зменшення вказаного показника більш ніж в 2 рази.

6. На основі розрахунків показано, що рівень внутрішніх напружень, які виникають при нагріванні до 1100 °C в кристалах алмазу, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C знижується при зростанні вмісту бору і карбіду бору та одночасному зменшенні вмісту магнію і цинку в складі включень сторонньої фази алмазних кристалів, в наслідок чого термостабільність алмазних порошків зростає при збільшенні вмісту бору в шихті в межах від 5 до 40 % ат.

7. Використання порошку алмазу, зернистістю 50/40, одержаного в системі Mg–Zn–B–C, з показником міцності, що відповідає марці АС6, дозволяє підвищити продуктивність шліфування на 27% у порівнянні з порошком алмазу тієї ж зернистості, марки АС6, одержаним в системі Ni–Mn–C.

8. Практичні результати дисертаційної роботи пройшли в умовах ТОВ «Полтавська інформаційно-виробнича фірма «ВЗЛЕТ» дослідно-виробничу перевірку процесу алмазного шліфування плоских поверхонь деталей з сапфіру, в результаті якої встановлено, що при використанні розроблених алмазних порошків, досягається підвищення продуктивності обробки поверхні сапфіру методом вільного абразиву на 26 % у порівнянні з застосуванням діелектричного алмазного порошку такої ж марки і зернистості, при цьому, якість обробки не погіршується.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ РОБОТИ ВИСВІТЛЕНО У ПУБЛІКАЦІЯХ:

Видання, що внесені до переліку наукометричних баз:

1. **Chernienko O.I.** Strength of diamond powders synthesized in the Mg–Zn–B–C system / O.I. Chernienko, O.O. Bochechka, M.G. Loshak, L.I. Aleksandrova, T.O. Kosen-

chuk // Journal of Superhard Materials. – 2012. – №2. – С. 29-37. *Здобувачем проаналізовано розподіл порошку алмазу за міцністю, та підібрано функцію, яка коректно його описує.*

2. **Cherniyenko O.I.** Special features of the diamond crystallization in the Mg–Zn–B–C system. / O.I. Cherniyenko, O.O. Bochechka, V.M. Tkach, N.M. Bilyavina, G.A. Petasyuk, L.O. Romanko, V.S. Gavrilova, Yu.D. Filatov, // Journal of Superhard Materials. – 2015. – № 6, – С 18–33. *Здобувачем узагальнено вплив зміни співвідношення компонент системи Mg–Zn–B–C на властивості кристалізованого в ній алмазу*

Фахові видання

3. **Чернієнко О.І.** Фазові перетворення в системі магній–цинк–бор–вуглець при різних концентраціях бору в умовах високого тиску і температури / О.І. Чернієнко, Н.М. Білявіна, О.О. Бочечка // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сборник научных трудов. – Вып. 13. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, "ЛОГОС", 2010 – С. 246–249. *Здобувачем досліджено фазові перетворення, які супроводжують процес кристалізації алмазу в системі Mg–Zn–B–C.*

4. **Чернієнко О.І.** Вплив бору на міцність та термостабільність алмазних порошків / О.І. Чернієнко, О.О. Бочечка, Т.О. Косенчук, Г.Д. Ільницька // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сборник научных трудов. – Вып.14. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, 2011. – С. 261–265. *Здобувачем розглянуто залежність міцності та термостабільності алмазних порошків, від вмісту бору в ростовому середовищі.*

5. **Чернієнко О.І.** Розрахунок внутрішніх залишкових напружень у зернах алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–B–C / О.І. Чернієнко, О.О. Бочечка // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сборник научных трудов. – Вып. 15. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, "ЛОГОС", 2012. – С. 321–324. *Здобувачем проведено розрахунки внутрішніх залишкових напружень кристалів алмазу з включеннями що виникають при нагріванні кристалів алмазу до температури 1100 °C.*

6. **Чернієнко О.І.** Статистичне дослідження статичної міцності алмазних порошків / О.І. Чернієнко, О.О. Бочечка, Ю.В. Сирота // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, "ЛОГОС", 2013.– Вып. 16.– С. 319–325. *Здобувачем проведено аналіз розподілу за міцністю порошків алмазу різних марок.*

7. **Чернієнко О.І.** Використання алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–B–C, для тонкого шліфування сапфіру / О.І. Чернієнко, С.В. Ковальов, Г.А. Петасюк, О.О. Бочечка, Ю.Д. Філатов, В.С. Гаврилова // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сборник научных трудов. – Вып. 17. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, "ЛОГОС", 2014. – С. 471–476. *Здобувачем вивчено характеристики обробки поверхні деталі методом вільного абразиву, алмазними порошками.*

Роботи апробаційного характеру та тези конференцій

8. **Чернієнко О.І.** Вплив концентрації бору в системі Mg–Zn–B–C на властивості

синтезованих в умовах високого тиску алмазних порошків та спечених з них полікристалів / О.І. Чернієнко, К.А. Свирид, Л.О. Романко, С.П. Старик, Т.О. Косенчук, О.О. Бочечка // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: сб. науч. тр./ К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля, 2011. — С. 112-121. *Здобувачем проаналізовано вплив бору на властивості алмазу, отриманого в системі Mg–Zn–B–C.*

