

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

Кваліфікаційна наукова
Праця на правах рукопису

Чернієнко Олександр Іванович

УДК УДК 621.762.5: 661.657.5

ДИСЕРТАЦІЯ

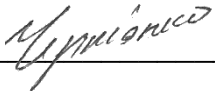
**ОСОБЛИВОСТІ СИНТЕЗУ ТЕРМОСТАБІЛЬНИХ
ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОРОШКІВ АЛМАЗУ В СИСТЕМІ Mg–Zn–B–C**

05.02.01 – матеріалознавство

13 – механічна інженерія

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень, використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело.


_____ О. І. Чернієнко

Науковий керівник

Бочечка Олександр Олександрович
доктор технічних наук

Київ – 2017

АНОТАЦІЯ

Чернієнко О.І. Особливості синтезу термостабільних електропровідних порошків алмазу в системі Mg–Zn–B–C. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

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

Дисертаційна робота присвячена вирішенню актуальної задачі по отриманню електропровідних алмазних порошків з високим рівнем термостабільності, шляхом вивчення особливостей кристалізації алмазу в системі Mg–Zn–B–C методом спонтанної кристалізації.

В роботі досліджено структура сплаву-розчинника вуглецю Mg–Zn–B. При отриманні сплаву-розчинника шляхом нагрівання порошків магнію, цинку та бору під тиском утворюється розплав. Після охолодження в сплаві формується структура, в якій метали утворюють пластинчаті зерна, а борвмісна фаза перебуває в міжзерновому просторі. Зерна мають різні структурні ділянки, які відрізняються між собою співвідношенням компонент. Така структура вказує на те, що бор практично не розчиняється в розплаві Mg–Zn, його розчинність обмежена низьким значенням. За рахунок низької розчинності бору в розплаві створюються умови існування дисперсного розчину з дисперсними частинками бору. Цьому сприяє те, що розміри частинок бору, який використовується, становлять 0,5 – 40 мкм, що задовольняє умовам утворення таких систем.

Вивчені основні фазові перетворення, які відбуваються при отриманні сплаву-розчиннику, а також супроводжують процес кристалізації алмазу. В результаті отримання зразків сплаву-розчинника системи Mg–Zn–B відбувається утворення електронної сполуки $Mg_{51}Zn_{20}$, фази Лавеса $MgZn_2$, і фаз залишкового магнію або цинку, залежно від співвідношення компонент системи. Бор перебуває у вихідному аморфному стані. Цинк перешкоджає здійсненню взаємодії магнію з бором та утворенню фаз MgB_2 , MgB_4 та інших

боридів магнію передбачених діаграмою стану системи Mg–B. Внаслідок цього бор рівномірно розподілений по всьому об'єму сплаву.

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. Не весь магній вступає у взаємодію з вуглецем, певна його частина залишається в розплаві Mg-Zn, в якому внаслідок зменшення його вмісту, кристалізуються фази збагачені цинком MgZn_2 і Zn. 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. Відповідно при наявності в розплаві цинку, зменшується кількість вуглецю, який виділяється після розпаду даного карбіду. Це зменшує швидкість кристалізації алмазу. Бор не вступає у взаємодію з іншими компонентами даної системи, і лишається аморфним.

Описано процес формування акцепторних центрів і включень в кристалах алмазу, викликаних введенням бору до ростової системи. Концентрація акцепторних центрів залежить від вмісту локалізованих атомів бору у вузлах ґратки алмазу, що в свою чергу залежить від концентрації бору в розплаві. Концентрація бору в розплаві Mg-Zn залежить від співвідношення вмісту магнію та цинку. Це дає можливість з допомогою зміни співвідношення компонентів магнію та цинку, отримувати алмази з заданим значенням електропровідності.

За рахунок низької розчинності бору в сплаві-розчиннику системи Mg-Zn-B-C, зміна його вмісту в шихті в межах від 1 до 20 % (ат.) не впливає на електропровідність одержаних в ній кристалів алмазу. Значення питомого опору для отриманих алмазних порошків знаходяться в межах 10 – 100 Ом·см. Для порівняння питомий електроопір алмазного порошку отриманого в системі

Mg-Zn-C (без додавання бору) становить близько 10^6 Ом·см, а алмазного порошку, отриманого в системі Ni-Mn-C – 10^{13} Ом·см.

При концентрації бору в шихті 40 % (ат.) співвідношення компонентів розчинника магній-цинк змінюється, оскільки частина атомів магнію приймає участь в утворенні сполуки MgB_2C_2 . Внаслідок цього розчинність бору зменшується. В результаті питомий електроопір алмазного порошку зростає.

Досліджено показник міцності, коефіцієнт термостабільності алмазних порошків та розподіл за міцністю зерен алмазних порошків, отриманих в даній системі. Результати вивчення розподілу по міцності зерен алмазного порошку, синтезованого в даній системі, показали, що діапазон значень руйнуючого навантаження має широкий інтервал. Міцність більшості зерен є меншою показника міцності порошку, але частина зерен має міцність, що перевищує його 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. За даними результатів випробування міцності зерен алмазного порошку визначали емпіричну функцію розподілу міцності зерен по навантаженню руйнування $F(p)$, функцію розподілу показника міцності алмазного порошку $F(P(x))$, показник міцності алмазного порошку $P(x)$ та довірчий інтервал для його значення. Показано, що верхній і нижній довірчі інтервали показника міцності P відрізняються ($\Delta P^- \neq \Delta P^+$), тобто для знаходження похибок статистичних обрахунків показника міцності алмазних порошків використання розподілу Вейбулла є більш коректним, ніж використання розподілу Ст'юдента, в якому завжди $\Delta P^- = \Delta P^+$.

В процесі росту кристалів алмазу дисперсні частинки (в конкретному випадку частинки бору) захоплюються і залишаються у вигляді сторонніх включень. Кількість включень в кристалах залежить від вмісту таких частинок у розплаві (пропорційна до вмісту бору в складі системи) та швидкості росту зерен алмазу. Швидкість росту кристалів алмазу сповільнюється при збільшенні кількості дисперсних частинок. Внаслідок цього крива залежності

показника міцності алмазних порошків від вмісту бору має мінімум (при концентрації 20 % ат. показник міцності P складає 4,6 Н). Спершу зростання вмісту бору в шихті веде до збільшення вмісту включень в зернах, але при цьому слабо впливає на швидкість росту. Подальше збільшення вмісту бору в шихті зменшує швидкість росту кристалів алмазу, що веде до зменшення включень та підвищення міцності кристалів алмазу.

Включення в кристалах алмазу при зміні температури і тиску викликають внутрішні залишкові напруження за рахунок різниці пружних модулів та коефіцієнту терморозширення. Компонентний склад включень в кристалах алмазу змінюється при зміні складу розчинника. При зростанні вмісту бору у вихідній шихті системи Mg–Zn–B–C, відповідно у алмазних включеннях зростає вміст бору або сполук, які він утворює та одночасно зменшується вміст магнію і цинку. За рахунок того, що пружні модулі та коефіцієнт терморозширення бору та його сполук ближчі до цих характеристик алмазу ніж у магнію і цинку, коефіцієнт термостабільності зростає зі збільшенням вмісту бору в вихідній шихті. Значення коефіцієнту термостабільності отриманих алмазних порошків знаходяться в інтервалі від 0,6 до 0,8, що відносяться до категорії середньої термостабільності (СТ) та високої термостабільності (ВТ).

Показано, що використання алмазних порошків, отриманих в даній системі, для абразивної обробки поверхні деталей із сапфіру дозволяє підвищити продуктивність і якість обробки у порівнянні з порошком, отриманим в системі Ni–Mn–C. Це досягається за рахунок різниці морфометричних характеристик і електропровідності.

Дослідили морфометричні характеристики порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C і порівняли з характеристиками алмазних порошків, отриманих в традиційній системі синтезу Ni–Mn–C. Алмазні порошки, отримані в системі Mg–Zn–B–C, мають вищі значення таких характеристик як фактор округлості або еліптичність, кількість ріжучих кромek, а також однорідність цих характеристик, у порівнянні з алмазним порошком, отриманим в системі Ni–Mn–C.

Ключові слова: алмаз, бор, порошки алмазу, показник міцності, термостабільність, фазові перетворення.

Список публікацій здобувача

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. Kosenchuk // 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 різній концентрації 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 °С.*

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 алмазними порошками методом вільного абразиву.*

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.*

ABSTRACT

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, 2016.

The dissertation is dedicated to solution of important physical technical problem – obtaining electroconductive diamond powder having 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 structure of alloy-solvent that occur at prepare is studied. Melt is forming in the process of obtaining the alloy by heating under pressure of magnesium, zinc and boron powders. After cooling, the alloy formed structure in which metals form lamellar grain and phase boron is in the intergranular space. Grains have different structural regions which differ in the ratio of component. This structure indicates that boron is practically insoluble in the melt Mg-Zn, its solubility is limited to a low value. Due to the low solubility of boron in the melt, the system created conditions for the existence of dispersed solution, wherein boron particles are dispersed particles. It is promoted by the fact that the size of boron particles used, are 0.5 - 40 microns, satisfying the conditions of formation of such systems.

The phase transformations that occur at prepare of alloy-solvent, and the phase transformations that accompany the process of the diamond crystallization are studied. As a result of obtaining samples of alloys of Mg-Zn-B is the formation of compounds $\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{20}$, Laves phase MgZn_2 , and phases of Mg and Zn, depending on the ratio of component system. Boron remains in the initial amorphous state. Zinc prevents the interaction of magnesium with boron, and their formation phase MgB_2 , MgB_4 and other magnesium borides provided diagram of the system Mg-B. As a result, boron is evenly distributed throughout the volume of the alloy.

In this system at a pressure of 8 GPa begins an interaction of magnesium and carbon with increasing temperature. The result is a magnesium carbide, stable under high pressure. Not all magnesium reacts with carbon, some of it remains in the melt Mg-Zn, which crystallized zinc-enriched phase MgZn_2 and Zn, by reducing

magnesium content. Magnesium carbide formation process can continue until a certain concentration of magnesium alloy, below which the formation of magnesium carbide is thermodynamically not profitable. Thus, the presence of zinc limits the amount of magnesium, which is involved in the interaction with carbon. At temperature decay of magnesium carbide (peritectic transformation) carbon fraction remains in solution and the other fraction is released and crystallizes in the form of diamond. Accordingly, the presence of zinc in the melt, fewer of carbon that is released after the decay of the carbide. This reduces the rate of crystallization of diamond. Boron does not interact with other components of the system, and remains amorphous. The formation of acceptor centers and inclusions in diamond crystals that are caused by the introduction of boron to the charge described in the thesis. The concentration of acceptor centers depends on the content of localized boron atoms in diamond lattice sites, depending on the concentration of boron in the melt. The concentration of boron in the molten Mg-Zn depends on the content ratio of magnesium and zinc. This makes it possible to obtain diamonds with a given value of conductivity by changing the component ratio of magnesium and zinc.

Due to the low solubility of boron in alloy-solvent system Mg-Zn-B-C, change its content in the charge ranges from 1 to 20% (at.) does not affect the electrical conductivity of obtained diamond crystals. The value of the resistivity of diamond powders is in the range 10 - 100 Ohm·cm. For comparison resistivity of diamond powder obtained in the system Mg-Zn-C (without the addition of boron) is about 10^6 Ohm·cm, and the resistivity of diamond powder, obtained in the Ni-Mn-C system is 10^{13} Ohm·cm.

The ratio of magnesium and zinc in alloy is changing at boron concentration in the charge of 40% (at.), because the part of the magnesium atoms involved in the formation of compounds MgB_2C_2 . As a result, boron solubility decreases and diamond powder resistivity increases.

The strength index and thermal stability coefficient of diamond powder and the strength distribution of grains of diamond powder obtained in this system are studied. The results of the study of the strength distribution of grains of diamond powder

showed that the range of the value of destruction load has a wide range. The strength of most grains is less than the strength index of the powder, but some grain strength is exceeding it several times. A similar distribution of grains in strength observed for diamond powders, obtained at different concentrations of boron in system and also for diamond powders marks AC6, AC15, AC20, AC32, AC50, AC65, AC80, AC100, obtained in the Ni-Mn-C system. Based on measurements of the strength of diamond grains, we determined the empirical distribution function of the strength of grains $F(p)$, the function of the distribution of the strength of diamond powder $F(P(x))$, the strength index of diamond powder $P(x)$ and the confidence interval for the value. It is shown that the upper and lower confidence intervals for strength indicator are different ($\Delta P^- \neq \Delta P^+$), i.e. using the Weibull distribution is more correct than using Student distribution for statistical calculations of the error rate strength index of diamond powders which always $\Delta P^- = \Delta P^+$.

In the process of growing diamond crystals, the dispersed particles (in this case is boron particles) are attracted to and remain as foreign matter. Number of inclusions in crystals depends on the content of such particles in the melt and growth rate of diamond grains. The growth rate of diamond crystals slows with increasing dispersed particles. Consequently, the function of the strength index of diamond powder on boron content has minimum value at 20 % of boron contain ($P_{min} = 4,6$ N). First, the growth of boron content has little effect on growth rate, but the content of inclusions in grains increases. Further increasing the boron content in the charge reduces the growth rate of diamond crystals, leading to a reduction of inclusions and improve the strength of diamond crystals.

Inclusion in diamond crystals causing internal residual stresses when changing temperature and pressure through differences elastic modulus and coefficient of thermal expansion. Component composition of inclusions in diamond crystals change when the composition of the solvent. By increasing the boron content in the initial charge, the content of boron compounds which it forms increases, and the content of magnesium and zinc in diamond inclusions decreases. Boron and boron compounds have elastic modules and coefficient of thermal expansion more closer to these

modules of diamond than the magnesium and zinc. Due to this, the coefficient of thermal stability of diamond powder increases with boron content. The value of the coefficient of thermal stability of diamond powders are in the range from 0.6 to 0.8, classified as medium thermal stability (MT) and high thermal stability (HT).

It is shown that the use of diamond powders obtained in the system (Mg-Zn-B-C), for abrasive surface treatment of parts of sapphire can improve productivity and quality of treatment compared with the powder obtained in the system Ni-Mn-C. This is achieved by the difference morphometric characteristics and electrical conductivity.

In the thesis we studied the morphometric characteristics of powders synthesized in the system Mg-Zn-B-C and compared with the characteristics of diamond powders synthesized in the traditional system of Ni-Mn-C. Diamond powder obtained in the system Mg-Zn-B-C, with higher values of such characteristics as roundness or ellipticity factor, the number of cutting edges and uniformity of these characteristics than diamond powder obtained in the system Ni-Mn-C.

Keywords: diamond, boron, diamond powders, strength index, thermal stability, phase transformations.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	15
РОЗДІЛ 1. АНАЛІЗ СТАНУ ПРОБЛЕМИ І ПОСТАНОВКА	
ЗАДАЧІ	21
1.1 Основи кристалізації алмазу.....	22
1.2 Міцність алмазу.....	24
1.3 Вплив домішок на міцність алмазу.....	28
1.4 Дія високої температури на міцність алмазу.....	32
1.5 Фази високого тиску в системах Mg-C, Zn-C і Zn-Mg-C.....	36
1.6 Відомості про системи B-C та Mg-B-C під дією високих тисків	39
1.7 Вплив бору на властивості алмазу.....	40
1.8 Аналіз літературного огляду і обґрунтування задач дослідження системи синтезу алмазу Mg-Zn-B-C.....	44
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЇ РОБОТИ.....	
2.1 Методика проведення експериментів в умовах високих тисків та температур.....	47
2.2 Принцип роботи апарату високого тиску типу "тороїд"	47
2.3 Матеріал контейнера високого тиску.....	50
2.4 Вибір матеріалу для контейнера апарату високого тиску за характеристиками деформування на ковадлах Бріджмена.....	51
2.5 Експериментальні методи визначення тиску і температури в АВТ.	54
2.6 Методи дослідження фазового складу зразків та параметрів реальної структури алмазу	59
2.7 Дослідження розмірних та морфологічних характеристик алмазних порошків.....	60
2.8 Методики визначення фізико-механічних властивостей порошків синтетичних алмазів.....	64
2.8.1 Методика визначення статичної міцності шліфпорошків	64

синтетичних алмазів.....	
2.8.2 Методика визначення коефіцієнта термостабільності.....	65
2.9 Розрахунок напружено-деформованого стану монокристалу алмазу з включеннями двох фаз.....	66
2.10 Методики визначення електрофізичних характеристик.....	69
2.11 Випробування алмазного порошку для тонкого алмазного шліфування.....	71
РОЗДІЛ 3. ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ Mg–Zn–B ТА СТРУКТУРА СПЛАВУ НА ЇЇ ОСНОВІ.....	73
3.1 Фазовий склад сплавів системи Mg–Zn–B.....	73
3.2 Структура сплавів системи Mg–Zn–B.....	75
3.3 Висновки до розділу.....	80
РОЗДІЛ 4. КРИСТАЛІЗАЦІЯ АЛМАЗУ В СИСТЕМІ Mg–Zn–B–C ТА ЙОГО ВЛАСТИВОСТІ.....	82
4.1 Фазові перетворення в системі Mg–Zn–B–C.....	82
4.2 Міцність алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C	86
4.3 Термостабільність алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C.....	99
4.4 Розрахунок внутрішніх залишкових напружень алмазних порошків.....	101
4.5 Електропровідність алмазу синтезованого в системі Mg–Zn–B–C.	105
4.6 Використання алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–B–C, для тонкого шліфування сапфіру.....	107
4.7 Висновки до розділу 4.....	112
ВИСНОВКИ.....	114
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	117
ДОДАТОК.....	131

ВСТУП

Актуальність теми. 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 з'єднання між алмазними зернами, або алмазним зерном і матеріалом зв'язки, відбувається при дії високого тиску і високої температури. На сьогодні для одержання алмазних порошків в промислових масштабах в ролі розчинника вуглецю використовують метали і сплави на основі елементів групи заліза. При нагріванні вище 900 °С монокристалів алмазу, синтезованих в цих системах, 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. До-мішковий 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 $MgZn$. 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 порош-ку 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 та 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 нанокompозитів 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 домішкового складу включень сторонньої фази 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 дисперсним 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 потім починає підвищуватись.

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 руйнуючого навантаження, більша частина зерен руйнується при навантаженні меншому, ніж середнє значення.

Практичне значення одержаних результатів.

В результаті виконання роботи було виявлено особливості кристалізації ал-мазу 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 ді-електричного 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 показника 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.

РОЗДІЛ 1

АНАЛІЗ СТАНУ ПРОБЛЕМИ І ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Алмаз є однією з алотропних модифікацій вуглецю, в якій внаслідок sp^3 – гібридизації валентних електронів утворюється 4 σ – зв'язки. Кожен атом вуглецю в структурі алмазу знаходиться в центрі тетраедра, вершинами якого є чотири найближчих атоми. Відстань між двома сусідніми атомами становить 0,154 нм. Гратка алмазу відноситься до кубічної сингонії і має просторову групу $Fd3m$, і структуру – алмаз. Ця структура складається з двох кубічних гранецентрованих підграток, вкладених одна в іншу зі зміщенням на $1/4$ вздовж діагоналі куба елементарної комірки. Така атомна структура ґратки з короткою міжатомною відстанню і високою енергією зв'язку забезпечує для алмазу найвищий серед відомих матеріалів модуль Юнга (1050 ГПа) та модуль об'ємного стиску (442 ГПа). Пружні модулі матеріалів мають зв'язок з механічними характеристиками, тому високе значення модуля Юнга алмазу свідчить про потенційно високе значення міцності.

Алмаз без домішок є широкозонним напівпровідником, з шириною забороненої зони 5,45 еВ. Питомий електроопір такого алмазу становить 10^{70} Ом·м [1]. Атом бору у положенні заміщення в ґратці алмазу створює акцепторний центр провідності з енергією активації 0,37 еВ. За достатньої концентрації таких центрів алмаз може проводити електричний струм. Значення питомого електроопору алмазу залежить від концентрації таких центрів і може приймати значення до 10^{-2} Ом·см [2], а при низьких температурах алмаз може переходити в надпровідний стан.

Завдяки унікальним механічним властивостям алмаз широко застосовується в промисловості. На його основі створено широкий спектр матеріалів для використання в буровому, ріжучому, шліфувальному та ін. інструментах. Електропровідність розширює область його застосування.

1.1. Основи кристалізації алмазу

Синтез алмазу в системі графіт-метал, а також створення інших методів отримання алмазу стало можливим при розвитку теорії фазових переходів при високих тисках, головним питанням якої є визначення області існування фаз і лінії рівноваги між ними. Теорія синтезу алмазу вперше була розроблена О.І. Лейпунським, який вказав, що для прямого переходу графіту в алмаз необхідним є тиск не менше 5,5 ГПа та температура 1700 К [3]. Ним вперше розраховано криву рівноваги графіт – алмаз для високих тисків. Крім того, він довів, що застосування необхідного середовища (розчинника) може значно знизити тиск і температуру синтезу – до 4 ГПа і 1250 К. В подальшому на основі експериментального вивчення різними авторами було виконано розрахунки по встановленню лінії рівноваги графіт – алмаз при більш високих температурах [4–6]. Найбільш достовірними зараз вважаються експериментальні дані, отримані авторами [6]. Згідно з їхніми результатами лінія рівноваги визначається рівнянням:

$$p(\text{ГПа}) = 1,94 + T(^{\circ}\text{C})/400$$

На сьогодні відомо три методи синтезу в області термодинамічної рівноваги алмазу дією на вуглецевмісний матеріал: високим статичним тиском і температурою в присутності розчинника вуглецю, високим статичним тиском і температурою без застосування розчинників (прямий перехід графіту в алмаз) та високим динамічним тиском і високою температурою з допомогою вибуху.

Процес отримання алмазу в системах метал – вуглець відбувається в спеціальних апаратах при $p > 4$ ГПа $T > 1400$ К. В якості джерела вуглецю традиційно використовують графіт. Розчинники вибираються з ряду перехідних металів (Fe, Co, Ni, Rh, Pt, Ta, Mn, Cr та ін.) застосування сплавів перелічених металів [7] дозволяє отримати мінімальні p, T параметри процесу синтезу і отримати більш якісні алмази. Тому цей спосіб знайшов широке застосування в промисловості.

Експериментально було встановлено, що для кожного розчинника є своя область утворення алмазу, свої мінімальні тиск і температура [8 – 10]. Якщо скласти ряд металів – розчинників вуглецю залежно від температури плавлення (Mn, Ni, Co, Fe, Pt, Cr, Nb, Ta), то кореляція між мінімальними параметрами процесу синтезу не спостерігається [9]. Якщо розглядати ці метали в залежності від температури плавлення евтектичних сплавів в металах (включаючи карбідні евтектики) і від величини розчинності в них вуглецю, то мінімальні температури плавлення мають залізо, кобальт, нікель, марганець.

Мінімальні температури синтезу алмазу відрізняються від температури плавлення евтектик метал – вуглець, так як при високому тиску температура плавлення розчинів вуглецю в металі зростає. Для металів, що мають евтектику з вуглецем (Fe, Co, Ni, Cr), встановлено залежність параметрів процесу синтезу від температури плавлення евтектичних розчинів вуглецю в металах. Чим нижча температура плавлення розчину вуглецю в металах, тим нижчі p , T параметри процесу синтезу. Для металів (Mn, Nb, Ta, Pt), що не мають евтектики з вуглецем, параметри синтезу збільшуються у напрямку зменшення розчинності в них вуглецю [9].

На сьогодні вже багато відомо про механізм утворення алмазу. Вивчені різні системи метал – вуглець. Процес утворення алмазу включає в себе наступні стадії: розчинення вуглецю в розплавленому металі, утворення зародків – центрів кристалізації, ріст і формування алмазних кристалів. Показано, що алмази можуть зароджуватись і рости в умовах пересиченого розчину вуглецю в металі, який в певний період виявляється пересиченим по відношенню до алмазу, але не пересиченим по відношенню до графіту [8]. Для пояснення процесу зародкоутворення алмазу авторами [11, 12] запропоновано колоїдний механізм кристалізації алмазу, згідно з яким при розчиненні полікристалічних графітових матеріалів в розчин вуглецю в розплав металу переходять не тільки атоми, а й групи атомів (кластери) графіту, які в області термодинамічної стабільності алмазу можуть переходити в алмаз, утворюючи критичні зародки або підвищуючи концентрацію докритичних кластерів. В

обох випадках зростає імовірність нуклеації. Коли вже наявний кристал алмазу, він може рости як з пересиченого розчину вуглецю в металі, так і шляхом приєднання вуглецевих кластерів, присутніх в розчині.

Металеve середовище є одночасно як розчинником, що забезпечує утворення колоїдного розчину вуглецю в розплавленому металі, так і каталізатором переходу графіт – алмаз, що знижує поверхневу енергію твердих фаз на границі з металом і зменшує роботу утворення критичного зародку. Для ефективного синтезу монокристалів алмазу розчинник повинен: розчиняти вуглець в умовах високого тиску й температури в кількості, достатній для досягнення пересичення розплаву вуглецем; створювати в широкому інтервалі температур рівновагу рідина – алмаз; значно знижувати температуру кристалізації; суттєвим чином не впливати на властивості алмазу; легко відокремлюватись від алмазу; бути хімічно інертним по відношенню до нагрівача.

Методом синтезу алмазу в області термодинамічної рівноваги алмазу в присутності розчинника вуглецю можна отримувати як алмазні порошки так і крупні монокристали алмазу. Ці способи відрізняються параметрами температури і тиску, які впливають на швидкість росту кристалів. Отримання монокристалів алмазу відбувається при невеликих швидкостях росту. Для отримання алмазних порошків необхідно створити умови значного перенасичення розчину вуглецем для забезпечення утворення центрів кристалізації та їх росту. Кристалізація порошків алмазу проходить з високими швидкостями росту.

1.2. Міцність алмазу

Важливою характеристикою алмазу при створенні на його основі матеріалів є міцність. Вона визначається кристалічною структурою та силою міжатомних зв'язків, а також структурними особливостями реальних кристалів: структурними дефектами, наявністю домішкових атомів, включеннями

сторонньої фази, розміром, габітусом та іншими факторами, внаслідок чого різні алмазні кристали можуть мати різне значення міцності. Кристалічна структура та сила міжатомних зв'язків визначають пружні характеристики матеріалу та їхню залежність від температури.

Розрахунки теоретичної міцності алмазу проведено Орованом [13], який запропонував підхід розрахунку сили когезії твердого тіла на основі атомного підходу. Його рівняння встановлює зв'язок теоретичної міцності з модулем Юнга, поверхневої енергії руйнування, і довжиною міжатомної відстані в такому вигляді:

$$\sigma_m = (E \cdot \gamma / a)^{1/2}$$

Використовуючи значення $10,5 \cdot 10^{11}$ Н/м², 5,3 Дж/м² і 0,154 нм для E , γ і a відповідно, σ_m дорівнює $1,9 \cdot 10^{11}$ Н/м² (190 ГПа), тобто $E/5$.

Сінклером і Лоуном [14] проведені розрахунки структури атомних рівноважних гострих тріщин в алмазі, кремнії і германії. Значення міцності для алмазу з їхнього більш точного розрахунку також становить приблизно 190 ГПа.

Оцінювання міцності алмазу експериментальним шляхом має певні ускладнення, тому що не можливо отримати алмазні зразки, для класичних методів випробування на міцність. Тому створені інші методи оцінки міцності.

Індентування природних алмазів. Дослідження міцності і руйнування крихких тіл методом індентування має широке поширення. Існує два підходи: з тупим та гострим індентором. Для дослідження алмазу використовують тупий індентор через те, що гострий легко руйнується.

В роботах [15, 16] наводиться велика кількість розрахованих значень межі міцності на основі результатів випробувань індентуванням з використанням відповідних значень E та γ , p_c – середня напруга отримана розподілом навантаження по площі тріщини, p'_c – середня напруга, отримана від навантаження і спостереження або розрахунку площі контакту. Більшість науковців погоджуються, що експериментальна міцність алмазу і розрахована

по теорії Герца добре узгоджуються. Деякі значення були перераховані з використанням $E = 10,5 \cdot 10^{11} \text{ Н/м}^2$ і $\gamma = 0,1$.

Головним висновком з таких розрахунків є те, що міцність алмазу залежить від кристалографічної площини (грані) індентування, проявляється ефект міцність/розмір, результати різних досліджень узгоджуються для високоякісних природних алмазів, індентованих інденторами близьких розмірів.

Монокристали алмазу мають анізотропію міцності (міцність різних граней кристалів відрізняються). В роботі [17] показано експериментально, що чутливість різних граней алмазу до руйнування залежить від орієнтації площини легкої спайності (111), хоча додекаедрична площина ускладнюється наявністю двох наборів площин (111), які її перетинають. В роботі [16] показано, що кубічні і додекаедричні площини мають дещо більшу стійкість до руйнування ніж октаедричні. В роботі [17] наведене рівняння, що дозволяє отримати значення міцності алмазу на основі методу індентування, яке враховує коефіцієнт орієнтації $\sin^2\theta$. Тоді межа міцності при розтягуванні

$$\sigma_c = (1-2\nu)p_c \cdot (\sin^2\theta)/2 \quad (1.1)$$

де θ – це кут площини (111) до верхньої поверхні.

Використовуючи значення 10,79 і 13,73 ГПа для площин октаедра і куба і відповідні значення кутів $70^\circ 32'$ та $54^\circ 44'$ рівняння (1.1) дає для σ_c , 3,8 і 3,7 ГПа відповідно (тобто досить близькі значення), і в середньому близько 3,75 ГПа для $\nu = 0,1$ (або приблизно 4,0 ГПа для $\nu = 0,07$). Це значення приблизно 1/50 від теоретичної міцності і відповідає загостренню дефектів з довжиною близько 1 мкм.

В промисловості найбільша доля використання алмазу припадає на алмазні порошки. Міцність алмазних порошків визначає методи виготовлення з них матеріалів та області їхнього ефективного застосування. Та для них методи індентування не доцільні. Тому для оцінки міцності алмазних порошків було розроблено ряд інших способів, кожен з яких має свої переваги і недоліки. За характером навантаження їх можна розділити на статичні і динамічні, а за

кількістю зерен, які одночасно випробовуються – на методи одиничних та масових випробувань.

Найбільш широке застосування в наукових дослідженнях і промислових випробуваннях має метод визначення показника міцності шляхом випробування 50 окремих алмазних кристалів на руйнування при статичному стисканні. Оцінкою міцності алмазних порошків є показник міцності P_m – це статистична величина, являє собою усереднене значення навантаження руйнування частини зерен алмазного порошку. Використання такого методу дозволяє кількісно оцінити вплив структурних особливостей алмазних зерен (форма, габітус, рівень досконалості, вміст включень та ін.) на значення міцності.

Так, у відповідності з Державним стандартом України [18], основною характеристикою алмазного порошку, класифікованого за розмірами, є механічна величина – показник його міцності. Міцність кристалів алмазу визначається їхньою формою та дефектами ґратки. Форма, розмір кристалів, кількість та тип дефектів в ґратці залежать від термобаричних умов синтезу та складу систем, в яких відбувається ріст алмазу [19]. З іншого боку, вказані фактори визначають як тип зв'язувального матеріалу для виготовлення алмазного інструменту, так і його експлуатаційні характеристики [20]. При створенні полікристалічних матеріалів (ПМ) на основі алмазного порошку шляхом спікання в апаратах високого тиску (АВТ), зерна алмазу піддаються дії високому тиску, внаслідок чого частина алмазних зерен руйнується [21], а в незруйнованих зростають внутрішні напруження. Це впливає на властивості одержаного матеріалу [22].

При дослідженні величин статистичними методами, важливими є однорідність розподілу та довірчий інтервал, що характеризують статистичну величину. Для визначення довірчих інтервалів показника міцності алмазного порошку необхідно встановити закон, який описує розподіл алмазних зерен за міцністю руйнування. Проте в Держстандарті немає рекомендацій щодо оцінки характеру розподілу алмазних зерен по міцності, або їх однорідності, що є

важливими характеристиками для застосування. В роботі [23] показано, що залежність межі міцності кристалів алмазу від їхнього об'єму описується на основі статистичної теорії крихкості Вейбулла, проте на практиці мало цим користуються, а відповідно до Держстандарту для визначення довірчих інтервалів механічних характеристик алмазних кристалів здебільшого застосовується традиційна статистика Гауса [24]. Коректний статистичний опис показника міцності досліджених алмазних порошків є важливою частиною дисертаційної роботи.

1.3. Вплив домішок на міцність алмазу

В роботі [25] вивчається вплив домішок в кристалах алмазу на їх міцність. Так як процесі росту кристали алмазу захоплюють включення матеріалу розчинника, їх розподіл і вміст змінюється в широких межах – від значень близьких нулю до 5 % за масою [26], що залежить від умов росту. Кристали, які ростуть при малому пересиченню розчину вуглецю по відношенню до алмазу, захоплюють дрібнодисперсні включення активними вершинами і ребрами [27, 28]. В результаті такі алмази, як правило, містять ниткоподібні (рідше стрічкові) скупчення включень, орієнтовані від центру росту кристалів до вершин (ребер). При більшому пересиченні матеріал розчинника захоплюється ступенями шарів росту [28], що приводить до хаотичного розподілу включень різних розмірів по всьому об'єму кристалу.

При малому пересиченні іноді можливе перекриття ділянок маточного розчину, що поширюється по грані шарами. В такому випадку в кристалах спостерігається включення у вигляді пластин, паралельних до граней. Оскільки на завершальній стадії росту кристалів розчин вуглецю в металі частіше всього стає недосиченим, пластинки знаходяться переважно в поверхневих шарах або виходять на поверхню. Склад включень, досліджених в ряді робіт [28—33], як правило, відповідає складу середовища сплаву розчинника. Проте встановлено, що параметр ґратки включень є вищим, ніж у вихідного сплаву розчинника.

Автори [30, 31], припускають, що це зумовлено двома факторами: наявністю атомів вуглецю в матеріалі включення та напруженнями, викликаними різницею коефіцієнтів терморозширення і стиску алмазу і сплаву.

Зв'язок між міцністю кристалів кубічної форми та вмісту в них включень сторонньої фази досліджено в роботі [34]. За наявністю включень алмази були поділені на чотири групи:

- 1) кристали, які не мають видимих включень (при 100-кратному збільшенні), а також з включеннями у виді напівпрозорого п'ятна;
- 2) кристали з ниткоподібними скупченнями включень, що йдуть в напрямках від центру до вершин і ребер;
- 3) алмази з дрібнодисперсними включеннями, розсіяними приблизно в 3/4 об'єму всього кристалу;
- 4) темні кристали з дрібнодисперсними включеннями по всьому об'єму.

Міцність алмазів вказаних груп зменшується зі збільшенням вмісту включень. Для кристалів з площею поперечного перерізу $(50-70) \times 10^{-4} \text{ мм}^2$ міцність при стисканні в порядку послідовності груп складає 17,5 ГПа (100%); 10,8 ГПа (61%); 7,5 ГПа (43 %) і 3,1 ГПа (18%).

В роботі [35] досліджується вплив включень в кристалах алмазних порошків на ефективність роботи створених з них інструментів.

Досліджували вплив включень в кристалах синтетичних алмазів на їх міцність, характер зносу і працездатність бурових коронок. Досліджували алмазні шліфпорошки зернистістю 400/315 марки AC200, вихідну партія яких поділяли на три партії за допомогою адгезійно-магнітного сортування [36]. Оцінювали експлуатаційні характеристики бурового інструменту по інтенсивності його зношування при терті об гірську породу [37].

Зразки алмазу 1 – 3 з різними характеристиками міцності (P , $P_{\text{то}}$, $K_{\text{ст}}$) відрізняються магнітними властивостями. Питома магнітна сприйнятливість підвищується зі збільшенням вмісту домішок і включень в високоміцних шліфпорошках алмазу. З використанням приладу "DiaInspect OSM" виконали

якісні дослідження внутрікристалічних включень в зразках алмазу. Функціональні можливості приладу з просвічувальної оптичної мікроскопії дозволили візуально проаналізувати включення. Фотографії зерен алмазів партій 1 і 3 показані на рис.1.1 і 1.2.

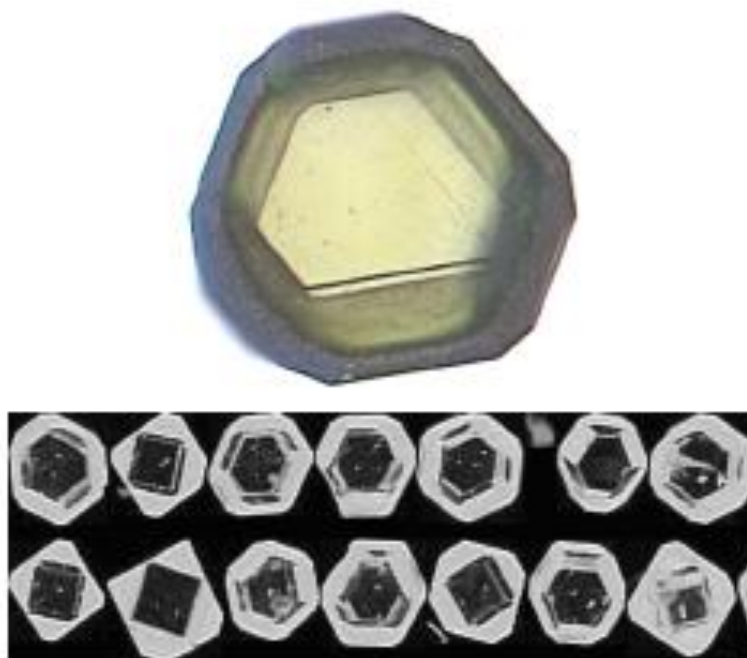


Рисунок 1.1 – загальний вигляд алмазних зерен з мінімальним вмістом включень

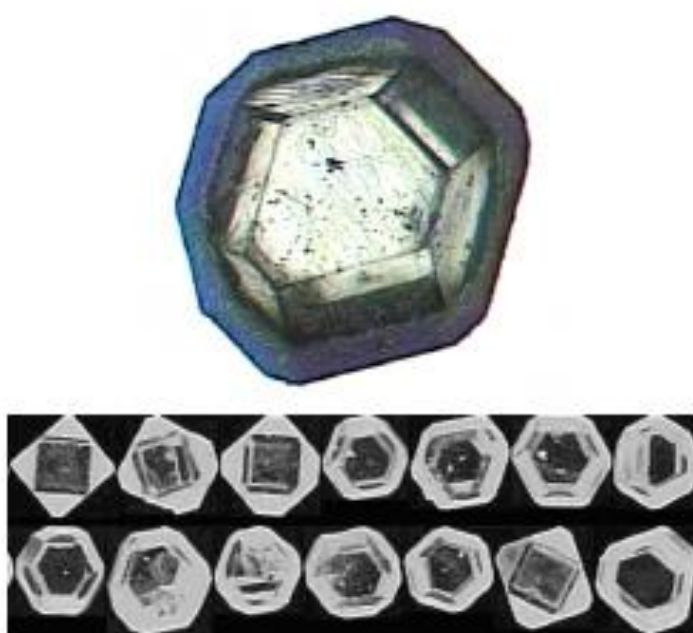


Рисунок 1. 2 – загальний вигляд кристалів з включеннями

В кристалів алмазу партії 1 (рис. 1.1) гладка поверхня граней, не спостерігається видимих дефектів і домішок і вони прозоріші кристалів з партії 3 з розподіленими за обсягом домішками. Зразки синтетичних алмазів різної однорідності по міцності з різним вмістом домішок і включень використовували при виготовленні дослідних бурових коронок. Порівняльні випробування на зносостійкість провели за допомогою буріння коростишівського граніту в лабораторних умовах імпрегнованим коронками діаметром 59 мм при частоті обертання 630 хв^{-1} і навантаженні 1000 даН.

Результати показали, що зі збільшенням вмісту включень інтенсивність зношування коронок зростає.

Вивченням зношування в процесі буріння встановлено, що при навантаженнях, що не перевищують критичні значення, більшість кристалів алмазних зерен порошку 1 зберігають свою форму і цілісність, що відповідає ефективному руйнуванню гірської породи. Для алмазних зерен порошку 2 є характерним мікро і макрозколювання локальної ділянки по мікротріщинах, які виникають в процесі виготовлення бурової коронки. Для алмазного порошку 3 зі значним вмістом домішок, характерне макрозколювання їхніх вершин і локальних ділянок які безпосередньо контактують з гірською породою.

Чим більше алмази виступають з матриці в результаті її абразивного зносу і глибше занурюються в гірську породу, тим більше збільшується навантаження на поодинокі зерна. При цьому напруження на окремій частині алмазів можуть значно перевищувати критичні. В результаті мікротріщини на локальних ділянках поверхні починають розвиватися, що в наслідку є причиною сколювання для міцніших алмазів частини їх зерен або для менш міцних алмазів - їх повного руйнування.

Вплив однорідності розподілу по міцності зерен алмазного порошку, на ефективність роботи створеного з нього інструменту досліджували в роботі [38]. Проводили дослідження зносостійкості бурового інструменту при бурінні коростишевського граніту в лабораторних умовах, в яких вставки для бурової коронки створюють на основі алмазного порошку, який розділяють на фракції

за вмістом включень. Результати показали, що інтенсивність зношування інструменту при використанні більш однорідного по міцності алмазного порошку зменшується.

На думку авторів, висока однорідність по міцності сприяє більш рівномірному розподілу навантаження на зерна алмазу і тим самим зменшує інтенсивність руйнування.

1.4. Дія високої температури на міцність алмазу

Нагрівання алмазу до високої температури викликає підвищення рухливості молекул, тобто зростають дифузійні і пластичні властивості, що необхідно для отримання якісних зв'язків між окремими зернами при створенні надтвердих композиційних матеріалів на основі алмазу з високими фізико-механічними характеристиками.

Дослідженню впливу умов нагрівання (температури, тривалості, середовища) на зміну міцності алмазів були присвячені роботи багатьох авторів.

При нагріванні кристалів алмазу на повітрі до температури 600 – 750 °C починається інтенсивне окиснення, що при тривалому часі витримки може призвести до суттєвої втрати розмірів, а відповідно і зменшення руйнівного навантаження [39]. До такого ж ефекту призводить нагрівання алмазу в середовищі металів, які здатні інтенсивно розчиняти алмаз [40].

Випробування кристалів природного алмазу після нагрівання при температурі 800 – 1200 °C в середовищах, що запобігають окисненню поверхні (водень, аргон, азот, високий вакуум), показали [41, 42], що спостерігається підвищення міцності до 7 – 27 %.

Для кристалів синтетичного алмазу, навпаки, відмічено різке зниження міцності після витримки при температурі вищій 800 – 950 °C [43, 44, 45, 46]. Причиною цього є наявність в синтезованих кристалах алмазу включень сплаву – розчинника. При нагріванні в вакуумі вище 800 °C в алмазах різних марок

(АСО, АСР, АСВ, САМ) [47, 48] спостерігається значне зниження вмісту металевих включень. Причиною цього є виникнення на поверхні кристалів мілких крапель сплаву – розчинника і послідує їх випаровування [47]. Утворення крапель рідкої фази суперечить даним про температуру плавлення системи Ni – Mn – C, яка становить 1000 °С і вище [49]. Тому припускається [47], що поява на поверхні кристалів крапель сплаву – розчинника при температурі 750 – 800 °С зумовлено «виплавленням» дрібних включень, які розміщені в тріщинах, порах та у вигляді дрібнокристалічних прошарків розміром не більше 200 Å, оскільки відомо [50], що температура плавлення металу в нанометровому діапазоні може бути на 200 – 300 градусів нижчою, ніж температура плавлення зразків металу масивних розмірів. В [51] також виявлено, що в чорних непрозорих кристалах з високою концентрацією включень виникнення тріщин та «виплавлення» крапель металу спостерігається після нагрівання до температури 800 °С. На рентгенограмах таких кристалів з'являються рефлекси, які відповідають графіту і вказують на початок графітизації. В прозорих кристалах алмазу з невеликим вмістом включень такі зміни спостерігались лише після відпалу при 1000 °С. Відзначено, що зовнішній вигляд кристалів після нагрівання до 800 – 900 °С майже не змінюється, за винятком алмазів з яскраво вираженими дефектами, міцність яких при цьому знижується на 50-60%. В роботі [44], навпаки, показано, що при відпалу до 800°С зниження міцності алмазів марки АСС спостерігається тільки у випадку активного середовища (повітря, суміш СО-СО₂). Інтенсивне ж зниження міцності кристалів починається при температурі відпалу 900 [45] – 950 °С [43]. При цьому вже після нагрівання до 1000 °С [52, 53] на поверхні і в середині зерен спостерігаються тріщини, розміри та кількість яких збільшуються зі зростанням температури. При 1100 °С та 1200°С спостерігається виплавлення включень на поверхню і утворення навколо них раковин в результаті інтенсивного розчинення алмазу в рідкому металі та перекристалізації його в графіт. В результаті нагрівання до 1100 °С значення руйнівного навантаження синтезованих алмазів зменшується в 2-5 рази [45, 46],

причому ступінь його зменшення сильно залежить від розмірів кристалу [46]. Виявлено також [43, 44], що міцність кристалів алмазу після нагрівання при 1000 °С значно залежить від тривалості нагрівання, а при 1300 – 1400 °С вона практично не змінюється вже після перших двох – трьох хвилин нагрівання.

У роботі [35] досліджено вплив дії високої температури на міцність алмазів високоміцних марок, та структуру поверхні. Для цього алмазний порошок 400/315 марки АС200 розділили на три партії. В кожній партії визначали міцність шліфпорошків до (P) і після (P_{TO}) термічної обробки при температурі 1100 °С, коефіцієнт термостабільності (K_{TC}), питому магнітну сприйнятливість (c), вміст домішок і включень в кристалах алмазу (β).

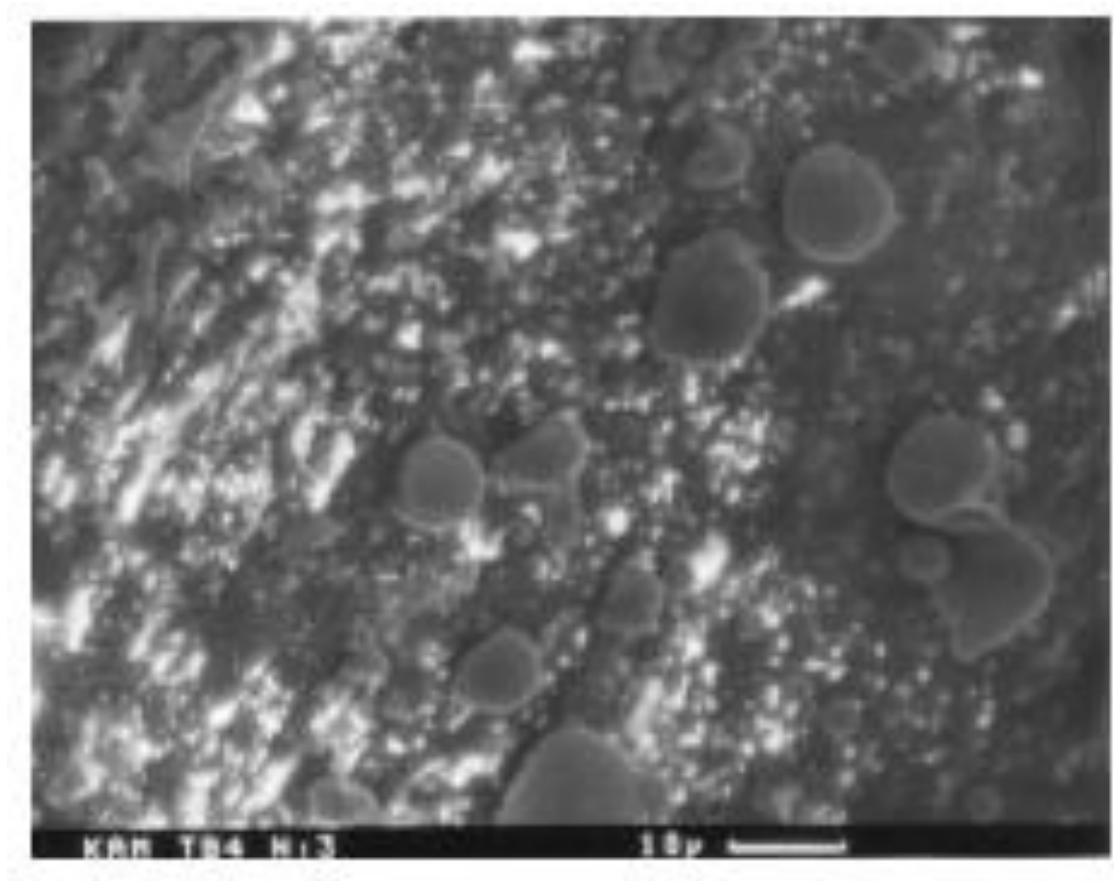


Рисунок 1.3 – загальний вигляд алмазу з присутніми краплями матеріалу включень

Велика кількість алмазних кристалів після нагрівання до температури виготовлення алмазного інструменту (1000-1150 °С) мають поверхневі тріщинами. Ці тріщини в алмазах виникають в результаті внутрішніх

температурних напружень, обумовлених великою різницею КТР алмазу і включень металу-розчинника про що свідчать краплі металу-розчинника (рис. 1.3) на поверхні деяких алмазів навколо тріщин.