9. **Чернієнко О.І.** Міцність алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C / О.І. Чернієнко, О.О. Бочечка // «Сучасне матеріалознавство: матеріали та технології» (СММТ–2011): Тези II Всеукр конф. молодих вчених (Київ, 16-18 листопада 2011 р.). Київ, Синопис, 2011. С. 253. *Здобувачем проведено вивчення розподілу алмазного порошку за міцністю.*

10. **Чернієнко О.І.** Термостабільність алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C / О.І. Чернієнко, Т.О. Косенчук, Г.Д. Ільницька // Сверхтвердые, композиционные материалы и покрытия: получения, свойства, применение. – К.: ИСМ НАН Украины, 2011. – 133-136. *Здобувачем вивчено залежність коефіцієнту термостабільності алмазних порошків від вмісту бору.*

11. **Чернієнко О.І.** Вибір матеріалу для контейнера апарату високого тиску за характеристиками деформування на ковадлах бріджмена / О.І. Чернієнко, С.О. Виноградов, Е.М. Луцак, О.О. Бочечка // «Структурна релаксація у твердих тілах» Збірник наукових праць. Вінниця: ТОВ «Фірма Планер» 2012. С. 101-102 *Здобувачем проведено дослідження характеристик деформування матеріалів при стисканні.*

12. Бочечка А.А. Свойства алмаза, синтезированного в системе Ni–Ti–B–C / А.А. Бочечка, А.И. Черниенко, Л.А. Романко, А.М. Куцай, В.В. Гаращенко // IV-я международная самсоновская конференция “Материаловедение тугоплавких Соединений” Труды конференции Киев, Украина, 21–23 мая. 2014 г. – С. 42. *Здобувачем досліджено вплив бору на оптичні характеристики алмазних порошків.*

АНОТАЦІЯ

Чернієнко О.І. Особливості синтезу термостабільних електропровідних порошків алмазу в системі Mg–Zn–B–C. – РУКОПИС.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.02.01 – матеріалознавство. Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, Київ, 2017.

Дисертація присвячена вирішенню важливої науково-технічної задачі – встановлення особливостей синтезу термостабільного електропровідного алмазного порошку методом спонтанної кристалізації в системі Mg–Zn–B–C. Встановлено, що в сплавах системи Mg–Zn–B, одержаних протягом 1 хвилини при температурі 1250 °C та тиску 3 ГПа за концентрації бору в вихідній суміші 17–72 % (ат.), основними фазами є електронна сполука Mg₅₁Zn₂₀ та аморфний бор, що утворюють структуру з пластинчастих зерен металів, між якими рівномірно розміщений бор. Гранична розчинність бору в розплаві Mg–Zn обмежена низьким значенням і залежить від співвідношення вмісту магнію та цинку. При концентраціях бору в шихті системи Mg–Zn–B–C, нижчих розчинності в розплаві, його атоми входять як домішки заміщення в ґратку синтезованих кристалів алмазу і надають їм електропровідності акцепторного типу. При концентраціях бору в вихідній шихті, які перевищують роз-

чинність бору в розплаві, відбувається утворення дисперсної системи. Дисперсні частинки бору беруть участь у формуванні включень в алмазних кристалах, але не впливають на їхню загальну електропровідність. Досліджено показник міцності та коефіцієнт термостабільності алмазних порошків. Показано, що крива залежності показника міцності має мінімум (при концентрації бору 20 % ат.), а коефіцієнт термостабільності збільшується з підвищенням концентрації бору. Розподіл міцності зерен по навантаженню руйнування коректно описується функцією Вейбулла, визначено показники міцності алмазних порошків та довірчі інтервали для їх значень. Встановлено, що використання алмазного порошку, одержаного в даній системі, для абразивної обробки поверхонь деталей із сапфіру дозволяє підвищити продуктивність та якість обробки в порівнянні з порошком, одержаним в системі Ni–Mn–C.

Ключові слова: синтез алмазу, електропровідність алмазу, показник міцності, термостабільність алмазу, фазові перетворення.

АНОТАЦИЯ

ЧЕРНИЕНКО А. И. Особенности синтеза термостабильных электропроводящих порошков алмаза в системе Mg-Zn-B-C. – РУКОПИСЬ.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.02.01 – материаловедение. Институт сверхтвёрдых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, Киев, 2017.

Диссертация посвящена решению актуальной научно-технической задачи по получению алмазных порошков с высоким уровнем термостабильности путем изучения особенностей кристаллизации алмаза в системе Mg-Zn-B-C методом спонтанной кристаллизации.

Исследовано структуру сплава растворителя углерода Mg-Zn-B. При нагревании порошков магния, цинка и бора под давлением образуется расплав. Растворимость бора в расплаве ограничена низким значением. После охлаждения, в сплаве образуется структура, в которой металлы формируются в пластинчатые зерна, а борсодержащая фаза пребывает в междוזеренном пространстве. Зерна имеют зонную структуру, отличающиеся соотношением компонент.