З підвищенням вмісту включень коефіцієнт термостабільності всіх зразків знижується.

Таким чином вважається, що основною причиною зниження міцності кристалів синтезованого алмазу при високотемпературному відпалу в інертних середовищах є розтріскування внаслідок різкого зростання внутрішніх напружень навколо включень сплаву розчинника при його плавленні [54], за рахунок різниці коефіцієнтів температурного розширення алмазу і матеріалу включень [44, 55] та графітизації алмазу навколо включення [56] внаслідок взаємодії алмазу та матеріалу включення.

У промисловості при обробці виробів з твердого сплаву, кераміки, скла та інших крихких матеріалів широко застосовуються порошки синтетичного алмазу низькоміцних марок АС4 і АС6. Синтез порошків алмазу низькоміцних марок, як правило, короткочасний і відбувається при великій швидкості росту. У процесі росту кристал алмазу захоплює велику кількість включень, які сильно впливають на експлуатаційні властивості порошків

Однією з ключових задач, яка стоїть перед дослідниками процесу синтезу алмазу в тій чи іншій системі є розробка способу отримання алмазів з певними властивостями. Як показано вище, одним з недоліків алмазів, отриманих з використанням в якості розчинників перехідних металів, є їхня недостатньо високі міцність і термостабільність, що зумовлено наявністю металевих включень в алмазах, захоплених в процесі росту.

Термостабільність кристалів алмазу перш за все залежить від вмісту включень. Змінюючи в широких межах пересичення розплав вуглецем, тобто швидкість росту, отримують алмази різних марок від АС2 до АС 32 з широким діапазоном фізико-механічних і експлуатаційних властивостей. Зі зменшенням швидкості росту кількість включень зменшується, відповідно зростають міцність і термостабільність. Підвищити $K_{ТС}$ алмазних порошків з великим

вмістом включень можливо шляхом синтезу алмазу в системі, елементи якої не взаємодіють з алмазом за високої температури без тиску та створюють менші внутрішні напруження розтягу. Це вказує про актуальність вивчення систем, компоненти яких не взаємодіють з вуглецем без тиску, та не викликають внутрішніх напружень. До систем, які не взаємодіють з вуглецем без тиску, відноситься система Mg-Zn. Проте велика різниця модулів терморозширення і об'ємного стиску може викликати значні внутрішні напруження. Тому ідея даної роботи полягає у тому, щоб в систему розчинника Mg-Zn ввести бор з метою зниження внутрішніх напружень в кристалах алмазу.

1.5. Фази високого тиску в системах Mg-C, Zn-C і Zn-Mg-C

При дослідженнях закономірностей утворення алмазів в системах Mg-C, Zn-C і Zn-Mg-C необхідно знати фазові діаграми їх стану при високому тиску і високих температурах [57–59]. Діаграма стану системи Mg-C при 7,7 ГПа, представлена на рис. 1.4. Первинні кристали алмазу утворюються безпосередньо з рідини у вузькому інтервалі концентрацій вуглецю. При кристалізації розчинів із вмістом вуглецю більше 60 % (ат.) алмаз знаходиться в рівновазі з карбідом MgC_2 і його виникнення пов'язано з перитектичним перетворенням $P + A \leftrightarrow \text{MgC}_2$. Унаслідок перитектичного типу діаграми стану системи Mg-C характерною особливістю процесу синтезу є залежність утворення алмазу від умов твердіння.

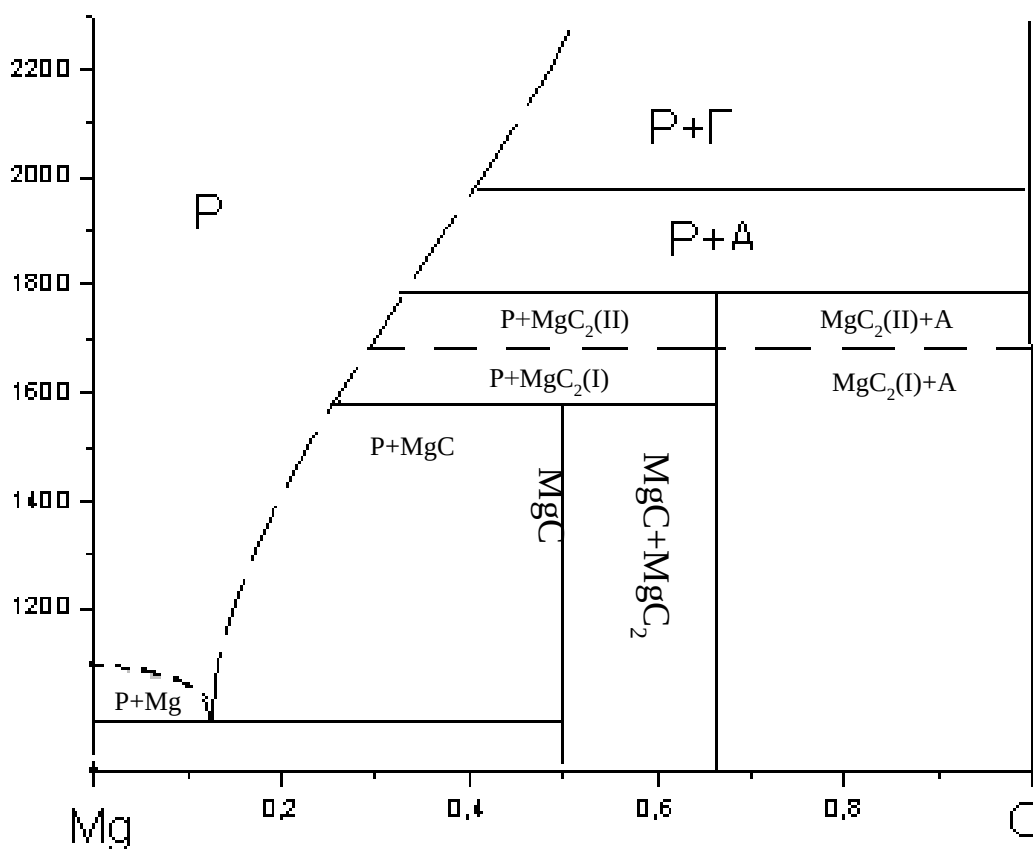


Рисунок 1.4 – Експериментальна діаграма для системи Mg-C при тиску 7,7 ГПа [58]

Цинк відноситься до металів, що не розчиняють вуглець і не створюють з ним з'єднань при атмосферному тиску. Але карбід цинку ZnC [60] вдалося отримати в умовах високого тиску. Вихідним матеріалом для цього був цинк чистотою 99,999 % та спектрально чистий графіт. За даними металографічного, рентгеноспектрального і рентгеноструктурного аналізів були встановлені лінії фазових рівноваг в системі Zn-C при $P=7,7$ ГПа і побудована діаграма плавлення (рис. 1.5) [61]. Первинні кристали алмазу утворюються безпосередньо з рідини в інтервалі концентрацій 25-35 % (ат.) вуглецю. При кристалізації розплавів із вмістом вуглецю більше 66 % (ат.) алмаз знаходиться в рівновазі з карбідом ZnC_2 і, внаслідок перитектичного характеру рівноваги P

+ A $\leftrightarrow$ ZnC_2 , його утворення залежить від умов твердіння розплаву. Кристалізується алмаз у формі октаедра.

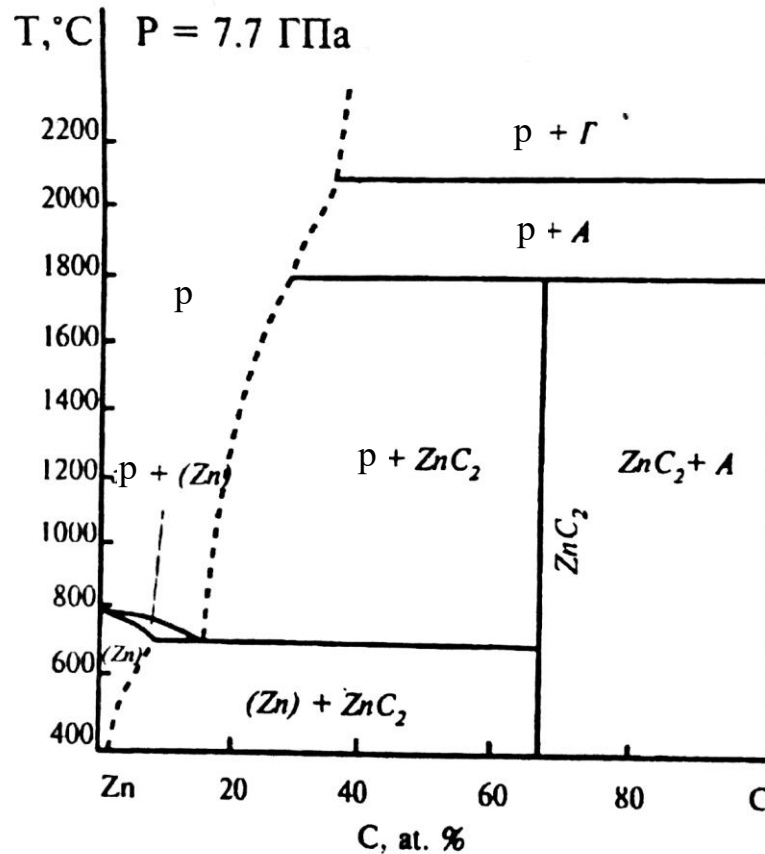


Рисунок 1.5 – експериментальна діаграма стану системи Zn-C [61]

Експериментально побудована діаграма плавкості системи Mg-Zn-C при $p=7,7$ ГПа представлена на рис. 1.6. [62].

Діаграма стану системи Zn-Mg-C при тиску 7,7 ГПа, відноситься до діаграм евтектичного типу і найбільш легкоплавкі сплави цієї системи розташовані поблизу евтектичної точки E . З погляду мінімальної температури синтезу алмазу необхідно використовувати переважно сплав евтектичного складу. Область стабільності алмазу при тиску 7,7 ГПа в потрійній системі за температурою ширше, ніж в подвійній системі Zn-C. Нижня температурна межа цієї області лежить значно нижче, ніж для подвійної системи Zn-C, при температурі, рівній 1350 °C, тоді як її верхня межа, яка визначається в основному p,T -діаграмою вуглецю, для цих двох систем приблизно однакова і

відповідає 2100 °С при 7,7 ГПа. На ізобарному перетині діаграми стану системи Zn-Mg-C при тиску 7,7 ГПа показані області, де спостерігалось утворення алмазів (на рис. 1.6 позначені знаком «+»).

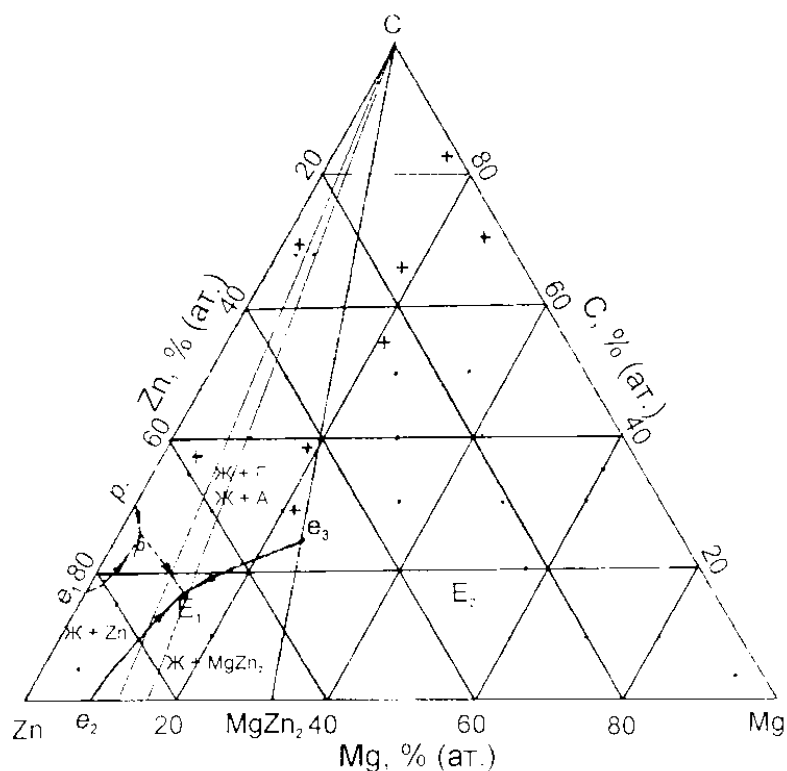


Рисунок 1.6 – проекція на концентраційний трикутник поверхні ліквідуса [62]

1.6. Відомості про системи В-С та Mg-B-C під дією високих тисків

Відповідно до діаграми стану системи В-С [63], в даній системі можливе утворення карбіду бору B_4C та сполуки $B_{13}C_2$. Діаграма стану має евтектику при температурі за різними даними 2150 °С, або 2250 °С при співвідношенні 67% ат. бору та 33 % ат. вуглецю.

В цій системі в умовах термодинамічної стабільності отримують сильно легований бором алмаз [64 – 66]. Рівень вмісту бору в кристалах алмазу залежить від параметрів температури і тиску, при яких отримують алмаз. Алмаз, який отримують при параметрах 8-9 ГПа і температурі 2400-2500 К [64] має вміст бору 4,7% ат., що вище ніж вміст бору в алмазі, отриманому при

тиску 20 ГПа та температурі 2700 К [66], вміст якого становить 2,6 % ат. В роботі [65] автори такі результати пов'язують зі швидкістю кристалізації алмазної фази: при високих швидкостях росту вбудовується менша кількість атомів бору в кристалічну ґратку алмазу. В якості каталізатора використовували карбід B_4C , джерелом вуглецю використовувався графіт.

Потрійна система Mg-B-C використовувалась для отримання електропровідного алмазу [67]. Дослідження проводили в межах концентрацій: магній (5 – 53) % по масі, бор (0,2 – 5) по масі, вуглець (решта). Про фазові перетворення в цій системі повідомляється, що при тиску 7,7 ГПа при вмісті магнію > 53% по відношенню до маси вуглецю відбувається утворення карбіду магнію. Крім цих відомостей відсутні дані про фазовий склад системи після дії високих тиску та температури. Дана система дозволяє отримувати сильнолеговані бором алмази з металевим типом провідності з питомим електроопором від 10^{-1} до 10^{-2} Ом·см.

1.7. Вплив бору на властивості алмазу

Кристали алмазу являються ізоляторами (не проводять електричний струм). Провідність кристалів алмазу, які мають домішки та дефекти структури, може змінюватись в широких межах. Для бездомішкових кристалів алмазу з теоретичних розрахунків питомий електроопір може становити 10^{70} Ом·см [1]. в кристалах алмазу зі значним вмістом домішок можна отримати металевий тип провідності і навіть надпровідність. Домішки створюють в забороненій цілий спектр локальних енергетичних рівнів, наявність яких суттєво впливає на електропровідність алмазу. Домішковий атом бору створює акцепторний рівень з енергією 0,37 eV, що є найменшим серед інших атомів, крім того через близькі атомні розміри він відносно легко вбудовується до ґратки алмазу. Тому на сьогодні алмази, леговані бором, викликають великий науковий і практичний інтерес.

Отримання кристалів алмазу, легованих бором, шляхом кристалізації в умовах високого тиску має ряд особливостей. Присутність бору в складі шихти

дозволяє підвищити швидкість зародкоутворення кристалів алмазу. При вирощуванні монокристалів алмазу різні площини (сектори) по різному захоплюють атоми бору. Бор вбудовується переважно в площині $\{111\}$, в площині ж $\{100\}$ його практично немає. Внаслідок цього значення електропровідності кристалів в напрямку $[111]$ набагато більше ніж в напрямку $[100]$ [68]. Також, при входженні бору в ґратку алмазу в процесі кристалізації, розширюється p,T область росту грані $\{111\}$ і зменшується область росту $\{100\}$ [69-71]. Такі результати узгоджуються з експериментальними роботами з отримання легованих бором алмазних плівок методом газофазового осадження. Там також спостерігається перевага площини $\{111\}$ на поверхні при збільшенні добавки бору [72, 73].

Наявність бору в сплаві-розчиннику змінює розчинність вуглецю та дифузійні характеристики, що впливає на швидкість росту кристалу алмазу та його якість.

В роботі [74] проводили моделювання енергетичної структури ґратки алмазу з перших принципів для різних варіантів включень атомів бору і азоту. Показано що найбільш вигідним, з енергетичної точки зору, дефектом є атом бору, оточений чотирма атомами азоту. З цього слідує висновок, що бор підвищує розчинність азоту в алмазі.

Морфологія поверхні кристалів алмазу зазнає змін при наявності бору в шихті в процесі кристалізації [69]. Дослідження морфології поверхні грані $\{111\}$ кристалу алмазу вирощеного без добавки бору показало, що на поверхні присутні невеликі ямки (рис. 1.7, А і D).

На відміну від цього, поверхня легованого бором алмазу з вмістом бору в шихті 0,1 % мас. має борозни, та чітко спостерігаються ямки у формі пірамід, в яких внутрішні грані утворюються площинами $\{100\}$ (рис. 1.7 В і Е). При збільшенні вмісту бору до 0,25 % мас. в шихті борозни зникають і всю поверхню площини $\{111\}$ займають трикутні ямки (рис. 1.7 С і F). В умовах вирощування високоякісних кристалів алмазу зі збільшенням вмісту бору колір кристалів стає темнішим, а кристали більш дефектними. Всі кристали алмазу

мають більш високу недосконалість при введенні бору в кількості 0,5 % мас (рис. 1.8).

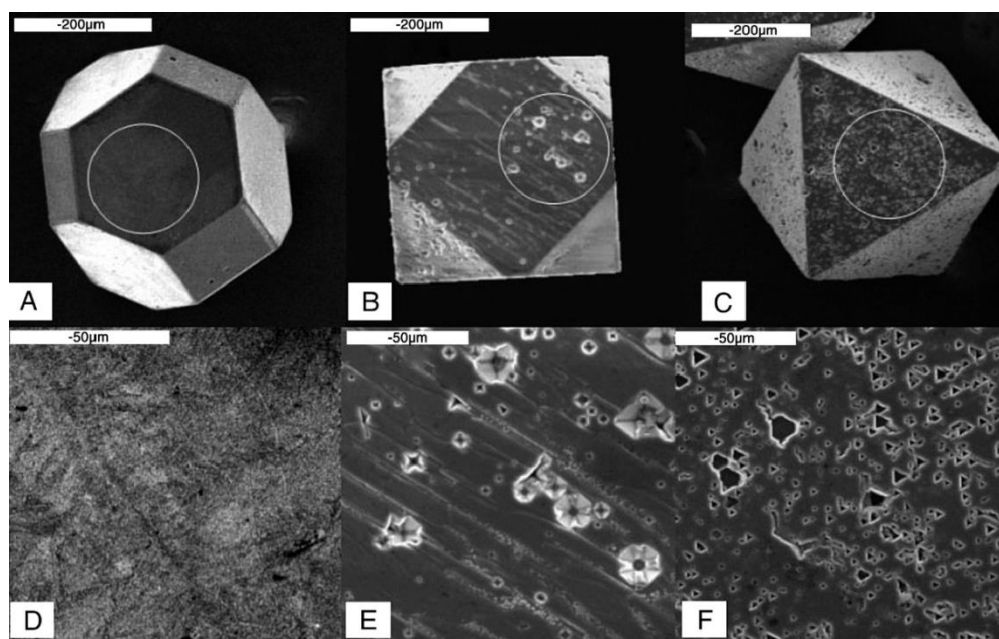


Рисунок 1.7 Зображення СЕМ-алмазу (А, В і С є алмази, синтезовані з 0 мас.%, 0,1 мас.% і 0,25 мас.% добавки бору, відповідно, і D, Е і F є збільшення зображень А, В і С, відповідно,) [69]

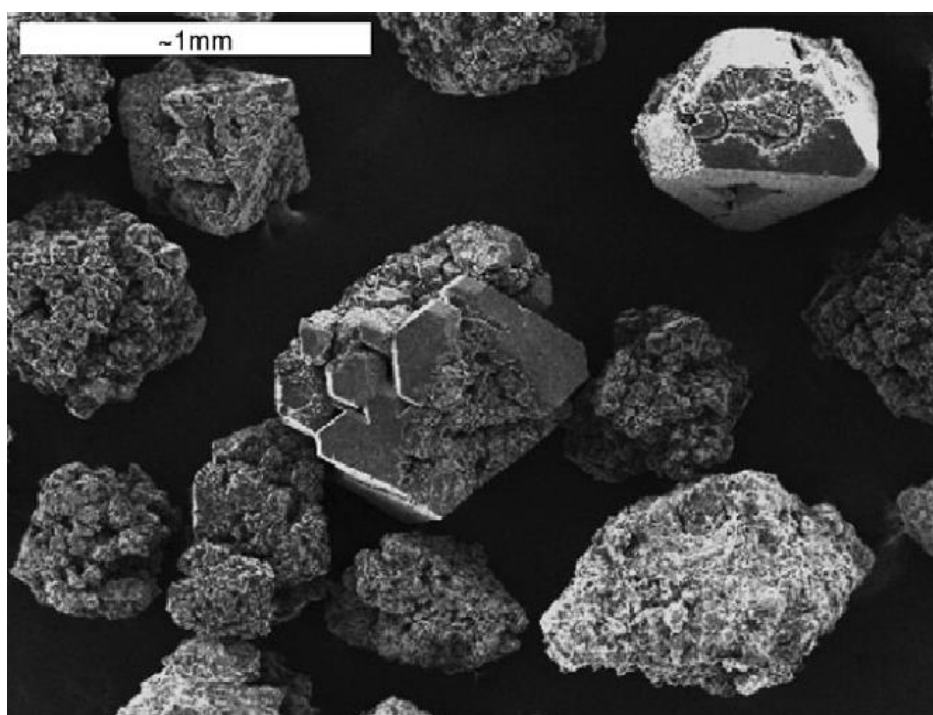


Рисунок 1.8 – Недосконалі кристали алмазу, синтезовані з добавкою бору – 0,5 мас % [69]

Такі результати підтверджуються результатами роботи [71], в якій описується втрата досконалості кристалів алмазу, отриманих кристалізацією в системі розчинника, що містить бор.

В роботі [68] вивчали вплив бору на термостабільність, міцність, та здатність до окиснення легованих бором кристалів алмазу. Показано, що алмази, леговані бором, в атмосфері аргону мають в 22 рази меншу швидкість втрати маси ніж нелеговані кристали алмазу при температурах до 1100 °C. В атмосфері кисню окиснення легованого бором алмазу починається при температурі на 168 °C вище ніж звичайного, тобто зберігають свою стійкість до окиснення до 1000 °C і при цьому немає різкого піку на кривій окиснення.

Міцність при статичному навантаженні алмазів, легованих бором, вища більш ніж на 25%, а тріщиностійкість більш ніж на 10 % від міцності та тріщиностійкості звичайних алмазних кристалів в діапазоні температур від 20 до 1100 °C.

В роботі [75] вказується, що зі зростанням концентрації бору в кристалі алмазу зменшується концентрація азоту.

Досліджено вплив бору на міцність алмазу до і після нагрівання до високої температури [76, 77]. Досліджувались алмазні порошки, отримані в системі Ni-Mn-B-C з вмістом бору від 0 до 2 %. В якості джерела бору використовували порошок аморфного бору. Результати показали, що порошки кристалів алмазу легованих бором з вмістом 0,02 – 0,05 %, мають більшу міцність, ніж порошки контрольної партії, синтезовані без бору. При підвищенні вмісту бору більше 0,5 % міцність стає меншою від міцності контрольної партії. Причиною цього є структурна недосконалість поверхні кристалу, яка чітко проявляється в кристалах, синтезованих з добавкою бору в склад розчинника в кількості 0,5 % і більше. Алмазні порошки, леговані бором, показують меншу втрату показника міцності після термообробки.

1.8. Аналіз літературного огляду і обґрунтування задач дослідження системи синтезу алмазу Mg-Zn-B-C

З огляду літератури слідує, що для створення композиційних матеріалів на основі алмазу, необхідно зберегти властивості алмазних порошків, які знижуються в процесі створення цих матеріалів, а також більш доцільним є використання порошків, однорідних за міцністю.

Процес утворення алмазу здійснюється в умовах термодинамічної стабільності алмазу в присутності сплаву-розчинника. Металеве середовище є одночасно як розчинником, що забезпечує утворення розчину вуглецю в розплавленому металі, так і каталізатором переходу графіт – алмаз, що знижує поверхневу енергію твердих фаз на границі з металом і зменшує роботу утворення критичного зародку. В процесі кристалізації алмазу таким способом в кристали алмазу вбудовуються домішкові атоми елементів, присутніх в складі розчинника, та його мікрровключення. Це спричиняє розкид значень міцності різних кристалів алмазу в порошку.

Міцність алмазів зменшується зі збільшенням вмісту включень сторонньої фази. Включення в кристалах алмазу можуть перебувати в різному вигляді та різній кількості, внаслідок чого зерна алмазного порошку сильно відрізняються значенням міцності. Тому оцінка міцності синтезованих алмазних порошків є важливою характеристикою при створенні надтвердих композиційних матеріалів на їхній основі. Найбільш широке застосування в наукових дослідженнях і промислових випробуваннях має метод визначення показника міцності шляхом випробування 50 окремих алмазних кристалів на руйнування при статичному стисканні. Та на практиці використовують лише значення показника міцності, не приймаючи до уваги інформацію про діапазон значень руйнуючого навантаження випробуванитх зерен, та їх однорідність. Як показують останні дослідження, ці характеристики є важливими. Досить зручно аналізувати інформацію про розподіл кристалів алмазного порошку за

міцністю, розглядаючи відповідну функцію, яка описує ці результати. Для цього необхідно знати лише вигляд функції та її параметри.

На сьогодні промисловий синтез алмазних порошків здійснюють в системах «розчинник вуглецю – вуглець», де в якості розчинника вуглецю переважно використовують метали і сплави на основі елементів групи заліза. При нагріванні до температури створення композиційних матеріалів відбувається втрата міцності, пов'язана з хімічною взаємодією та терморозширенням включень сторонньої фази. Тому термостабільність алмазу, отриманого в таких системах, невисока.

Враховуючи те, що створення надтвердих матеріалів на основі алмазу відбувається при високих температурах, для запобігання втрати міцності зерен алмазного порошку необхідно виключити взаємодію включення – алмаз та зменшити рівень внутрішніх напружень. Оскільки матеріалом включень є компоненти системи синтезу алмазу, то обравши компоненти розчинника, які не взаємодіють з вуглецем без тиску і є ближчими до алмазу за термопружними характеристиками, можна підвищити термостабільність алмазу.

В складі системи синтезу алмазу Mg-Zn-C відсутні метали групи заліза. Метали цієї системи не взаємодіють з вуглецем без тиску, тому один з чинників негативної дії високої температури на синтезований алмаз виключається. Особливістю цієї системи є те, що при відносно низькій температурі плавлення її компонент (T (плавлення Zn) = 420 °C, T (плавлення Mg) = 650 °C) та сплавів цієї системи ~ 400, синтез алмазу відбувається при значно вищих температурах (близько 1800 °C). Така висока температура отримання алмазу пов'язана з утворенням карбідів магнію та цинку, стабільних лише при високому тиску до вказаної температури. Отже використання такої системи є перспективним для отримання алмазів з підвищеною термостабільністю. А для того, щоб знизити рівень внутрішніх напружень, які виникають в алмазних зернах при нагріванні, пропонується ввести добавку бору, який має пружні модулі, ближчі до алмазу.

Добавка бору впливає як на процес синтезу алмазу так і на його властивості. Окрім того, що бор надає алмазу електропровідність, він змінює

морфологію і габітус поверхні алмазу. При цьому стійкість алмазу до окиснення підвищується, а міцність алмазу може змінюватись різним чином, скоріше всього це залежить від умов отримання алмазу.

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЇ РОБОТИ

2.1 Методика проведення експериментів в умовах високих тисків та температур

Експерименти в апараті високого тиску проводили наступним чином. Попередньо скомпактовану шихту розміщували в центральній частині комірки. У апараті створювали необхідний тиск і далі при постійному зусиллі пресу поступово підвищували температуру до заданої. Після ізотермічної витримки відключенням струму нагрівання проводили гартування, після чого знімали тиск.

Зразки піддавалися термобаричному впливу в інтервалі тисків 7,7 ГПа і температур 1700–1900 °С протягом 1 хвилини. Виключенням електричного струму під тиском зразки гартували для подальшого вивчення зміни фазових співвідношень при високих тисках. Зразок під тиском нагрівався до необхідної температури, а потім охолоджувався при виключеному живленні за рахунок тепловідводу твердосплавними елементами камери високого тиску.

Для отримання зразків, яке відбувається при високій температурі та тиску, дуже важливими є умови їх приготування. Для цього апарати високого тиску повинні створювати високі тиски до 8 ГПа, забезпечувати низькі градієнти по тиску, легкість в обслуговуванні, що дозволяє робити велику кількість експериментів, температурний інтервал роботи до 2000 °С та також невеликі температурні градієнти.

Синтез алмазу було виконано в твердосплавних АВТ типу "тороїд" діаметром 20 мм.

2.2 Принцип роботи апарату високого тиску типу "тороїд"

В Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України для

створення високих тисків і температур здебільшого застосовують апарати високого тиску (АВТ), що одержали узагальнену назву «ковадла із заглибленнями». Вони поєднують в собі простоту конструкції плоских ковадл Бріджмена із значним робочим об'ємом, в якому створюється високий тиск. Проста конструкція АВТ такого типу – це ті ж ковадла Бріджмена, в середній частині яких (на торцях) виконані чашоподібні заглиблення.

Для створення робочого тиску в АВТ порядку 8–10 ГПа і вище в ковадлах окрім центральних поглиблень і замків виконуються одне або два кільцеві заглиблення в тілі матриці, що формою нагадують тор (рис. 2.1.). Такі АВТ одержали узагальнену назву «тороїд» [78].

АВТ типу тороїд (рис. 2.1) складається із співвісних розташованих верхньої і нижньої твердосплавних матриць 6 із заглибленнями, скріплених блоками сталевих кілець, що створюють комірку високого тиску. Між центральними частинами матриць знаходиться робочий об'єм 5, в якому розміщують досліджувані зразки. Робочий об'єм оточений твердим середовищем, утвореним матеріалом контейнера 1, який передає на зразок тиск, створюваний в ньому при зближенні матриць. У матрицях на поверхнях, звернених одна до одної, виконані розташовані концентрично центральним ділянкам, заповненим твердим середовищем, і поза цими ділянками кільцеподібні канавки для розміщення в них також твердого середовища. Ці канавки при зближенні матриць утворюють між собою порожнину, заповнювану твердим середовищем.

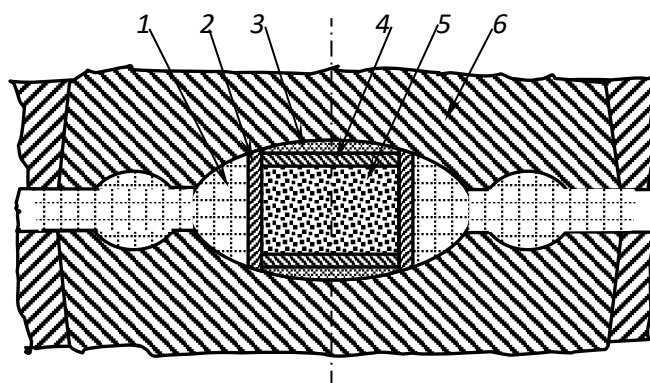


Рисунок 2.1 - Схема спорядження АВД типу «тороїд»

При зближенні матриць під впливом зусилля преса виникає тиск p_1 в твердому середовищі, що знаходиться між центральними ділянками матриць, і тиск p_2 в твердому середовищі, замкненому в порожнині, утвореній кільцеподібними канавками. Тиск p_2 протидіє витіканню твердого середовища, що знаходиться під впливом тиску p_1 . Це дозволяє збільшити величину ходу зближення матриць, що, у свою чергу, сприяє досягненню максимального тиску в твердому середовищі, що знаходиться між центральними ділянками матриць.

Електрична напруга, що викликає протікання струму нагрівання, подається на нагрівач 2 через матриці, опорні плити і пуансони преса, для чого один з пуансонів електрично ізолюваний від решти частин апаратури і преса. Робочий об'єм створюється графітовим нагрівачем у вигляді трубки, яка зверху і знизу закривається спочатку диском графіту 4, а потім – пірофіліту 3.

Величина тиску усередині контейнера, що виготовляється, як правило, з літографського каменю, сильно залежить від пружних і пластичних властивостей матеріалів деталей, розміщених усередині контейнера, від схеми їх розташування і їх об'єму. Тому для визначення тиску в робочому об'ємі у кожному конкретному випадку потрібне спеціальне дослідження (експериментальне або теоретичне).

При нагріванні навантаженого АВТ до високих температур величина тиску в робочому об'ємі змінюється. Тиск в АВТ при підвищенні температури збільшується за рахунок термічного розширення реакційного складу і зменшується за рахунок фазових перетворень в середовищі, що передає тиск, виходу газів з порожнини високого тиску і перетворення графіт–алмаз при синтезі алмазу. Приріст тиску в цьому випадку залежить від величини початкового тиску і, наприклад, при тиску 4,56 ГПа і нагріванні до 1250 °С складав 39 % початкового [79]. Із збільшенням початкового тиску приріст тиску за рахунок термічного розширення зменшується. Приріст тиску, розрахований шляхом рішення задачі термопружності, складає від 2,2 в центрі до 1,9 ГПа на межі суміш – нагрівач при початковому тиску порядку 4,0 ГПа і температурі 1500 °С [79].

2.3. Матеріал контейнера високого тиску

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. Розміри ДУ і механічні властивості його матеріалу визначають ефективність АВТ по тиску і надійність утримання тиску в реакційному об'ємі (за винятком мимовільної розгерметизації - «вибуху») [80]. У зв'язку з цим, поведінка і властивості матеріалів, використовуваних для ДУ, є визначальними при виборі матеріалів контейнера АВТ.

При проектуванні контейнера АВТ основним є вибір його матеріалу і розмірів, що дозволяє вирішити задачу генерування та надійного утримання тиску в реакційному обсязі. Можна застосувати два методи визначення зазначеної залежності: прямого експерименту та розрахунковий з використанням сучасних чисельних методів. Експериментальні методи дослідження пов'язані, як відомо, з великими затратами матеріалу і часу. Тому доцільно скористатись більш ефективним методом вибору матеріалів контейнерів.

Таким чином, виникає необхідність використання апарату теорії подібності з метою визначення методів моделювання стиснення контейнера АВТ з профільованими ковадлами, що представляє собою багатофакторний процес, дуже складний як для безпосереднього експериментального дослідження, так і для математичного моделювання за допомогою чисельних методів.

У роботі [81] на основі експериментальних даних показано існування наближеної подібності поведінки матеріалу при стисненні в АВТ з плоскими і профільованими ковадлами. Наближена подібність розуміється в тому сенсі, що

відсутня точна геометрична подібність. Визначальні критерії подібності являють собою безрозмірні комплекси, складені з дійсних величин, які характеризують досліджувану фізичну систему.

Проведений аналіз дає основи стверджувати, що з достатньою для практики точністю стиснення круглого диска плоскими ковадлами можна прийняти в якості наближеної моделі стиснення диска профільованими ковадлами. В роботі [82] були отримані критерії подібності (2.1) для випадку стиснення диску між плоскими ковадлами Бріджмена

$$\frac{E}{G}; \frac{h}{R}; \frac{F}{ER^2}; \frac{E}{\sigma_0}; \nu \quad (2.1)$$

де E , G – відповідно модуль Юнга и модуль зсуву, σ_0 – межа міцності матеріалу що стискається при нормальних уповах, ν – коефіцієнт Пуассона, h , R – відповідно товщина і радіус ущільнення. Їх можна використовувати при дослідженні на ковадлах Бріджмена матеріалів, призначених для створення контейнерів високого тиску (типу тороїд).

Найбільш надійно, тобто безпосередньо, вимірюваними величинами при стисненні АВТ обох типів є зусилля на АВТ і товщина деформованого ущільнення (профільовані ковадла) або товщина стисненого диска (ковадла Бріджмена). Ці величини можуть бути виміряні з високою точністю. Тому аналіз матеріалів проводили на основі діаграм стиснення, що відображають залежність h/R від зусилля.

2.4. Вибір матеріалу для контейнера апарату високого тиску за характеристиками деформування на ковадлах Бріджмена

Для створення і рівномірного утримання високого тиску в АВТ типу тороїд використовується комірка високого тиску (КВТ). КВТ отримують шляхом виточування із кернів блочного літографського каменю (ЛК). Через дефіцит таких кернів, для створення КВТ використовується композиційний матеріал на основі порошку ЛК зі зв'язкою. Як матеріал зв'язки, широко використовується бакелітовий лак. Основним недоліком бакелітового лаку є

його висока токсичність в результаті виділення фенолу і формальдегіду, матеріалів першого класу небезпеки [83]. Тому пошук нового матеріалу зв'язки для КВТ є актуальним.

З нашого погляду основними властивостями матеріалу для використання як зв'язки є його близькість за хімічним складом до ЛК, здатність до максимального заповнення пор в композиті та нетоксичність. Основна ідея даної роботи полягає в тому, щоб визначити композиційний матеріал, діаграма стиснення якого на плоских ковадлах Бріджмена найбільш близька до діаграми стиснення блочного ЛК. Для цього провели дослідження композиційних матеріалів, одержаних з порошку ЛК з різними зв'язками. Стиснення композиційних матеріалів у формі дисків проводили в плоских ковадлах Бріджмена [84]. Діаметр торців ковадл становить 22,7мм. Диски композитів готували шляхом холодного пресування суміші у прес-формі з внутрішнім діаметром 20 мм при зусиллі 60 кН. До складу композиту входили порошок літографського каменю та матеріал зв'язки у різних співвідношеннях (табл. 2.1).

Таблиця 2.1

Склад композиційних матеріалів

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

Висоту стисненого диска визначали безпосередньо під час навантаження. Для цього використовували датчик зміщення, за допомогою якого вимірювали переміщення плунжерів пресу при стисненні. 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 [83]. Найбільш характерні залежності наведено на рис. 2.2.

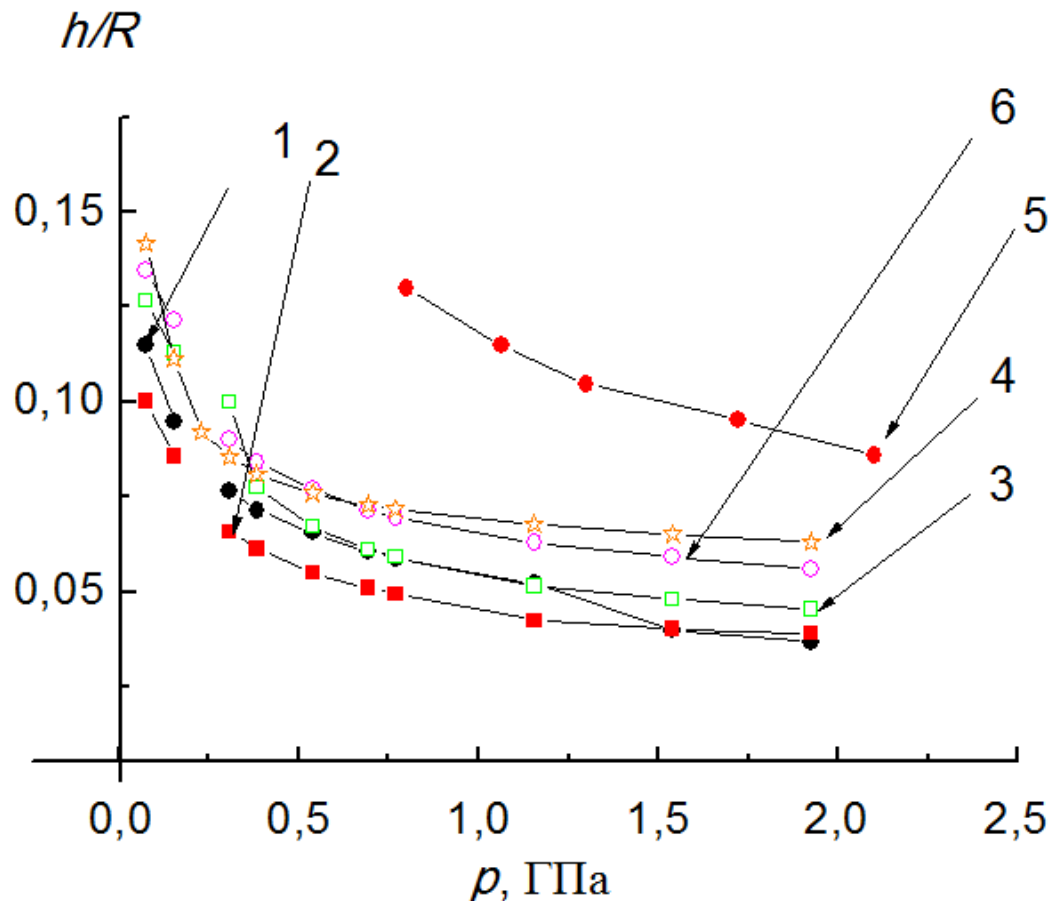


Рисунок 2.2 – Залежності відношення товщини до радіуса від тиску. Дані зі стиснення блочного ЛК взято з [85]. Нумерація кривих відповідає номеру матеріалу в табл. 2.1

З рисунка видно, що до кривої стиснення блочного літографського каменя найближчими є криві композиційних матеріалів на основі порошку ЛК з добавкою 20 % вапна та 10 % силікатного клею.

З метою заміни блочного літографського каменя (внаслідок його дефіцитності) як матеріалу контейнера комірки високого тиску досліджено

способом фіксації переходів в вісмуті в залежності від тиску в гідросистемі преса ефективність створення тиску в робочому об'ємі АВТ при використанні контейнерів та кілець комірки високого тиску, виготовлених з композитів на основі порошку літографського каменю (кальциту). Як матеріал зв'язки використовували вапно, «сатенгіпс», силікат натрію, вміст яких змінювали від 1 до 20 % (мас.). Встановлено, що реперні переходи в вісмуті (2,55 та 7,7 ГПа) відбуваються при найменшому зусиллі преса у випадку використання композиту з добавкою 10 % силікату натрію для виготовлення контейнера та композиту з добавкою 20 % вапна для виготовлення тороїдального кільця.

2.5. Експериментальні методи визначення тиску і температури в АВТ

При проведенні експериментів, пов'язаних із створенням високих температур в навантаженому АВТ, найдоступнішим і широко вживаним способом оцінки температури в робочому об'ємі є її визначення по потужності струму, що проходить через нагрівач, засноване на заздалегідь виміряній залежності між цими величинами для кожної конкретної схеми спорядження.

Прямий і зручний метод вимірювання температури усередині АВТ- метод з використанням термопар. Для цього в АВТ вводять два термоелектроди, робочий спай яких розміщується в заданому місці робочого об'єму. Слід зазначити, що на поведінку термопар в умовах синтезу НТМ впливає ряд чинників: тиск, пластична деформація електродів, дія хімічних домішок, електричне шунтування термоелектродів навколишнім середовищем і т.п. Найістотніше на покази термопар впливає високий тиск. Проте ця дія має строго певну величину для даного типу термопар і АВТ. Таким чином, при вимірюванні температури в АВТ необхідно дотримуватися наступних умов: забезпечення надійної електроізоляції термоелектродів і гарячого спаю від струмопровідних деталей АВТ і реакційної суміші; забезпечення цілісності термоелектродів в процесі створення високого тиску і в умовах високого тиску

і температури, при цьому повинна забезпечуватися їх мінімальна деформація; забезпечення захисту термоелектродів від хімічної і дифузійної дії середовища.

Проводити вимірювання температури за допомогою термопар в АВТ при виконанні висловлених вимог дозволяє методика, розроблена в ІНМ НАН України [86]. Для усунення обриву термоелектродів, які вводяться в область високого тиску (в результаті значних відносних переміщень матеріалу контейнера в процесі створення тиску) можна використовувати спеціально розроблений АВТ.

Для виконання вимог по ізоляції термоелектродів від шкідливої дії середовища ділянку термопари, що знаходиться в робочому об'ємі, поміщають в трубку з оксиду алюмінію. Крім того, ця трубка служить захистом від можливого шунтування термопари речовиною, що знаходиться в робочому об'ємі, або нагрівачем.

Найбільш зручний для вимірювання температури точений збірний контейнер з літографічного каменя, проте методика дозволяє використовувати і цільний контейнер з точеного або пресованого літографського каменю. Слід зазначити, що при навантаженні АВТ через деформацію контейнера, переміщення його матеріалу і виникнення градієнта механічних напружень, часто руйнується контакт термопари. До того ж робота з термопарою значно збільшує число підготовчих операцій. Тому в тих випадках, де не потрібна велика точність у визначенні температури, введення термопари в кожному досліді не обов'язкове, важливо тільки, щоб при проведенні калібрувальних дослідів і оцінці точності вимірювання враховували не тільки систематичні похибки, що вносяться термопарою, мілівольтметром і іншими вимірювальними приладами, але і випадкові похибки, викликані тим, що від досліді до досліді в певних межах можуть змінюватися розміри деталей апарату, умови навантаження, тепловідводу і т.д.

При вимірюванні температури вольфрам-ренієвою термопарою у області температур 300–1000 °С при надійності 0,98 ΔT коливається в межах від 25 до 55 °С, що складає приблизно 6 % значення температури $T_{\text{ср}}$. По порядку

величини це співпадає з даними по систематичних похибках хромель-алюмелевої термопари в цій області температур, і поправками на тиск 8,0 ГПа для цієї ж термопари. Проте, починаючи з 1100 °С, ΔT різко зростає, а при температурах вище 1250 °С термопара виходить з ладу, хоча в умовах нагрівання на повітрі вольфрам-ренієва термопара працювала аж до 3000 °С. Мабуть, це пояснюється тим, що застосований захист термопари від взаємодії з вуглецем при даній температурі в умовах високого тиску неефективний і внаслідок дифузії вуглецю через захисний шар термопара змінює свою ЕРС, а при вищих температурах відбувається руйнування контакту [78].

У області температур 1000-1700 °С в умовах високого тиску при дифузії вуглецю з нагрівача через захисний шар ефективно працює платино-родієва термопара. При нормальній роботі термопар $\Delta T/T$ не перевищує 8 %.

Слід зазначити, що, хоча по розміщенню елементів усередині реакційного об'єму схеми спорядження при вимірюванні температури хромель-алюмелевою і вольфрам-ренієвою термопарою відрізнялися, покази цих термопар в області від 300 до 1000 °С в межах ΔT співпадають [81]. Досліджена залежність температури в АВТ від потужності струму нагріву представлена на рис. 2.3. Як видно з рисунка, температура в дослідженій області в межах точності вимірювань прямо пропорційно залежить від потужності струму, що виділяється на нагрівачі.

Пряме вимірювання високого тиску навіть при кімнатній температурі пов'язане із значними труднощами, викликаними, перш за все, тим, що через значні переміщення середовища, що передає тиск, відбуваються дисипація енергії, викликана взаємним тертям елементів, що переміщаються. В результаті залежність тиску в робочому об'ємі АВТ від зусилля преса важко визначити розрахунковим шляхом.

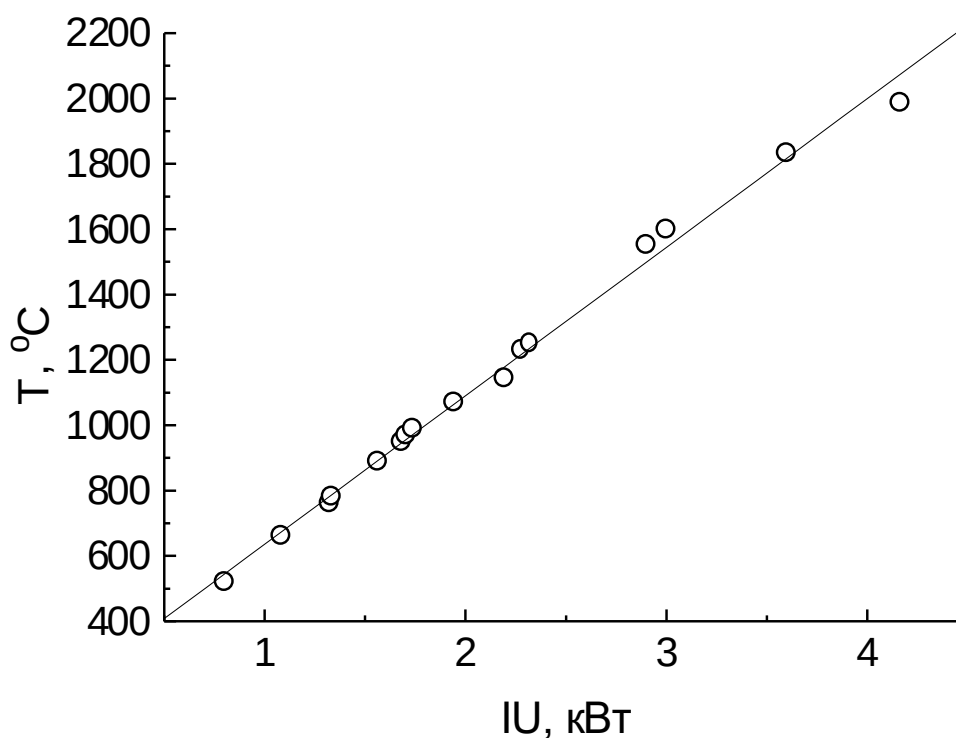


Рисунок. 2.3 - Залежність температури в центрі робочого об'єму від потужності струму нагрівання в стаціонарному режимі.