Изучены основные фазовые превращения, происходящие при получении сплава-растворителя, а также сопровождающие процесс кристаллизации алмаза. В результате получения образцов сплава-растворителя системы Mg-Zn-B, происходит образование электронного соединения $Mg_{51}Zn_{20}$, фазы Лавеса $MgZn_2$ и фазы остаточного магния или цинка, в зависимости от соотношения компонент системы. Бор находится в аморфном состоянии. При термобарическом воздействии (ТБВ) с параметрами, соответствующими области термодинамической стабильности алмаза, на систему Mg-Zn-B-C происходит образование алмаза, часть магния взаимодействует с углеродом, образуя карбид магния, оставшаяся часть магния находится в составе сплава Mg-Zn в котором, в следствии уменьшения магния, кристаллизуются фазы, обогащенные цинком: $MgZn_2$ и Zn. Бор не вступает во взаимодействие с остальными компонентами системы и остается аморфным.

Концентрация акцепторных центров зависит от содержания локализованных атомов бора в узлах решетки алмаза, что в свою очередь зависит от соотношения содержания магния и цинка в составе сплава-растворителя. В расплаве создаются условия существования дисперсной системы с дисперсными частицами бора. В про-

цессе роста кристаллов алмаза дисперсные частицы захватываются и остаются в виде инородных включений. Количество таких включений зависит от содержания бора в исходной шихте.

Исследовано показатель прочности и коэффициент термостабильности алмазных порошков. Показано, что кривая зависимости показателя прочности имеет минимум (при концентрации бора 20 % ат.), а коэффициент термостабильности возрастает с повышением концентрации бора. Причиной уменьшения прочности является увеличение количества включений в алмазных зернах, при этом увеличение содержания бора включениями повышает термостабильность алмазных зерен. Распределение отдельных зерен по прочности показывает, что большее количество зерен разрушается при значениях меньше среднего значения и корректно описывается функцией Вейбулла. Рассчитано доверительные интервалы показателей прочности алмазных порошков.

Показано, что использование алмазного порошка, полученного в данной системе, для абразивной обработки поверхностей деталей из сапфира позволяет повысить продуктивность и качество обработки в сравнении с порошком, полученным в системе Ni–Mn–C. Это достигается за счет разницы морфометрических характеристик и электропроводимости.

Исследовали морфометрические характеристики алмазных порошков, синтезированных в системе Mg–Zn–B–C и сравнили с характеристиками алмазных порошков, полученных в традиционной системе Ni–Mn–C. Алмазные порошки, полученные в системе Mg–Zn–B–C, имеют высшие значения таких характеристик как фактор округлости или эллиптичность, количество режущих кромок, а также однородность зерен чем алмазные порошки, полученные в системе Ni–Mn–C.

Ключевые слова: синтез алмаза, электропроводность алмаза, показатель прочности, термостабильность алмаза, фазовые превращения.

ABSTRACT

CHERNIYENKO O.I. Peculiarities of synthesis of thermally stable electrically conductive diamond powders in the Mg–Zn–B–C system. — MANUSCRIPT.

The dissertation for scientific degree of Candidate of Science (Engineering) in specialty 05.02.01 – Material Science. V. N. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Science of Ukraine, Kyiv, 2017.

The dissertation is dedicated to solution of important physical technical problem – obtaining diamond powder with high level of thermal stability by researching of features of the diamond crystallization in Mg–Zn–B–C system by method of spontaneous crystallization. The phase transformations that occur at prepare of alloy-solvent, and the phase transformations that accompany the process of the diamond crystallization are studied. The structure of alloy-solvent, and the properties of diamond crystals are researched. The processes of forming the acceptor centers and the inclusions in diamond crystals because of the boron addition to the charge are described. It is established that the boron does not interact with the magnesium. Solubility of the boron in the Mg–Zn melt is limited at low value. Strength index and thermal stability coefficient of diamond powders are researched. It is shown, that the curve of index strength of the diamond powders has a minimum (when the boron concentration 20 % ат.), and thermal stability coefficient increases with increasing boron content in the charge. The distribution compressive strength of diamond

particles described under Weibull function. We identified strength indexes of the diamond powders and corresponding confidence intervals. It is established that using of diamond powders, obtained in Mg-Zn-B-C system, for abrasive surface treatment of sapphire body increases productivity and quality of the processing compared to the powder, obtained in the Ni-Mn-C system.

Keywords: diamond synthesis, electrical conductivity of diamond, strength index, diamond thermostability, phase transformations.

Підписано до друку 29.08.2017 р. Формат 60х90/16. Папір офсет № 1.
Друк офсет. Ум. друк. арк. 1,2. Обл.- вид. арк. 0,9. Тираж 100. Зам. 2553.

Друк «ІВЦ АЛКОН»
04074, м. Київ-74, вул.. Автозаводська 2, тел./факс: (044) 430-82-47
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 987 від 22.07.2002 р.