В більшості випадків тиск в АВТ вимірюють не безпосередньо, а непрямыми методами, які ґрунтуються на фіксації якого-небудь фізичного явища: різкої зміни об'єму, електроопору і т.п. [78]

Найбільш поширений спосіб калібрування АВТ, заснований на фіксації певних фазових переходів (реперних точок), які супроводжуються різкою зміною електричного опору деяких металів, а також халькогенідів.

На рис. 2.4 показано схему спорядження контейнера АВТ типу «тороїд», що застосовується для спікання алмазних порошків, і розміщення реперних датчиків в робочому об'ємі при вимірюванні тиску.

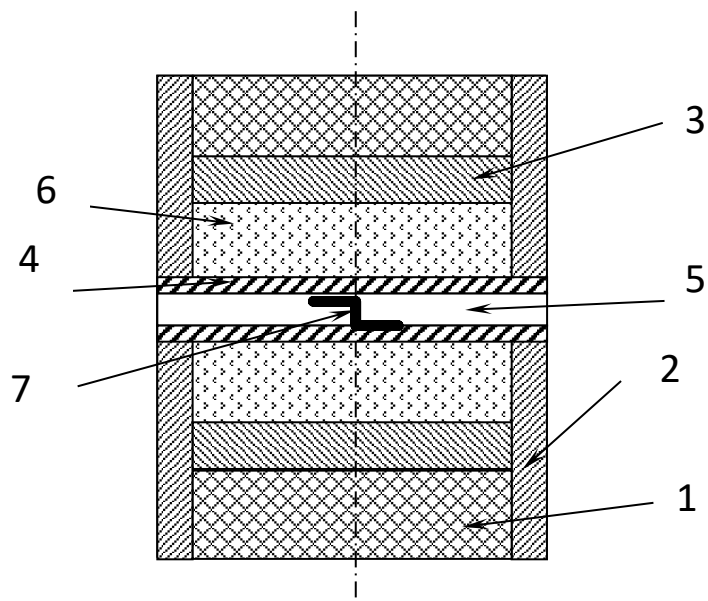


Рисунок 2.4 - Схема розміщення датчика тиску в робочому об'ємі АВТ: 1 - теплоізолюючі пірофілітові диски; 2 - трубчастий графітний нагрівач; 3 - графітові диски; 4 - диски з молибденової фольги; 5 - ізоляційний паперовий диск; 6 - алмазний порошок; 7 - датчик тиску.

Калібрування АВТ по тиску, тобто встановлення залежності тиску в робочому об'ємі від зусилля преса, проводилося при кімнатній температурі по фіксованих точках фазових переходів вісмуту, талію, барію, германію. Момент початку фазового переходу визначається таким чином. На ділянці кривої залежності електроопору від тиску в гідросистемі преса виділяються 2 ділянки: до початку переходу і найбільшої швидкості зміни електроопору. Ці ділянки апроксимуються прямими. Точка перетину прямих відповідає початку переходу.

Фіксація параметрів спікання на установці ДО 1000 здійснюється приладом К505 (комплексний вимірювач напруги, сили струму та потужності, яка виділяється на нагрівачі). На рис. 2.5. показано схему нагрівання робочого об'єму АВТ та реєстрації сили струму нагрівання і напруги, що подаються на нагрівач. Сила струму реєструється також за допомогою самописця НЗ90 на діаграмній стрічці.

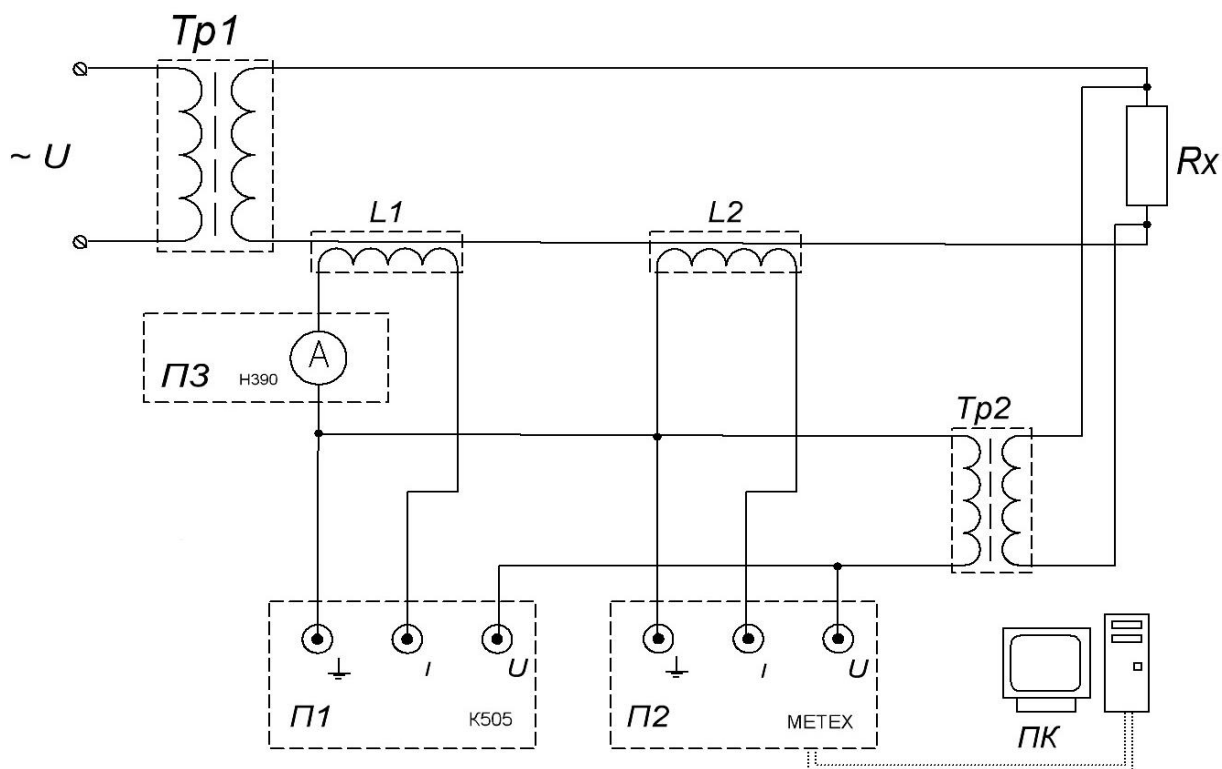


Рис. 2.5 - Схема нагрівання робочого об'єму АВТ і реєстрації сили струму нагрівання та падіння напруги на нагрівачі при синтезі алмазу: $Tr1$ – вихідний силовий трансформатор пресової установки ДО 1000; $Tr2$ – підвищувальний трансформатор напруги; $L1, L2$ – трансформатори струму; R_x – навантаження (нагрівач робочого об'єму); $P1$ – вимірювальний комплекс K505; $P2$ – мультиметр з PC інтерфейсом Metex M-4660M; $P3$ – самописець H390; $ПК$ – персональний комп'ютер

2.6. Методи дослідження фазового складу зразків та параметрів реальної структури алмазу

Отримання дифрактограм та їх первинна обробка. Дифрактограми компактних зразків одержували за допомогою мідного фільтрованого випромінювання [87] на автоматизованому рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 (анодна напруга 30 кВ, сила струму 20 мА, вхідні щілини 2, 4 мм, щілина на детекторі 0,1 мм). Дифрактограми записували в дискретному режимі: крок

сканування $0,05^\circ$, час експозиції у кожній точці 3–5 с. Кутовий інтервал реєстрації дифракційних відбиттів (2θ) для фазового аналізу складає $20\text{--}110^\circ$.

Первинну обробку дифрактограм (визначення положення центру ваги $K\alpha_1$ відбиття та його інтегральної інтенсивності) виконували за методом повнопрофільного аналізу. Реалізовані програми первинної математичної обробки рентгенівських даних передбачають апроксимацію отриманих дифракційних піків кривими (апроксимуюча функція – Лоренціана), за допомогою яких визначали положення центрів ваги піків, їх інтегральні інтенсивності та напівширини. Завдяки коректній математичній обробці експериментального профілю дифракційного відбиття (фрагменту спектру), положення центрів ваги піків визначено з похибкою $\pm(0,001\text{--}0,005^\circ)$, а інтегральні інтенсивності – з похибкою $\pm(5\text{--}10\%)$.

Рентгенівський фазовий аналіз. Рентгенівський фазовий аналіз для кожного з досліджених зразків проводили за спеціальним комплексом програм з використанням банку еталонних дифракційних спектрів. У програмі проведення фазового аналізу передбачена також можливість уточнення за методом найменших квадратів періодів кристалічної ґратки кожної фазової складової, для якої проводиться ідентифікація (з аналітичним уточненням похибки юстування дифрактометра). Відносна похибка визначення періодів кристалічної решітки фазових складових при цьому не перевищувала $0,03\%$ [88].

Структуру сплавів розчинника досліджували на растровому електронному мікроскопі ZEISS EVO 50XVP, роздільна здатність якого становить 3 нм.

2.7. Дослідження розмірних та морфологічних характеристик алмазних порошків

Діагностика розмірних та морфологічних характеристик алмазних порошків здійснювалася на приладі DiaInspect.OSM [89]. Із сукупності характеристик, які діагностуються цим приладом, у базову для порівняльного аналізу сукупність були включені наступні характеристики зерен:

максимальний ($F_{\max}$) і мінімальний ($F_{\min}$) діаметри Ферет, Ферет–подовження ($F_{el.}$), середній (d_c) і еквівалентний ($d_{\text{екв}}$) діаметри, периметр (P) і площа проекції (A), шорсткість (R) і еліптичність (E) (табл. 2.2). Периметр і площа проекції зерен не потребують роз’яснення. Відносно інших характеристик, то опис їхнього геометричного змісту та методики визначення показників є загальноприйнятими в цифровій обробці зображень і стосовно до приладу DiaInspect.OSM наведено, наприклад, у роботах [90, 91]. Програма досліджень передбачала також кількісну оцінку адекватності значень характеристик, що діагностувались, за розробленими в ІНМ ім. В. М. Бакуля НАНУ комп’ютерно–аналітичними методами [91–93].

Таблиця 2.2

Назва морфометричних характеристик, які діагностуються приладом DiaInspect.OSM безпосередньо та похідних (розрахункових) від них

Назва	Позначення
Мінімальний <i>Feret</i> діаметр, мкм	$F_{\min}$
Максимальний <i>Feret</i> діаметр, мкм	$F_{\max}$
Компактність (форм–фактор дійсного зображення)	C_r
Еліптичність	E
<i>Feret</i> –подовження (аналог коефіцієнта форми)	F_e
Шорсткість (<i>Roughness</i>)	R
Загальна площа проекції частки, мкм ²	A
Площа світлої частини проекції частки, мкм ²	A_{gr}
Відношення площі світлої частини до загальної площі проекції частки	A_{gr}/A
Периметр дійсного зображення, мкм	P
Периметр опуклого зображення, мкм	P_c
Питомий периметр, 1/мкм	$P_{уд}$
Середній розмір зерна, мкм	d_c
Еквівалентний діаметр зерна, мкм	d_3

Пояснення розмірних та морфологічних (морфометричних) характеристик абразивних порошків, які діагностуються на приладі DiaInspect.OSM.

1. Основні (первинні) характеристики (рис. 2.6):

максимальний діаметр *Feret* – $Feret_{\max}$ (точний аналог довжини проекції по ДСТУ 3292); мінімальний діаметр *Feret* – $Feret_{\min}$ (аналог ширини проекції по ДСТУ 3292); площа фактичної проекції зерна – A ; периметр фактичної проекції зерна – P ; периметр опуклої проекції зерна – P_c .

2. На підставі цих вимірюваних первинних характеристик програмним забезпеченням приладу DiaInspect.OSM розрахунковим шляхом визначаються додаткові (похідні) характеристики:

Форм – фактор опуклої проекції – *conv. Outline*:

$$conv.Outline = \frac{P_c^2}{4 \cdot \pi \cdot A}$$

характеризує ступінь відмінності опуклої проекції частки від кола. Для кола $conv. Outline = 1$;

Форм – фактор фактичної проекції – *compactness*:

$$compactness = \frac{P^2}{4 \cdot \pi \cdot A}$$

характеризує ступінь відмінності фактичної проекції зерна від кола. Для кола $compactness = 1$;

Feret – подовження – *F – Elongation*:

$$F - Elongation = \frac{Feret_{\max}}{Feret_{\min}}$$

є аналогом коефіцієнта форми за ДСТУ 3292;

Шорсткість частинок – $R_{ш}$ (*Roughness*):

$$R_{ш} = \frac{P}{P_c}$$

характеризує розвиненість поверхні зерен. Для ідеально гладкого контуру $R_{ш} = 1$.

Еліптичність (симетрія) частинок – *Ellipticity*:

$$Ellipticity = \sqrt{\frac{J_{\max}}{J_{\min}}},$$

де $J_{\max}$, $J_{\min}$ – інваріантні комплекси осьових моментів інерції J_x , J_y щодо осей X , Y прямокутної системи координат відповідно й відцентрового моменту інерції J_{xy} . Ці інваріантні комплекси виражаються через зазначені моменти залежностями [94]:

$$J_{\max} = 0,5 \cdot \left[J_x + J_y + \sqrt{(J_x - J_y)^2 + 4 \cdot J_{xy}^2} \right],$$

$$J_{\min} = 0,5 \cdot \left[J_x + J_y - \sqrt{(J_x - J_y)^2 + 4 \cdot J_{xy}^2} \right].$$

За визначенням [95] моментом інерції матеріальної точки маси m щодо деякої осі називають добуток маси m на квадрат відстані d від точки до осі:

$$I_y = \int_a^b x^2 \cdot (y_2 - y_1) \cdot dx, \quad y_2 = f_2(x), \quad y_1 = f_1(x)$$

$$I_x = \int_a^b y^2 \cdot (x_2 - x_1) \cdot dy, \quad x_2 = g_2(y), \quad x_1 = g_1(y), \quad (g_2 = f_2^{-1}, \quad g_1 = f_1^{-1}).$$

Момент інерції характеризує симетрію проекції зерен. Наприклад, для квадрата й кола $Ellipticity=1$.

3. З використанням значень характеристик, отриманих на приладі DiaInspect.OSM, за розробленим в від. 14 ІСМ ім. В.М. Бакуля НАНУ програмним забезпеченням обчислюються інші характеристики порошків:

питомий периметр як відношення периметра до площі:

$$P_{y\partial} = \frac{p}{A};$$

середній розмір зерна (d_c) як середнє арифметичне $F_{\max}$ і $F_{\min}$, тобто

$$d_c = \frac{F_{\max} + F_{\min}}{2};$$

еквівалентний діаметр як діаметр кола, рівновеликого за площею площі проекції зерна ($d_{\text{екв}}$), тобто

$$d_{\text{екв}} = 2 \cdot \sqrt{\frac{A}{\pi}},$$

де A – площа проекції зерна, $\pi = 3,14159265\dots$ – математична константа;

зовнішня питома поверхня порошку.

Зовнішня питома поверхня визначалася екстраполяційно–аналітичним методом [96, 97], який належить до групи методів, заснованих на геометричних вимірах. У його основі лежить 3D моделювання площі поверхні зерен порошку і їхнього об'єму. Початковими даними для такого способу виміру зовнішньої питомої поверхні служили згадувані вище діаметри *Feret*, периметр і площа проекції зерен, а також їх висота.

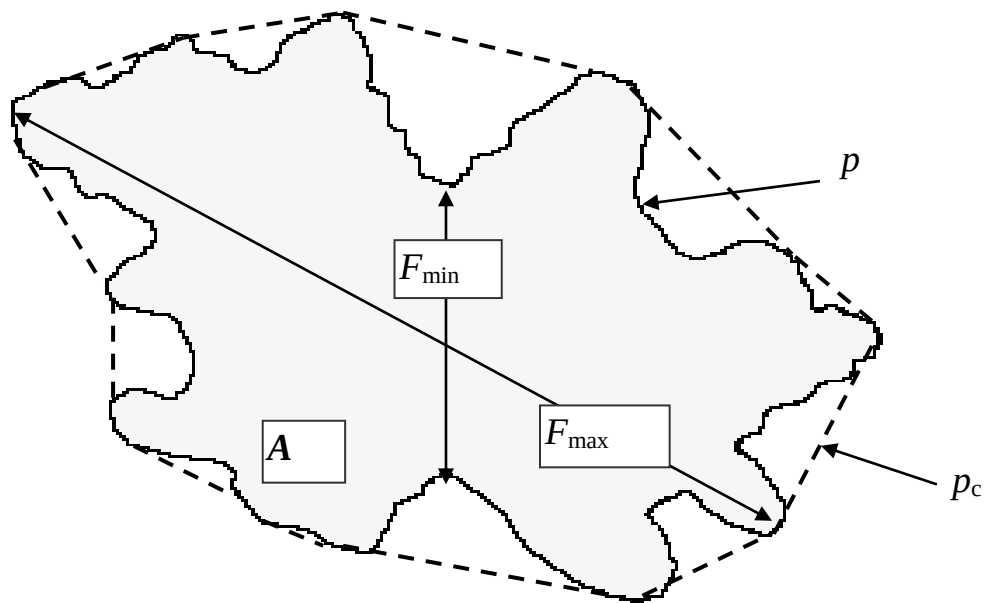


Рисунок 2.6 – Проекція зерна. (A – площа проекції зерна; p_c – периметр випуклого зображення проекції зерна; p – периметр вихідного зображення проекції зерна)

2.8. Методики визначення фізико-механічних властивостей порошків синтетичних алмазів

2.8.1. Методика визначення статичної міцності шліфпорошків синтетичних алмазів.

Для визначення показника міцності використовували алмазні порошки зернистістю 125/100, синтезовані при різних концентраціях бору в шихті.

Показник статичної міцності порошків при стиску визначали за допомогою приладу ДДА-33А у відповідності з ДСТУ 3292 – 95 [18]. Окремі кристали розміщували між лейкосапфіровими опорами діаметром 5 мм та висотою 1,5 мм і піддавали руйнуванню. Рекомендована кількість зерен складає 50 шт. Навантаження на опори в приладі подається в автоматичному режимі із записом руйнівного зусилля в інтервалі 0,05–180 Н. Згідно з [18] за руйнівне навантаження приймається досягнуте максимальне зусилля стиску безпосередньо в момент руйнування одиничного кристалу, показник міцності алмазного шліфпорошку (P) вираховується за формулою

$$P = \frac{\sum_{i=1}^N P_i - \sum_{j=1}^k P_j}{N - k}, \quad (2.1)$$

де P_i — значення навантаження руйнування окремого зерна, Н;

P_j — значення навантаження руйнування окремого зерна, що в два рази або більше перевищує середнє значення руйнування P_{av}

$$P_{av} = \frac{\sum_{i=1}^N P_i}{N}, \text{ Н,}$$

N — кількість всіх зруйнованих зерен (рекомендовано 50);

k — кількість зерен, зруйнованих при $P_j \geq 2 P_{av}$.

2.8.2.Методика визначення коефіцієнта термостабільності.

Термостабільність є однією з важливих характеристик якості алмазних порошків. Відповідно до ТУ У 28.5-05417377-075-2003 [98] коефіцієнт їхньої термостабільності $K_{ТС}$ обчислювали за формулою:

$$K_{ТС} = P_T/P_B,$$

де P_B — показник міцності алмазного порошку до термообробки та

P_T — показник міцності алмазного порошку після термообробки при температурі 1100 °С в середовищі аргону. Тривалість термообробки – 10 хв.

2.9. Розрахунок напружено-деформованого стану монокристалу алмазу з включеннями двох фаз.

Оскільки синтез монокристалів відбувається при високих температурі і тиску, то при охолодженні і знятті тиску в кристалі виникають залишкові напруження, обумовлені різницею термопружних властивостей фаз і деформацій усадки. У роботах [99, 100] розраховано напружено-деформований стан композиту алмаз–карбід кремнію. Показано, що цей стан визначається, в основному, величиною прикладеного тиску і різницею пружних констант компонент композиту. Розрахований рівень середніх залишкових розтягуючих напружень в алмазній фазі корелює з експериментальними даними про псевдомакронапруження, отриманими методом рентгенодифракційного аналізу.

У роботі [101] проведено розрахунок напружено-деформованого стану трифазного композиту на основі алмазу: алмаз–карбід кремнію–кремній.

Оскільки формування композитів відбувається при високих температурі T_s і тиску p_s , то при охолодженні і знятті тиску в матеріалі виникають залишкові напруження, обумовлені різницею термопружних властивостей фаз і деформацій усадки. Розрахунок залишкових напружень у багатофазних матеріалах ґрунтується на припущенні про випадковий розподіл у них структурних елементів, макроізотропність матеріалу, ізотропність компонент, виконання рівнянь рівноваги і відсутність флуктуацій деформації в межах фази [102].

У випадку двофазного матеріалу в роботі [103] для середніх залишкових напружень у фазах $\langle \sigma^i \rangle$ і $\langle \sigma^j \rangle$ при температурі T отримані вирази

$$\langle \sigma^j \rangle = -C_i \eta, \quad \langle \sigma^i \rangle = C_j \eta,$$

де C_i, C_j - об'ємні концентрації фаз,

$$\eta = \frac{\gamma}{K_i K_j + \langle K \rangle \gamma} \left\{ (K_i - K_j) p_s - 3 K_i K_j [(\alpha_i - \alpha_j)(T - T_s) + e_i - e_j] \right\},$$

K_i, K_j - модулі об'ємного стиску, α_i, α_j - коефіцієнти лінійного температурного розширення фаз, e_i, e_j - усадки компонент за рахунок фазових перетворень $\frac{\Delta V_i}{V_i}$,

$$\gamma = \frac{4}{3} \langle \mu \rangle,$$

$$\langle \mu \rangle = C_i \mu_i + C_j \mu_j,$$

$$\langle K \rangle = C_i K_i + C_j K_j,$$

μ_i, μ_j - модулі зсуву компонент.

В монокристалах алмазу, синтезованих при високих тиску і температурі в присутності металу – розчинника вуглецю, як правило, знаходяться включення цього металу та фаз, утворених одночасно з алмазом. Припустимо, що об'ємні концентрації металу групи заліза, карбїду перехідного металу й алмазу в монокристалі складають C_1, C_2, C_3 і, відповідно, константи зазначених речовин $K_1, K_2, K_3, \mu_1, \mu_2, \mu_3, \alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, e_1, e_2, e_3$. Вважаючи включення певною «ефективною» фазою і скориставшись приведеними в [103] виразами (1.5) для ефективних постійних двофазного матеріалу, а також зв'язком між середніми по фазах напругами і середньою напругою в двофазному матеріалі (1.7) одержимо такі вирази для середніх залишкових напружень у фазах у трифазному матеріалі

$$\langle \sigma^1 \rangle = \bar{K}_1 \langle \sigma^4 \rangle + C_2^{ef} \bar{\eta},$$

$$\langle \sigma^2 \rangle = \bar{K}_2 \langle \sigma^4 \rangle - C_1^{ef} \bar{\eta},$$

$$\langle \sigma^3 \rangle = -\eta C_4,$$

де верхні індекси 1, 2, 3 відповідають металу групи заліза, карбїду перехідного металу й алмазу. Константи, що входять у праві частини останніх трьох рівнянь виражаються за допомогою співвідношень

$$\bar{K}_1 = \frac{K_1(K_2 + \gamma^{ef})}{K_1 K_2 + \langle K^{ef} \rangle \gamma^{ef}}$$

$$\bar{K}_2 = \frac{K_2(K_1 + \gamma^{\text{ef}})}{K_1 K_2 + \langle K^{\text{ef}} \rangle \gamma^{\text{ef}}},$$

$$\langle \sigma^4 \rangle = \eta C_3,$$

$$C_2^{\text{ef}} = \frac{C_2}{C_1 + C_2}, \quad C_1^{\text{ef}} = \frac{C_1}{C_1 + C_2},$$

$$C_4 = C_1 + C_2,$$

$$\bar{\eta} = \frac{\gamma^{\text{ef}}}{K_1 K_2 + \langle K^{\text{ef}} \rangle \gamma^{\text{ef}}} \{ (K_1 - K_2) p_s - 3 K_1 K_2 [(\alpha_1 - \alpha_2)(T - T_s) + e_1 - e_2] \},$$

а η визначається відповідно при $i=4, j=3$. У свою чергу, ефективні значення констант обчислюються в такий спосіб

$$\gamma^{\text{ef}} = \frac{4}{3} \langle \mu^{\text{ef}} \rangle,$$

$$\langle \mu^{\text{ef}} \rangle = C_1^{\text{ef}} \mu_1 + C_2^{\text{ef}} \mu_2,$$

$$\langle K^{\text{ef}} \rangle = C_1^{\text{ef}} K_1 + C_2^{\text{ef}} K_2,$$

$$\langle e^{\text{ef}} \rangle = C_1^{\text{ef}} e_1 + C_2^{\text{ef}} e_2,$$

$$\langle \alpha^{\text{ef}} \rangle = C_1^{\text{ef}} \alpha_1 + C_2^{\text{ef}} \alpha_2,$$

$$\langle K^{\text{ef}} \alpha^{\text{ef}} \rangle = C_1^{\text{ef}} K_1 \alpha_1 + C_2^{\text{ef}} K_2 \alpha_2,$$

$$\langle K^{\text{ef}} e^{\text{ef}} \rangle = C_1^{\text{ef}} K_1 e_1 + C_2^{\text{ef}} K_2 e_2,$$

$$\delta^{\text{ef}} = \frac{(9 \langle K^{\text{ef}} \rangle + 8 \langle \mu^{\text{ef}} \rangle) \langle \mu^{\text{ef}} \rangle}{6(\langle K^{\text{ef}} \rangle + 2 \langle \mu^{\text{ef}} \rangle)},$$

$$K_4 = \frac{K_1 K_2 + \langle K^{\text{ef}} \rangle \gamma^{\text{ef}}}{C_1^{\text{ef}} K_2 + C_2^{\text{ef}} K_1 + \gamma^{\text{ef}}},$$

$$\mu_4 = \frac{\mu_1 \mu_2 + \langle \mu^{\text{ef}} \rangle \delta^{\text{ef}}}{C_1^{\text{ef}} \mu_2 + C_2^{\text{ef}} \mu_1 + \delta^{\text{ef}}},$$

$$\alpha_4 = \frac{K_1 K_2 \alpha^{ef} + \langle K^{ef} \alpha^{ef} \rangle \gamma^{ef}}{K_1 K_2 + \langle K^{ef} \rangle \gamma^{ef}},$$

$$e_4 = \frac{K_1 K_2 e^{ef} + \langle K^{ef} e^{ef} \rangle \gamma^{ef}}{K_1 K_2 + \langle K^{ef} \rangle \gamma^{ef}}.$$

Отримані значення розтягуючих напружень в алмазній фазі для двофазного композиту алмаз-карбід кремнію [101] збігаються з рівнем псевдомакронапружень в алмазній фазі, зафіксованому методами рентгенодифракційного аналізу в роботі [104]. Тому описану вище методику розрахунку залишкових напружень можна вважати прийнятною для монокристалів алмазу з включеннями металів та карбідів.

2.10. Методики визначення електрофізичних характеристик

Визначення опору порошків проводилось методом вимірювання вольтамперних характеристик (ВАХ) на постійному струмі при кімнатній температурі. Досліджуваний порошок засипався в вимірювальну комірку, яка має форму циліндру, нижня і верхня основа якого виготовлена з міцного електропровідного матеріалу а бокова поверхня представляє собою роздільне кільце із діелектрика. Вимірювальні електроди мають форму плоских поверхонь, між якими зажимається вимірювальна комірка за допомогою гідравлічного пристрою піджиму, що дає можливість проводити вимірювання електропровідності при максимально щільній упаковці зерен та чітко фіксованому значенні тиску. Монтаж вимірювальної електричної схеми здійснений з використанням високоякісних діелектричних матеріалів, які задовольняють вимогам електричних вимірювань в високоомних електричних колах. Використання електрометра В7-49 забезпечує діапазон вимірюваних опорів $R \sim 10^{-6} - 10^{13}$ Ом.

Величина опору зразків визначалася на омичній ділянці ВАХ. Питомий опір розраховувався з врахуванням геометричних розмірів зразків за формулою:

$$\rho = \frac{U}{I} \frac{S}{h}, \quad (2.2)$$

де S - площа перерізу зразка, h = товщина зразку, U - прикладена напруга , I -.струм через зразок.

Для виключення впливу зовнішніх факторів, вимірювання електричного опору полікристалів, виготовлених з цих порошків, та їхніх температурних залежностей проводились в малоінерційному вакуумному кріостаті ($P \cong 10^{-3}$ Па) в інтервалі температур 300-600K в режимі стабілізації температури.

Методика вимірювання величини питомого опору електропровідних матеріалів базується на реєстрації падіння напруги на зразку в залежності від величини струму, який проходить через зразок, згідно схеми на мал. 2.7. В процесі вимірювання зразок затискується безпосередньо між вимірювальними електродами, при цьому вимірюються об'ємні характеристики зразку. Величина питомого опору розраховується за формулою (2.2)

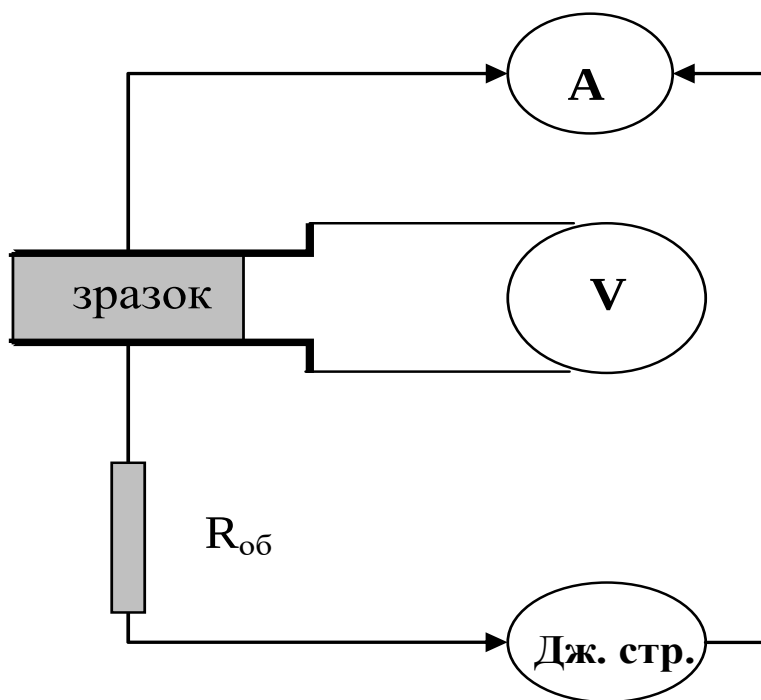


Рисунок 2.7 – схема визначення питомого електроопору алмазних порошків

Для вимірювання струму використовувався електрометр В7-49, який дає можливість реєструвати струми $10^{-3} - 10^{-13}$ А. Величина падіння напруги на зразку вимірювалась за допомогою нановольтметра NV-724 в інтервалі напруг $10^{-7} - 10^{-3}$ В.

2.11. Випробування алмазного порошку для тонкого алмазного шліфування

Тонке алмазне шліфування (ТАШ) пластин з сапфіру виконували на сталевому шліфувальнику діаметром 100 мм з допомогою абразивів у вільному стані. В якості абразиву використовували алмазні порошки АС15 – 50/40 ДСТУ 9206-80, синтезовані в системі Ni-Mn-C (зр. № 1) та електропровідні алмазні порошки зернистістю 50/40, синтезовані в системі Mg-Zn-B-C, показник міцності яких відповідав марці АС 15 (зр. № 2). Оброблювали блоки діаметром 60 мм з трьох сапфірових пластин з загальною площею $16,75 \text{ см}^2$. Кристалографічна орієнтація оброблювальних поверхонь – $[0001]$ (площина С).

Дефектність оброблених поверхонь оцінювали за наявністю подряпин, які спостерігались за допомогою оптичного мікроскопу ЛОМО «МЕТАМР-1», оснащеного цифровою камерою Vision «STD-Res Series».

РОЗДІЛ 3

ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ Mg–Zn–B ТА СТРУКТУРА СПЛАВІВ НА ЇЇ ОСНОВІ

3.1 Фазовий склад сплавів системи Mg–Zn–B

Властивості синтезованих алмазних кристалів залежать від складу включень та співвідношення вмісту в них компонент, тому для того, щоб властивості зерен порошку, які кристалізуються в різних точках комірки високого тиску, були близькими за своїми властивостями, компонентний склад та співвідношення компонент розчинника вуглецю багатоконпонентної ростової системи при синтезі алмазу також має бути однаковий в різних локальних точках робочого об'єму комірки високого тиску. Для цього розчинник вуглецю використовують у вигляді сплаву, механічно подрібненого в порошок. У такоу випадку рівномірний розподіл компонентів розчинника по об'єму досягається в процесі приготування в результаті таких процесів як плавлення, розчинення та перемішування в рідкому розплаві.

Сплави системи Mg–Zn–B отримали шляхом спікання в апараті високого тиску при тиску 3 ГПа та температурі 1250 °С порошків магнію, цинку та бору в різному співвідношенні. Співвідношення компонент магній/цинк не змінювали, воно близьке до стехіометричного складу сполуки $\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{20}$, змінювали лише вміст бору. Співвідношення копонент наведено в табл. 3.1. Нагрівання здійснювали шляхом пропускання струму через систему графітових нагрівачів комірки виоского тиску. Після того, як були розплавлені компоненти даної системи, проводили гартування шляхом припинення подачі струму. При охолодженні розплаву він кристалізується, в системі відбуваються фазові перетворення з утворенням нових сполук та формуванням нової структури [105].

Визначення фазового складу отриманих сплавів системи Mg–Zn–B проводили методом рентгенофазового аналізу на дифрактометрі ДРОН 3. Результати якісного фазового аналізу сплавів наведено в табл. 3.1.

Таблиця 3.1

Вихідний склад суміші та фазовий склад сплавів системи
Mg–Zn–B після дії тиску $p = 3$ ГПа і температури $T = 1250$ °C

Номер № дослідного зразка сплаву	Вихідний склад суміші, %(ат)			Фазовий склад сплавів Системи Mg–Zn–B за даними рентгенофазового аналізу, %*			
	Zn	Mg	B	Mg	Zn	Mg ₅₁ Zn ₂₀	MgZn ₂
1	24	59	17	54	–	36	8
2	20	49	31	24	–	70	–
3	15	35	50	–	–	100	–
4	8	20	72	–	51	19	22

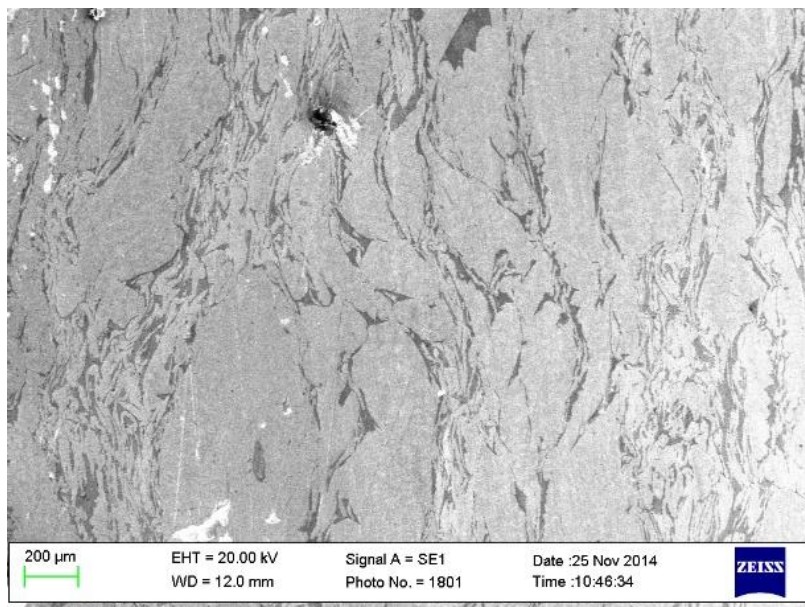
* у відсотках вказуються значення відносної інтенсивності піків рентгенівського спектру для відповідних фаз.

В результаті отримання сплавів системи Mg–Zn–B в умовах тиску 3 ГПа та температури 1250 °C, основною фазою, яка утворюється після охолодження є електронна сполука Mg₅₁Zn₂₀. Також в сплаві містяться незначна кількість фази Лавеса MgZn₂ та Mg і Zn.

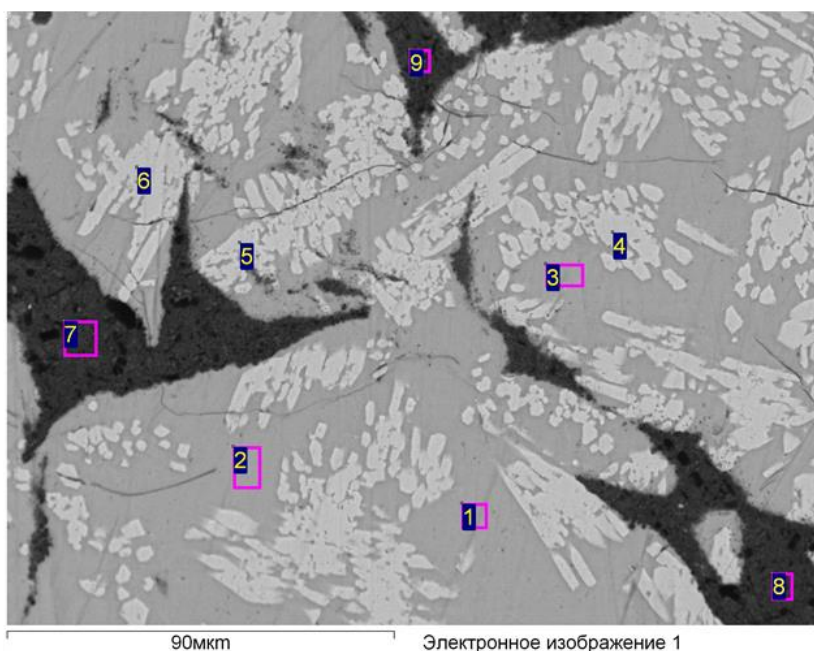
Відомо, що в системі Mg–B при тиску 2 – 4 ГПа утворюються сполуки MgB₂, MgB₄, MgB₇, MgB₁₂, MgB₂₀. Відповідно до отриманих результатів рентгенофазового аналізу сплавів системи Mg–Zn–B можемо зробити висновок, що при введенні цинку хімічна взаємодія між магнієм і бором, яка веде до утворення вказаних сполук, не відбувається. Крім того бор залишається у вихідному аморфному стані, на що вказує відсутність в рентгенівському спектрі дифракційних ліній, які відповідають кристалічній ґратці бору.

3.2 Структура сплавів системи Mg–Zn–B.

Мікроструктуру сплаву-розчинника системи Mg–Zn–B досліджено на скануючому електронному мікроскопі Zeiss EVO 50XVP. Зображення, отримані з різним збільшенням для сплаву №1 наведено на рис. 3.1. [106]



a)



б)

Рисунок 3.1 – Мікротруктура сплаву Mg–Zn–B за концентрації бору, що відповідає 5 %(ат.) від загальної шихти системи Mg–Zn–B–C при збільшенні 28 (a) та 427 (б).

При невеликому збільшенні у сплаві спостерігаємо дві фази: зерна однієї фази мають пластинчасту форму, між якими рівномірно розподілена інша фаза. Проте при більшому збільшенні видно, що зерна і міжзеренна фаза мають складну структуру. В них виділяються різні структурні ділянки (рис. 3.1 б). У відповідності з даними локального рентгеноспектрального аналізу, застосованого для дослідження елементного складу різних структурних ділянок даного сплаву, встановлено (табл. 3.2), що основними елементами фази, яка утворює зерна, є магній та цинк, тоді як основним компонентом міжзеренної фази є бор [106].

Таблиця 3.2

Вміст елементів в різних структурних ділянках сплаву Mg-Zn-B (рис. 1 б).

№ структурної ділянки	Елементи, % (мас.)			
	B	O	Mg	Zn
1	8.42	1.93	31.03	50.20
2	1.81	2.36	35.22	54.55
3	0.00	1.77	37.06	55.48
4	2.34	2.19	17.32	67.03
5	0.00	0.91	18.93	70.78
6	7.30	1.97	15.99	62.58
7	63.56	3.02	14.59	10.22
8	59.58	2.98	14.83	11.22
9	66.78	2.62	12.77	10.02

З даних, наведених в таблиці 3.2, можна відмітити, що на ділянках з низьким вмістом бору (№№ 1 – 6) кількість цинку майже в два рази перевищує вміст магнію по масі, тоді як на ділянках з високим вмістом бору (№№ 7 – 9) співвідношення магній / цинк змінюється таким чином, що вміст цинку стає меншим ніж магнію. Також в сплаві присутній кисень, імовірно, за рахунок утворення оксидів магнію та цинку на поверхні сплаву.

При збільшенні вмісту бору в сплаві до 72 %, структурних змін отриманого сплаву практично не відбувається, окрім збільшення кількості бору в міжзеренному просторі (рис. 3.2) [105, 106], внаслідок чого зерна практично не мають спільних контактів, а сплав стає дуже крихким. По цій причині неможливо отримати шліфи зразку для дослідження структури, тому аналіз проведено на основі фотографії зламу.

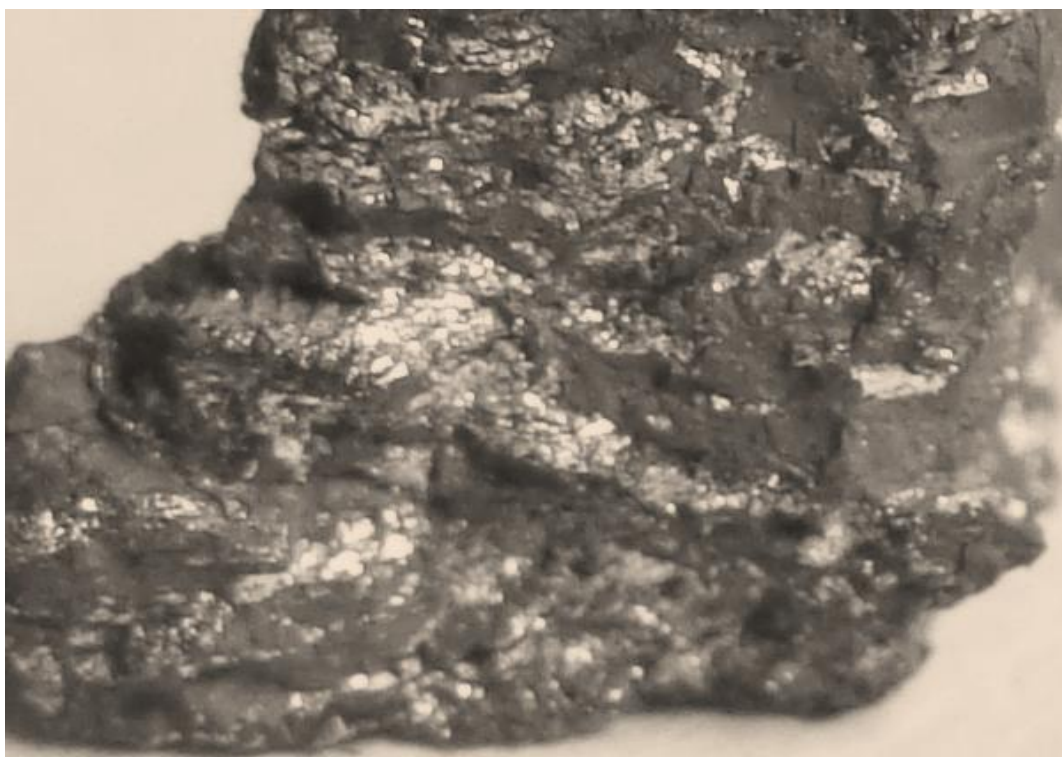
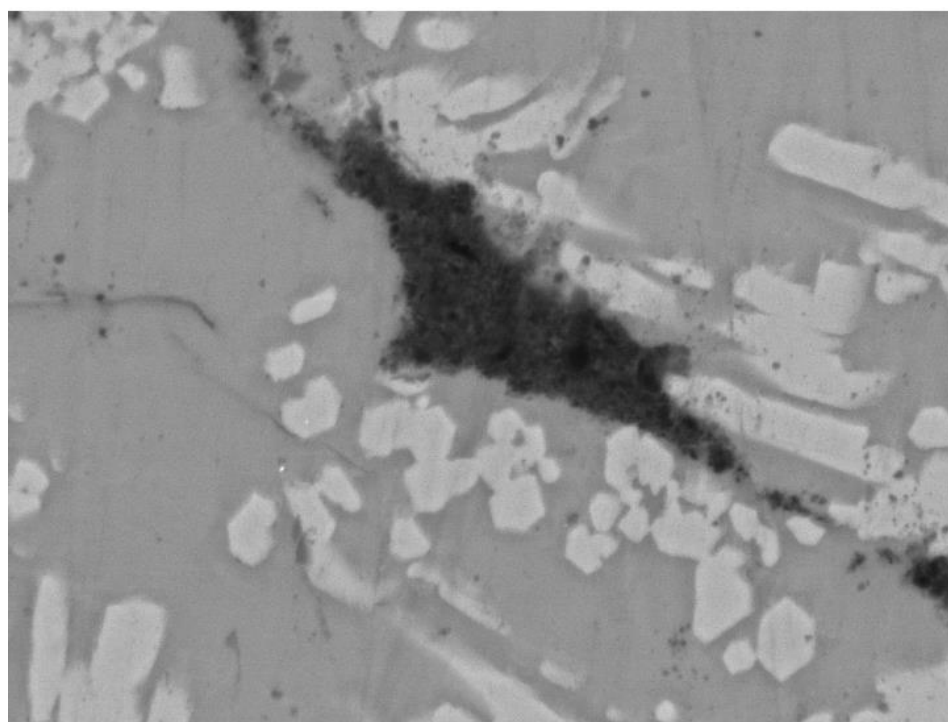


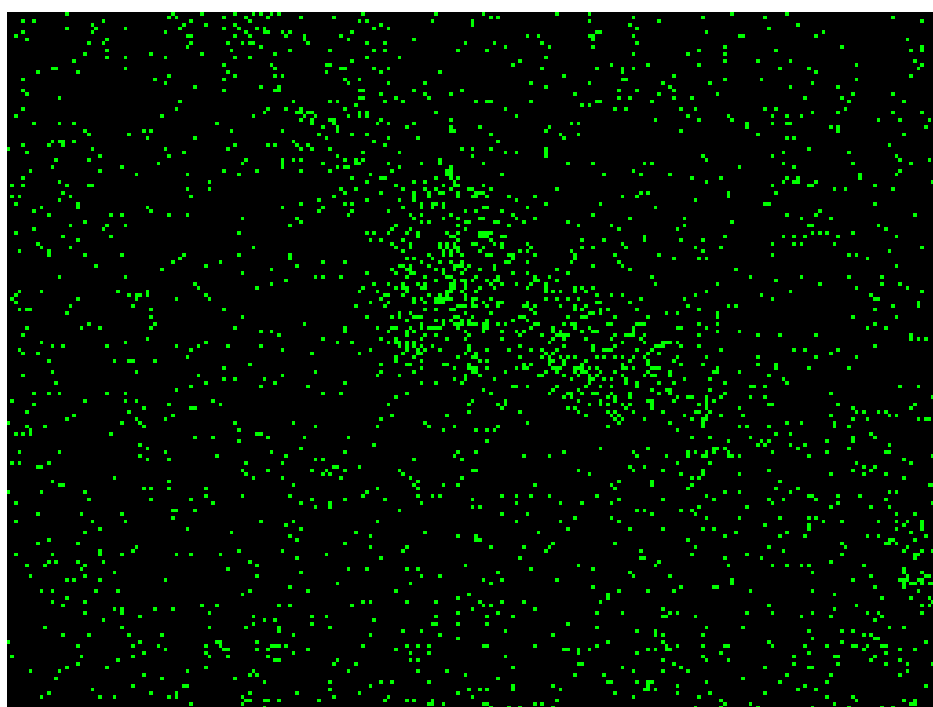
Рисунок 3.2 – Злам сплаву Mg–Zn–B за концентрації бору, що відповідає 40 % (ат.) від загальної шихти системи Mg-Zn-B-C (зразок № 4 в табл. 3.1).

Досліджено елементний розподіл бору в сплаві системи Mg–Zn–B. Результати рентгеноспектрального аналізу сплаву, склад якого відповідає зразку № 1 в таблиці 3.1 показують, що бор розподілений в усьому об'єму, в точу числі і в об'ємі зерен метлаїв (рис. 3.3 (б)) [106].



20μm

Электронное изображение 1

a

20μm

B Ka1_2

б

Рисунок 3.3 – загальне електронне зображення ділянки сплаву Mg–Zn–B зразку № 1 в таблиці 3.1 (*a*), та спектральне зображення розподілу бору в ньому (*б*)

Результати дослідження сплавів системи Mg-Zn-B, отриманих під тиском 3 ГПа при температурі 1250 °С протягом 2 – 3 хв дають можливість стверджувати, що за таких умов утворюється розплав магнію та цинку. Евтектична температура плавлення за нормального тиску [107] сплаву Mg-Zn у співвідношенні компонент магнію і цинку, яке використовували для досліджень, становить 340 °С. З урахуванням того, що при зростанні тиску на 1 ГПа температура плавлення цинку зростає приблизно на 50 °С [108], при тиску 3 ГПа температура плавлення даного сплаву становить близько 500 °С. Після кристалізації сплав має структуру (див. рис. 3.1 б), в якій зерна формуються на основі металів, а борвмісна фаза перебуває у вихідному аморфному стані, займаючи міжзеренний простір. Фазовий склад та структура сплаву, які формується після охолодження, є характерними для кристалізації сплавів, нерозчинних у твердому та рідкому стані, результатом якої є утворення механічної суміші, тобто це означає, що бор не розчиняється в рідкому розплаві Mg-Zn. Так як, у випадку розчинності бору в розплаві, при утворенні рідкого розчину і кристалізації за евтектичним типом при охолодженні першою має кристалізуватись фаза, кількість якої у надлишку (в конкретному випадку це бор), а міжзеренний простір займати евтектична структура. Крім того, після виділення з розчину при охолодженні кожна фаза має переходити в кристалічний стан, що є умовою фазових перетворень, а в отриманих зразках сплаву бор перебуває в аморфному стані.

Якщо взяти до уваги, що в системі Mg-B бор розчиняється в рідкому магнії, то можна стверджувати, що цинк суттєво обмежує розчинність бору в розплаві магній – цинк. Ще одним свідченням цього є результати роботи [109], в якій досліджували фазові перетворення $h\text{BN} \rightarrow c\text{BN}$ в умовах високого тиску в системі Mg-B-N. В цій роботі вводили цинк до даної системи з метою зниження температури фазового переходу $h\text{BN} \rightarrow c\text{BN}$. Проте виявилось, що при наявності в системі цинку фазове перетворення взагалі не відбувається. Таким чином, можна зробити висновок, що концентрація бору, розчиненого в сплаві Mg-Zn-B, є низькою.

Відомо, що хімічна взаємодія бору з цинком повністю відсутня, повідомляється тільки про існування розчину цинку в борі Zn_xB_{1-x} , $0 < x \leq 0,043$ ($ZnB_{\sim 22}$) [107]. Взаємодія магнію з бором досліджувалась в роботах [109, 110], де встановлено, що в системі Mg-B при тисках 4,5 та 2 ГПа утворюються сполуки MgB_2 , MgB_4 , MgB_7 , MgB_{12} , MgB_{20} , причому не відбувається утворення твердого розчину бору в магнії, а при мінімальній кількості вмісту бору утворюється сполука MgB_2 . Дослідження потрійної системи Mg-Zn-B показали, що при введенні цинку хімічна взаємодія між магнієм і бором, що веде до утворення вказаних сполук, не відбувається.

Згідно з аналізом розподілу елементів в сплаві Mg-Zn-B (див. рис. 3.3 (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 також підтверджує, що бор майже не розчинний в сплаві Mg-Zn, оскільки умовою утворення таких розчинів є нерозчинність дисперсної фази в дисперсійному середовищі.

3.3. Висновки до розділу

В процесі отримання сплавів системи Mg-Zn-B при температурі 1250 °C та тиску 3 ГПа відбувається плавлення магнію і цинку з утворенням розплаву. Структура отриманих сплавів вказує на те, що за вказаних умов термобаричної обробки розчинність бору близька до нуля. Цинк запобігає хімічній взаємодії бору з магнієм в цій системі внаслідок чого в сплаві відсутні бориди магнію, які мають високу температуру плавлення. Крім того, після отримання сплаву бор залишається у вихідному аморфному стані. За рахунок відсутності розчинності та малих розмірів частинок бору, в сплаві реалізуються умови дисперсної системи, внаслідок чого досягається рівномірний розподіл бору по всьому

об'єму зразку сплаву. Сплав має різні структурні ділянки, які характеризуються різним співвідношенням компонент, на ділянках з різним вмістом бору спостерігається зміна співвідношення компонентів магнію та цинку таким чином, що зі збільшенням вмісту бору збільшується вміст магнію і зменшується вміст цинку. В результаті отримується сплав системи Mg-Zn-B, основною фазою якого є сполука $Mg_{51}Zn_{20}$, з температурою плавлення при атмосферному тиску 340 °C, а в умовах синтезу алмазу ~ 740 °C, який містить дисперсні частинки бору, рівномірно розподілені по всьому об'ємі. Такі сплави використовувались в якості розчинника вуглецю для здійснення синтезу алмазних порошків.

РОЗДІЛ 4

КРИСТАЛІЗАЦІЯ АЛМАЗУ В СИСТЕМІ Mg-Zn-B-C ТА ЙОГО ВЛАСТИВОСТІ

Використання тієї чи іншої системи розчинника для здійснення синтезу алмазу дозволяє отримати алмаз з певними властивостями, які відрізняються. Процес кристалізації алмазу в сплавах різних систем має свої особливості. Для використання алмазних порошків у промислових цілях, головним чином для створення композиційних матеріалів важливими є такі характеристики як міцність, термостабільність, електропровідність, форма поверхні кристалів та інші. Тому, при дослідженні системи синтезу алмазу Mg-Zn-B-C , необхідно дослідити ці властивості алмазних порошків.

4.1. Фазові перетворення в системі Mg-Zn-B-C

Процес синтезу алмазу шляхом кристалізації в присутності розчинника може супроводжуватись утворенням тугоплавких сполук, які впливатимуть як на динаміку кристалізації, такі і на склад включень домішкових фаз, що відображається на властивостях алмазу. Дослідження сплаву розчинника Mg-Zn-B показали, що в ньому бор не розчиняється і не взаємодіє з іншими компонентами системи, а в рідкій фазі реалізуються умови дисперсної системи, в якій частинки бору є дисперсними частинками. Проте не відомо, як будуть поводити себе компоненти цієї системи при введенні вуглецю і підвищенні температури і тиску, необхідних значень для синтезу алмазу. Тому дослідження фазового складу продукту синтезу алмазу має важливе значення.

Для синтезу алмазу в системі Mg-Zn-B-C , сплави системи Mg-Zn-B механічно подрібнювали в порошок та змішували з порошком графіту в різних співвідношеннях (табл. 4.1) [105, 106], суміш піддавали нагріванню до температури $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ при тиску 8 ГПа, що відповідає області термостабільності алмазу. Тривалість нагрівання становила близько 1 хвилини. Гартування зразків

відбувається під тиском шляхом охолодження, яке здійснюється за рахунок відведення тепла через металеві елементи апарату високого тиску. Фазовий склад продукту синтезу досліджували рентгенофазовим аналізом на дифрактометрі ДРОН 3. Результати представлені в таблиці 4.1.

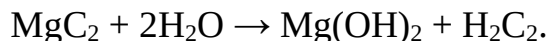
Таблиця 4.1

Зміна фазового складу системи Mg–Zn–B–C
після дії тиску $p = 8$ ГПа і температури $T = 1800$ °C

Номер зразка сплаву	Компонентний склад суміші, % (ат.)				Фазовий склад суміші перед дією тиску та температури	Фазовий склад системи Mg–Zn–B–C після дії тиску та температури
	Zn	Mg	C	B		
1	7	17	71	5	Mg; Mg ₅₁ Zn ₂₀ ; MgZn ₂ ; BN; B; C _(графіт)	C _(графіт) ; Zn; MgZn ₂ ; MgO; Mg(OH) ₂ C _(алмаз)
2	6,6	16	67	10	Mg; Mg ₅₁ Zn ₂₀ ; B; C _(графіт)	C _(графіт) ; Zn; MgZn ₂ ; MgO; Mg(OH) ₂ C _(алмаз)
3	6	14	60	20	Mg ₅₁ Zn ₂₀ ; B; C _(графіт)	C _(графіт) ; Zn; MgZn ₂ ; Mg(OH) ₂ C _(алмаз) ;
4	4,4	10,6	45	40	Mg ₅₁ Zn ₂₀ ; MgZn ₂ ; Zn; B; C _(графіт)	C _(графіт) ; Zn; MgZn ₂ ; MgO; Mg(OH) ₂ B ₄ C; MgB ₂ C ₂ ; Mg. C _(алмаз)

В результаті дії температури $T = 1800$ °C при тиску $p = 8$ ГПа в системі Mg–Zn–B–C відбуваються наступні фазові перетворення: вуглець, який був в початковому складі в стані графіту після термобаричного впливу виявляється в фазах як алмаз та графіт, тобто відбувається фазове перетворення графіт → алмаз. Замість фаз, збагачених магнієм: Mg₅₁Zn₂₀ та Mg, які були присутні у вихідному сплаві, утворюються фази збагачені цинком: фаза Лавеса MgZn₂ та вільний цинк Zn. Також в продукті кристалізації алмазу у всіх зразках

присутній оксид магнію MgO та Mg(OH)_2 . Остання фаза є результатом активної взаємодії на повітрі карбіду магнію з водяною парою за реакцією:



В сплаві № 4 з вмістом бору 40 % ат. спостерігаємо утворення карбіду бору B_4C та фази MgB_2C_2 , які не спостерігаються при менших концентраціях бору. Крім того бор, який перебував у вихідному складі в аморфному стані, після вказаної термобаричної дії не утворює нових фаз, крім вище вказаних. На рентгенівському спектрі не спостерігаються піки кристалічної ґратки бору, що вказує на те, що він залишається в аморфному стані при вмісті в складі шихти в кількості меншій 20 % ат.

Для того, щоб зрозуміти, чому утворюються саме такі фази, а не багато можливих інших, а також як впливають бор та цинк на процес кристалізації алмазу в системі Mg-Zn-B-C , важливо знати, яка взаємодія між компонентами відбувається в системах у відсутності цинку (Mg-B-C) та у відсутності бору (Mg-Zn-C), які є частковими випадками даної системи.

Дослідження фазових перетворень системи Mg-B-C показали, що в результаті дії температури 1700 °C (нижча від температури перитектичного перетворення $\text{A} + \text{розплав} \rightleftharpoons \text{MgC}_2$) при тиску 8 ГПа на систему Mg-B-C утворюються продукт, який складається з наступних фаз: C (графіт), MgB_2O_6 , та Mg(OH)_2 . Як бачимо, в даній системі також не утворюються бориди магнію. Це свідчить, що магній більш активно взаємодіє з вуглецем ніж з бором, утворюючи стійкий в даних умовах карбід магнію. При умовах, які відповідають кристалізації алмазу в цій системі, зміна вмісту бору впливає на кінетику кристалізації та структуру кристалів алмазу. Зі збільшенням вмісту бору підвищується коефіцієнт перетворення графіту в алмаз, але при цьому погіршується форма кристалів (утворюється велика кількість друз і зростків) [112].

Фазові перетворення системи Mg-Zn-C досліджені в роботах [113, 114]. Під час приготування сплаву Mg-Zn основною фазою, яка утворюється є $\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{20}$. Відповідно до діаграми стану в системі Mg-Zn при атмосферному

тиску передбачається існування фаз: $\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{20}$, MgZn , Mg_2Zn_3 , MgZn_2 та $\text{Mg}_2\text{Zn}_{11}$ [115], утворення яких визначається співвідношенням компонент. Вплив високого тиску на систему Mg-Zn не досліджувався, проте в роботі [112] припускається, що у вказаній системі в умовах високого тиску стабілізується лише дві фази $\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{20}$ (позначається як Mg_7Zn_3) та MgZn . Фазовий аналіз продукту після дії температури та тиску на системи Mg-Zn-C [114] та Mg-Zn-B-C (табл. 3) показав утворення фази MgZn_2 . Наявність цієї фази вказує на зміну співвідношення компонент у розплаві.

З даних результатів можна зробити наступне заключення: при тиску 8 ГПа зі зростанням температури починає відбуватись взаємодія магнію з вуглецем, в результаті якої утворюється стабільний в умовах високого тиску карбід магнію. Фазовий аналіз продукту кристалізації показав, що після охолодження кристалізуються фаза MgZn_2 та вільний цинк Zn , на відміну від сполуки $\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{20}$, збагаченої магнієм, яка була присутня в вихідному сплаві. Це вказує на те, що не весь магній вступає у взаємодію з вуглецем, певна його частина залишається в розчині, при цьому його концентрація в розплаві Mg-Zn зменшується. Процес утворення карбіду магнію може продовжуватись до такої 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. Відповідно, при температурі розпаду карбіду магнію (перитектичне перетворення $\text{MgC}_2 - \text{C}_{\text{алмаз}} + \text{рідина}$ при температурі 1800 °C [116]) зменшується кількість вуглецю, який виділяється в розчин після розпаду даного карбіду. В розплаві, який насичується і стає пересиченим вуглецем, який виділяється через розпад карбіду магнію за перитектичним перетворенням, кристалізується алмаз. Загальний вигляд алмазного порошку представлено на рис. 4.1.

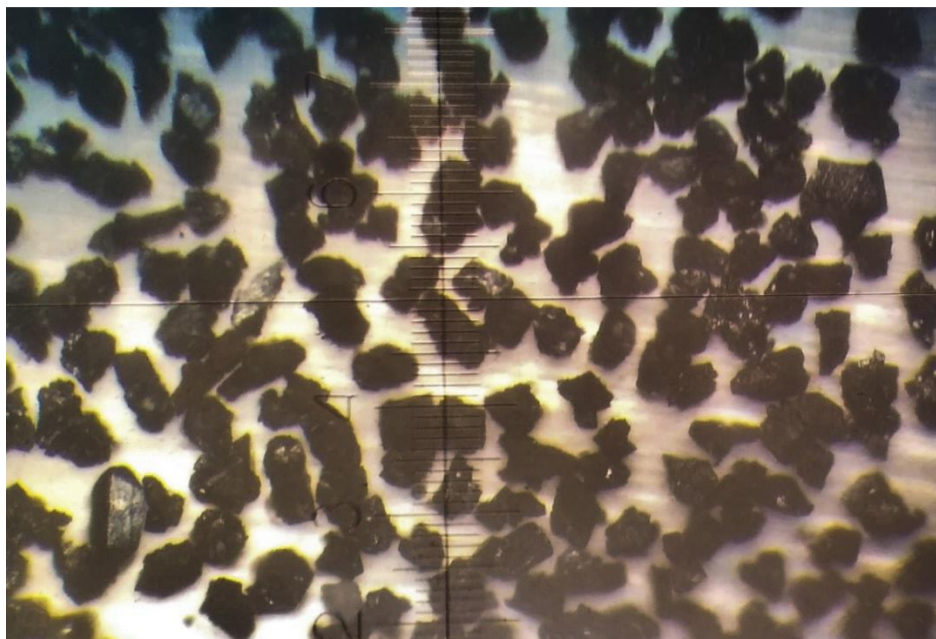


Рисунок 4.1 – Зображення алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–B–C з концентрацією бору 5 % (ат)

Швидкість кристалізації алмазу залежить від пересичення розчину, відповідно, від кількості виділеного вуглецю. Отже, вона зменшується при зменшенні концентрації виділеного вуглецю в розплаві внаслідок наявності цинку. Отже зміна співвідношення магнію та цинку, буде визначати швидкість кристалізації алмазу на початковому етапі.

Одержаний продукт синтезу піддавали хімічній обробці для виділення алмазу і очищення від неалмазного вуглецю. Отримані алмазні порошки сортували за розмірами для проведення подальших досліджень

4.2. Міцність алмазних порошків, синтезованих в системі Mg-Zn-B-C

Визначення показника міцності алмазних порошків, відповідно до ДСТУ 3292 – 95, проводиться на основі вимірів руйнівного навантаження для 50 окремих алмазних зерен. Значення, яке приймає показник міцності алмазного порошку розраховується як середнє значення з цих даних. Проте він не показує діапазону розкиду значень чи однорідності алмазних зерен за міцністю, що є важливим при використанні порошку для створення алмазних матеріалів. Таку

інформацію можна отримати з аналізу вихідних даних шляхом побудови гістограми. Проте набагато зручніше це робити описавши розподіл значень міцності алмазних зерен функцією. Тоді знаючи лише параметри функції, яка описує розподіл міцності для конкретного алмазного порошку легко оцінити однорідність, коректно визначити довірчі інтервали, та інші характеристики міцності алмазних порошків (наприклад оцінити частку порошку, міцність зерен якого потрапляє до заданого інтервалу значень). Для цього необхідно підібрати функцію, яка коректно описує розподіл, та знайти її параметри.

В роботах [117, 118] проводиться дослідження показника міцності алмазного порошку, аналіз розподілу значень міцності, підбір функції розподілу, знаходження параметрів для різних порошків, та визначення довірчих інтервалів. Результати випробування міцності зерен алмазного порошку, синтезованого при 1 % (ат.) бору в шихті, подано в табл. 4.2 [117, 118].

Таблиця 4.2

Значення навантаження руйнування P_i алмазних зерен порошку зернистістю 125/100, синтезованого в системі Mg-Zn-B-C з концентрацією бору в шихті 1 % (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

Із приведених даних відповідно до [119] маємо: $N = 50$, $\sum_{i=1}^N P_i = 688,3$, $P_{av} = 13,766$, $k = 4$, $\sum_{j=1}^N P_j = 202,7$, тому згідно з формулою (2.2) показник міцності алмазного порошку $P = 10,6$ Н.

Знайдемо функцію розподілу окремих зерен по навантаженню руйнування $F(p)$, функцію розподілу показника міцності порошку по навантаженню руйнування $F(P)$ (див. формулу (2.2)) та довірчий інтервал для значення показника міцності ΔP . Функція $F(p)$ показує імовірність того, що окреме алмазне зерно руйнується при навантаженні меншому p . Функція $F(P)$ показує імовірність того, що середнє значення руйнування зерна (показник міцності алмазного порошку) менше ніж навантаження p . Довірчий інтервал для значення показника міцності ΔP показує межі, в які потрапляє значення показника міцності з імовірністю 95 %.

Для того, щоб з'ясувати чи відповідає нормальному розподілу дана вибірка, використовуємо критерій асиметрії та ексцесу [120].

Критерієм «нормальності» розподілу є рівність нулю асиметрії A та рівність трьом – ексцесу E , які знаходимо за формулами:

$$A = \frac{\sum (P_i - P)^3}{ns^2}; E = \frac{\sum (P_i - P)^4}{ns^4};$$

де

$$s = \sqrt{D}; D = \frac{\sum (P_i - P)^2}{n}; n = N - k = 46,$$

s – середнє квадратичне відхилення, D – дисперсія, n – кількість значень вибірки.

Для даної вибірки маємо значення асиметрії $A = 3,1$ та ексцесу $E = -4,5$.

Підраховані квадратичні похибки визначення асиметрії

$$s_A = \sqrt{\frac{6 \cdot (n - 1)}{(n + 1) \cdot (n + 3)}} = 0,3$$

та ексцесу

$$s_E = \sqrt{\frac{24 \cdot n \cdot (n-2) \cdot (n-3)}{(n-1)^2 \cdot (n+3) \cdot (n+5)}} = 0,6$$

показують, що коефіцієнти A та E відрізняються від 0 та 3 відповідно, більш ніж на їхні середньоквадратичні похибки, що не відповідає нормальному розподілу. Це значить, що функція розподілу не належить до сімейства нормальних функцій.

Для опису міцності крихких тіл часто використовують функцію розподілу Вейбулла. Тому відшукаємо параметри цієї функції $F(p)$ для опису даної вибірки. Інтегральна функція розподілу Вейбулла має вигляд [120]:

$$F(p) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{p}{\lambda}\right)^k\right),$$

де k – коефіцієнт форми, λ – коефіцієнт масштабу.

Густина (частотою попадання) значень в інтервал $(p, p + dp)$

$$f(p) = \frac{dF(p)}{dp} = \begin{cases} \left(\frac{k}{\lambda}\right)\left(\frac{p}{\lambda}\right)^{k-1} \exp\left(-\left(\frac{p}{\lambda}\right)^k\right), & p \geq 0 \\ 0, & p < 0 \end{cases}$$

Для вибірки, поданої в табл. 4.2, значення емпіричної функції розподілу шукаємо за формулою:

$$F_n(p_i) = \frac{i}{n},$$

де i – порядковий номер значень навантаження руйнування p при їхньому розміщенні в порядку зростання (див. табл. 4.2). На основі одержаних даних методом найменших квадратів знаходимо параметри функції розподілу Вейбулла: коефіцієнт форми $k = 1,42$, коефіцієнт масштабу $\lambda = 11,62$.

Для вказаних параметрів математичне сподівання μ функції розподілу Вейбулла (величина, що характеризує середнє значення міцності алмазних зерен, тобто характеризує показник міцності) згідно з [120] визначається за допомогою гамма функції $\Gamma(x)$

$$\mu = \lambda \Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right) = 10,6$$

Параметри k та λ для досліджених порошків наведено в табл. 4.3.

Таблиця 4.3

Значення показника міцності P_m , параметри форми k та коефіцієнти масштабу λ функцій розподілу навантаження руйнування для алмазних порошків, синтезованих в системі Mg-Zn-B-C при різних концентрації бору. [117, 118]

Концентрація бору в шихті, %(ат).	$P, \text{Н}$	Параметр форми k	Коефіцієнт масштабу λ
1	10,6	1,4	11,6
5	10,35	1,6	10,9
10	7,83	1,6	8,8
20	4,56	1,27	4,8
40	7	1,5	7,5

Для перевірки гіпотези про те, що функція розподілу Вейбулла $F(p)$ з параметрами $k = 1,42$ та $\lambda = 11,62$ описує вибірку з табл.4.2, використали критерій Колмогорова [120] розбіжності між теоретичною $F(p)$ і емпіричною $F_n(p)$ функціями розподілу

$$D_n = \sup_{|p < \infty|} |F_n(p) - F(p)|; \quad D_n^+ = \sup_{|p < \infty|} (F_n(p) - F(p));$$

$$D_n^- = -\inf_{|p < \infty|} (F_n(p) - F(p))$$

Тут $\sup$, $\inf$ – точна верхня і нижня границі відповідних різниць. Для практичного застосування використовуються формули

$$D_n^+ = \max_{1 \leq i \leq n} \left(\frac{i}{n} - F(p) \right) = 0,046; \quad D_n^- = \max_{1 \leq i \leq n} \left(F(p) - \frac{i-1}{n} \right) = 0,068;$$

$$D_n = \max_{1 \leq i \leq n} (D_n^+, D_n^-) = 0,068$$

При $n \rightarrow \infty$ величина $\sigma^* = D_n \sqrt{n}$ має розподіл Колмогорова [13]

$$F(\sigma^*) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} (-1)^n e^{-2n^2 \sigma^2}$$

Критична область статистики критерію визначається нерівністю

$$\sigma^* > \sigma_{1-\alpha} \quad (4.1)$$

де $\sigma_{1-\alpha}$ – корінь рівняння $F(\sigma^*) = 1 - \alpha$ тобто квантіль розподілу Колмогорова (береться із таблиці розподілу Колмогорова [121]), α – рівень значимості. У випадку, якщо умова (4.1) виконується, гіпотеза відкидається, в іншому випадку немає причин її відкидати. Для рівня значимості $\alpha = 0,95$ значення числа $\sigma_{1-\alpha}$ становить 0,5196 нашої вибірки із об'ємом $n = 46$ для $\alpha^* = 0,068 \sqrt{46}$

Підставляючи у нерівність (4.1) значення σ^* та $\sigma_{1-\alpha}$ бачимо, що $\sigma^* < \sigma_{1-\alpha}$. Отже у відповідності з критерієм Колмогорова функція розподілу Вейбулла $F(p)$ з параметрами $k = 1,42$ та $\lambda = 11,62$ для опису набору значень міцності зерен не відкидається.

Гістограма для міцності зерен алмазного порошку, синтезованого із концентрацією бору 1% (ат.) в шихті по даних в табл. 4.2 та відповідний графік функції густини розподілу Вейбулла у з параметрами k і λ (табл. 4.3) показані на рис. 4.2.

Як видно з рисунка, знайдена функція розподілу досить точно відображає експериментально визначену імовірність значення руйнуючого навантаження для зерен порошку. Визначений показник міцності (середнє значення руйнуючого навантаження) не є найбільш імовірним, в порошок присутні зерна, які руйнуються як при низьких (починаючи від нуля), так і при великих (по відношенню до середнього значення) значеннях навантаження. Більша частина зерен – 58 % руйнується при навантаженні меншому ніж середнє значення. Інтервал навантаження руйнування є широкий. Частина зерен порошку має міцність, яка перевищує середнє значення в декілька разів.

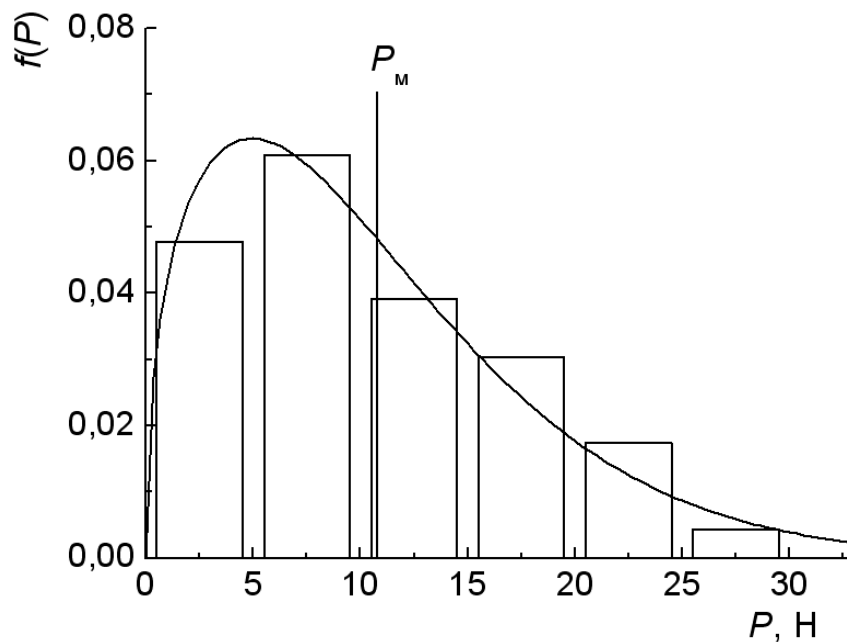


Рис. 4.2 – Густина функції розподілу Вейбулла для алмазного порошку, синтезованого в системі Mg-Zn-B-C з концентрацією бору в шихті 1 % (ат.) [117].

Для визначення довірчого інтервалу ΔP показника міцності алмазного порошку P , який є середнім значенням скоригованої експериментальної вибірки, необхідно знати його функцію розподілу та її параметри. Оскільки розподіл міцності алмазного порошку описується функцією розподілу Вейбулла, то будемо вважати, що розподілом середнього значення вибірки є також ця функція. Знайдемо її параметри для P , після чого відшукаємо інтервал, такий, що P матиме імовірність 95% потрапляння до нього. Числові характеристики для P :

$$M(P) = M(P_i) = P_{\text{сер}} = 10,6 = \Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right),$$

де $M(P)$ – математичне сподівання середнього значення, $M(P_i)$ – математичне сподівання показника міцності

$$D(P) = \frac{1}{n} D(P_i) = \lambda^2 \Gamma\left(1 + \frac{2}{k}\right) - M(P)^2$$

$D(P_i)$ – дисперсія середнього значення, $D(P)$ – дисперсія показника міцності.

Складемо систему рівнянь для знаходження параметрів k та λ для $P_{сер}$.

$$\begin{cases} M(P) = \lambda \Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right) \\ D(P) = \lambda^2 \Gamma\left(1 + \frac{2}{k}\right) - M(P)^2 \end{cases}$$

Із першого рівняння

$$\lambda = \frac{M(P)}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right)}$$

Підставляємо λ в друге рівняння

$$D(P) = \left(\frac{M(P)}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right)} \right)^2 \Gamma\left(1 + \frac{2}{k}\right) - M(P)^2$$

Розв'язуючи дане рівняння чисельними методами, знаходимо $k=11,365$ та відповідно $\lambda=5,018$.

Нижню границю довірчого інтервалу $\underline{P}$ знаходимо із умови, згідно з якою імовірність потрапляння в інтервал $(0, \underline{P})$ становить $(1 - 0,95) / 2 = 0,025$. Тобто

$$\int_0^{\underline{P}} f(P) dP = 0,025$$

$$f(P) = \left[\left(\frac{k}{\lambda} \right) \left(\frac{P}{\lambda} \right)^{k-1} \exp \left(- \left(\frac{P}{\lambda} \right)^k \right) \right] = \left(\frac{11,365}{5,019} \right) \left(\frac{P}{5,019} \right)^{11,365-1} \exp \left(- \left(\frac{P}{5,019} \right)^{11,365} \right)$$

Звідки $\underline{P} = 7,96$

Для верхньої границі $\bar{P}$ імовірність потрапляння в інтервал $(\bar{P}, \infty)$ становить $(1 - 0,95)/2 = 0,025$. Тобто

$$\int_{\bar{P}}^{\infty} f(P) dP = 0,025$$

$$\bar{P} = 12,47 .$$

Таким чином, середнє значення показника міцності $P = 10,6$ Н алмазного порошку синтезованого в системі Mg-Zn-B-C з концентрацією бору 1%(ат) знаходиться в межах інтервалу $(\underline{P}; \bar{P}) = (7,96; 12,47)$ із довірчою ймовірністю 95%, тобто $\Delta P^+ = 1,87$, $\Delta P^- = -2,64$.

Розраховані довірчі інтервали та параметри розподілу для алмазних порошків, синтезованих в системі Mg-Zn-B-C з іншими концентраціями бору в шихті, подано в Табл. 4.4.

Таблиця 4.4

Значення показника міцності P_m , інтервали $(\underline{P}; \bar{P})$ та довірчі інтервали ΔP_m^+ , ΔP_m^- цього показника при довірчій ймовірності 95 % для алмазних порошків, синтезованих в системі Mg-Zn-B-C при різній концентрації бору [117].

Концентрація бору в шихті, %(ат).	P , Н	Інтервал $(\underline{P}; \bar{P})$	ΔP^+ , Н ΔP^- , Н
1	10,6	(7,96; 12,47)	+1,87 -2,64
5	10,35	(6,61; 13,09)	+2,74 -3,74
10	7,83	(5,96; 8,83)	+1 -1,57
20	4,56	(3,36; 5,38)	+0,87 -1,2
40	7	(4,78; 8,83)	+1,8 -2,25

$$\{\Delta P^+ = P + \bar{P}, \Delta P^- = P - \underline{P}\}$$

Із таблиці 4.4 видно, що при всіх концентраціях $\Delta P^+ \neq \Delta P^-$. Це дає підстави стверджувати, що використання розподілу Ст'юдента для знаходження похибок статистичних обрахунків показника міцності алмазних порошків не є коректним.

Коректність даного способу розрахунку довірчих інтервалів було перевірено на розподілах алмазних порошків, синтезованих в системі Ni-Mn-C які відносяться до різних марок в широкому діапазоні міцності [122].

Результати випробування міцності зерен алмазного порошку №1 представлені в Табл. 4.5.

Таблиця 4.5

Результати випробування міцності зерен алмазного порошку марки АС6, синтезованого в системі Ni-Mn-C [121]

i	P_i	i	P_i	i	P_i	i	P_i
1	0,7	8	3,12	15	5,16	22	11,9
2	1,06	9	3,31	16	5,21	23	12,8
3	1,51	10	3,5	17	5,57	24	13,9
4	1,78	11	4,66	18	7,85	25	15,3
5	1,87	12	5,02	19	8,18	26	19,5
6	1,99	13	5,04	20	9,19	27	54,6
7	2,5	14	5,14	21	11,2		

Зі значень, приведених в табл. 4.5, видно, що інтервал значень руйнівного навантаження широкий. В порошку присутні зерна, які руйнуються як при низьких (починаючи від нуля), так і при великих (по відношенню до середнього значення) значеннях навантаженнях. Частина зерен порошку має міцність, яка перевищує середнє значення в декілька разів. Для характеристики однорідності даних використовують коефіцієнт варіації V . Вибірка вважається однорідною, якщо коефіцієнт варіації не перевищує 33 %. Як ми можемо бачити (табл. 4.6), коефіцієнт варіації для всіх досліджуваних порошків більший 33 %, і не

спостерігається зв'язку V з показником міцності. Тобто різні порошки мають різну ступінь неоднорідності незалежно від показника міцності чи ростової системи. Таким чином, важливим завданням є коректний опис такого розподілу даних. Значення показника міцності алмазних порошків, отримані на основі результатів випробувань алмазних зерен на міцність, представлені в табл. 4.6.

Таблиця 4.6.

Характеристики розподілу алмазних зерен за міцністю [122]

	№	Показник міцності P_m	Марка	Коеф. варіації (V), %	Асиметрія (A)	S_A	Ексцес (E)	S_E
Алмазні порошки синтезовані в системі Ni-Mn-C	1	8	AC6	128	3,6	0,4	18,4	0,8
	2	12	AC15	83	1,6		5,8	
	3	19	AC20	71	1,3		4	
	4	21		56	1,1		4,3	
	5	23		84	1,8		6,2	
	6	26	AC32	59	0,9		2,9	
	7	28		71	0,6		2	
	8	33		48	0,5		2,5	
	9	36	AC50	85	1,5		5,3	
	10	37		56	0,8		3,5	
	11	38		51	-0,1		1,9	
	12	43		67	1,3		4,8	
	13	48	AC65	59	0,7		2,7	
	14	60	AC80	52	0,6		3,1	
	15	61		60	0,7		2,2	
	16	76	AC100	93	3,1		14,8	
	17	78		34	-0,3		1,9	
Алмазні порошки синтезовані в системі Mg-Zn-B-C	18	6	AC6	82	1	0,3	3,1	0,6
	19	9		68	0,9		3,4	
	20	11		137	3,4		15	
	21	13	AC15	76	1,8		6,2	
	22	14		102	2,9		14	

Класифікація за міцністю алмазних порошків проведена відповідно до Держстандарту України [18]. Розраховані параметри функції Вейбулла k , λ та Θ для відповідних порошків представлені в табл. 4.7.

Таблиця 4.7

Параметри функції Вейбулла для опису розподілу алмазних порошків за міцністю, мода та довірчі інтервали показника міцності алмазних порошків [122].

Марка	Показник міцн (P_m), Н	Коефіцієнт форми (k)	Коефіцієнт масштабу (λ)	Коефіцієнт зміщення (Θ)	Мода (M)	ΔP_m^+	ΔP_m^-
АС6	8	1,0	6,4	0,5	0,7	2	2
АС15	12	1,2	11,7	0,5	2,7	3	2
АС20	19	2,2	18,0	0	13,7	3	2
	21	2,4	21,7	0	17,5	3	3
	23	1,3	22,4	0	6,6	5	4
АС32	26	0,9	30,2	4,8	—	6	4
	28	1,0	23,9	4,0	—	7	6
	33	1,8	30,2	4,8	23,9	7	5
АС50	36	1,2	34,8	0,9	8,3	13	11
	37	1,8	37,1	2,6	26,7	8	5
	38	1,9	44,0	0	29,4	9	6
	43	1,8	43,4	0	27,8	13	10
АС65	48	1,4	46,7	4,3	24,6	11	8
АС80	60	2,0	65,9	0	46,9	14	10
	61	1,0	44,8	16,8	—	15	10
АС100	76	1,7	72,6	0	43,3	15	10
	78	2,9	79,0	0	76,7	13	8
АС6	6	1,27	4,8	20	3,1	1	1
	9	1,6	8,8	10	4,7	2	1
	14	1,4	11,6	1	11,2	3	2
	11	1,5	11,8	40	5	2	2
АС15	13	1,6	10,9	5	—	4	3

На основі отриманих параметрів визначили значення моди M (найбільш імовірного руйнівного навантаження) кожного алмазного порошку. Як видно (табл. 4.7), значення показника міцності алмазного порошку P_m не співпадає зі значенням найбільш імовірного руйнівного навантаження M , тобто не є найбільш імовірним. Крім того для всіх порошоків показник міцності P_m у порівнянні з модою M має більше значення. Тобто імовірність руйнування зерна при навантаженні, меншому показника міцності, більша.

Параметри розподілу показника міцності розраховували методом моментів. За отриманими параметрами обчислили 95% довірчі інтервали. Отримані значення довірчих інтервалів є несиметричними у відношенні до середнього і є більшими в сторону менших значень міцності. Зі зростанням показника міцності довірчий інтервал збільшується.

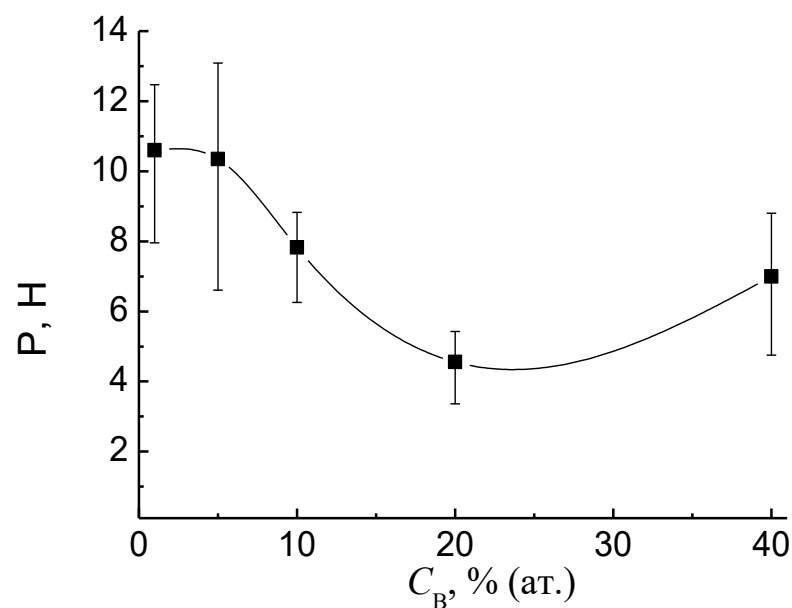


Рис. 4.3 – Залежність показника міцності синтезованого алмазного порошку від концентрації бору в вихідній шихті.

Зміна співвідношення компонент в шихті при кристалізації алмазу приводить до зміни швидкості росту кристалів та впливає на їхні фізико-механічні властивості. Так, дослідження залежності показника міцності від зміни вмісту бору показали, що крива має екстремальний характер (рис. 4.3) – зі

зростанням вмісту бору в шихті міцність алмазних порошків спочатку знижується, досягає мінімального значення при 20 % (ат.), а потім зростає [117].

4.3. Термостабільність алмазних порошків, синтезованих в системі Mg-Zn-B-C.

На міцність алмазу впливає дія високої температури. В [123] показано, що після нагрівання алмазного порошку, синтезованого в системі Ni-Mn-C до температури 900 °C відбувається різке зменшення показника міцності. Під час експлуатації інструменти з полікристалічних, або композиційних матеріалів на основі алмазних порошків зазнають дії високої температури. У результаті алмазні зерна піддаються деградації, що пояснюється взаємодією алмазної ґратки з присутніми в ній включеннями [124], різницею значень коефіцієнтів термічного розширення алмазу та включень в алмазній ґратці [125], різницею зміни об'єму включень при знятті тиску й температури та після нагрівання [124].

Коефіцієнт термостабільності $K_{ТС}$ алмазних порошків, синтезованих в системі Mg-Zn-B-C 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 °C в середовищі аргону. Тривалість термообробки – 10 хв. Результати порівняння показника міцності алмазних порошків, синтезованих в системі Mg-Zn-B-C, до і після термообробки (див. рис. 4.4) [126, 127], засвідчили, що для алмазного порошку до і після термообробки, залежність показника міцності від концентрації бору в шихті має мінімум при концентрації 20 % (ат.) бору [117]. Розраховані значення коефіцієнтів ТС приведені в таблиці

4.8

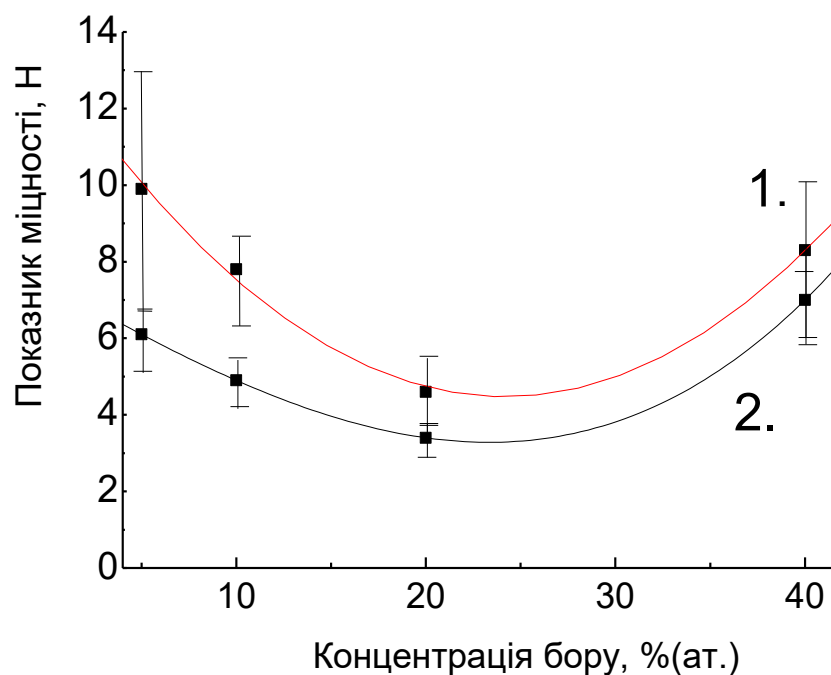


Рисунок 4.4 – Залежності показника міцності алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–B–C, від концентрації бору в шихті: 1 – порошки перед термообробкою, 2 – після термообробки [126].

Таблиця 4.8

Залежність коефіцієнта K_{TC} алмазного порошку зернистістю 125/100, синтезованого в системі Mg–Zn–B–C, від концентрації бору в шихті

Концентрація бору в шихті, % (ат.)	K_{TC}	Категорія термостабільності
5	0,6	СТ
10	0,6	СТ
20	0,7	СТ
40	0,8	ВТ

З наведених вище даних випливає те, що відбувається зниження показника міцності алмазних порошків після термообробки по відношенню до тих же порошків без термообробки у всіх випадках. Тобто при нагріванні

проходять певні процеси, що спричиняють знеміцнення алмазного порошку. В нашому випадку це можна пояснити різницею коефіцієнтів термічного розширення і об'ємного стиснення для алмазу та його включень.

До того ж зауважимо, що з підвищенням концентрації бору в шихті до 20 % (ат.) показник міцності алмазних порошоків, які не піддавали термообробці знижується, що пояснюється збільшенням кількості включень в ґратці алмазу. Традиційно збільшення вмісту домішок призводить до того, що після нагрівання кристалу алмазу зменшується його міцність [128]. В нашому випадку термостабільності зростає. Для алмазних порошоків, одержаних в системі Mg–Zn–B–C, термостабільність залежить лише від рівня внутрішніх напружень, які виникають внаслідок різниці коефіцієнтів терморозширення і об'ємного стиснення алмазу та матеріалу включень, оскільки не відбувається хімічної взаємодії компонент даної системи з вуглецем без тиску. Щоб перевірити правильність такого припущення, необхідно оцінити внутрішні залишкові напруження в алмазних порошках.

4.4. Розрахунок внутрішніх залишкових напружень алмазних порошоків.

Розрахунок залишкових напружень, зумовлених різницею термопружних властивостей фаз і деформацій усадки в багатофазних матеріалах, базується на припущенні про випадковий розподіл у них структурних елементів, макроізотропність матеріалу, ізотропність компонентів, виконання умов рівності та відсутність флуктуацій деформації в межах фази [129].

Формули для розрахунку середніх залишкових напружень у фазах двофазного матеріалу наведено в роботі [130], відповідні формули для трифазного матеріалу – у [101]. Необхідні довідкові матеріали наведено в [131–140], вихідні дані – в табл 4.9.

Таблиця 4.9

вихідні дані для розрахунку залишкових напружень в алмазних зернах,
синтезованих в системі Mg–Zn–B–C.

Назва константи	Одини ця вимір.	Значення [джерело інформації]				
		алмаз	B	B ₄ C	Mg	Zn
Модуль об'ємного стиску K	ГПа	442 [131]	210 [133]	245 [134]	31 [розрах]	69,4 [розрах]
Модуль зсуву μ	ГПа	576 [131]	169 [розрах]	200 [135]	18 [135]	38 [136]
Коефіцієнт лінійного термічного розширення α	$K^{-1} \cdot 10^{-6}$	3,7 [132]	8,3 [137]	4,5 [138]	26 [139]	29,7 [140]
Усадка компонент за рахунок фазового перетворення ϵ	б/р	0	0	0	0	0

Зі збільшенням вмісту бору B у вихідній шихті у включеннях збільшується кількість фаз, які містять бор – бору B та карбїду бору B₄C, відповідно зменшується вміст цинку Zn і магнію Mg. Вважатимемо, що об'єм включень незмінний, змінюється лише співвідношення кількості цих фаз. При цьому співвідношення між кількістю фаз B і B₄C, а також між Zn і Mg постійні.

Залежність залишкових напружень розтягу в алмазних зернах від зміни фаз у включеннях для алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–B–C, показано на рис. 4.5 [141].

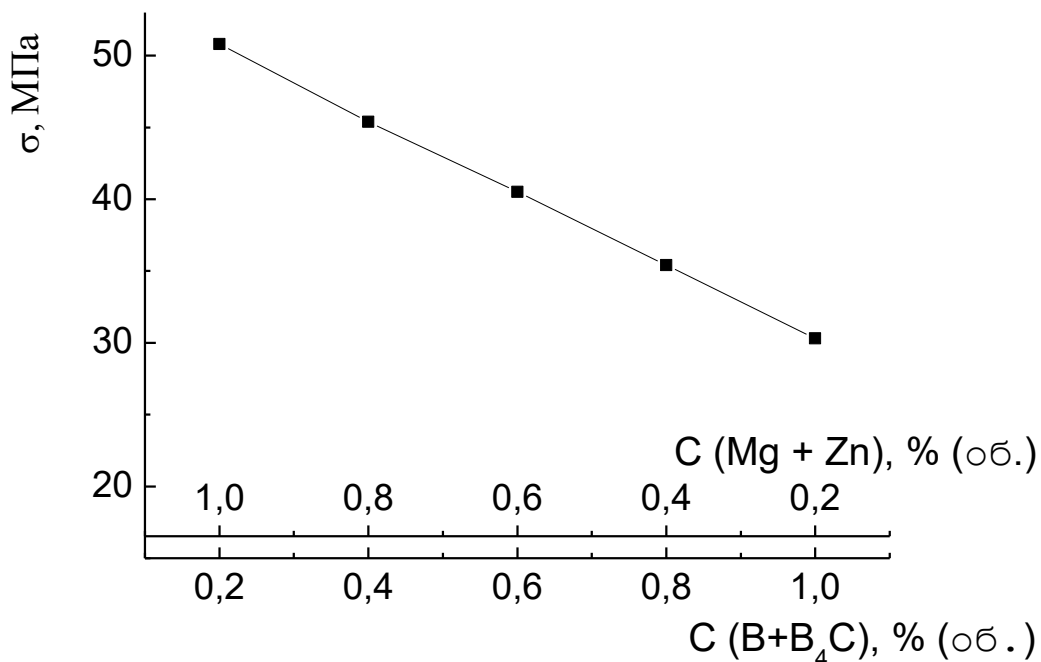


Рисунок 4.5 – Залежність залишкових напружень розтягу в алмазному зерні при температурі 1100 °C від вмісту B і B₄C

Як засвідчили результати розрахунку, зі збільшенням вмісту B і B₄C у включеннях зменшується рівень напружень розтягу у кристалах алмазу при термообробці (1100 °C). Очевидно цим пояснюється виявлене експериментально збільшення коефіцієнта термостабільності від 0,5 до 0,8.

Зміна міцності та термостабільності алмазного порошку зі зростанням вмісту бору в шихті, а також зміна коефіцієнту перетворення вуглецю в алмаз свідчать про те, що бор впливає на процес кристалізації алмазу, хоч концентрація його атомів у сплаві обмежена. Це може відбуватись за умови, що кристалізація алмазу відбувається відповідно з теорією колоїдного чи колоїдно-атомного розчину [142], при цьому бор разом з вуглецем приймає участь у його утворенні. Дисперсними частинками в даному сплаві є як частинки бору, так і

частинки 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. Крім того, ці частинки беруть участь у формуванні включень в алмазних кристалах, але не впливають на їхню загальну електропровідність. Фазові включення мають значний вплив на фізико-механічні властивості кристалів алмазу. Із-за зростання кількості колоїдних частинок бору в розчині при рості алмазних зерен в них зростає кількість включень бору, що знижують їхню міцність.

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 зі зростанням вмісту бору в шихті 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.

Як було показано в вище, 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. Матеріалом включень є фази, які присутні в розплаві - розчиннику вуглецю та утворилися внаслідок дії на систему високих тиску та температури. Розрахунки внутрішніх напружень показують, що зростання вмісту бору та борвмісних сполук у включеннях приводить до зменшення напружень, які виникають при дії температури 1100 °С, що сприяє зростанню коефіцієнта термостабільності.

4.5. Електропровідність алмазу, синтезованого в системі Mg-Zn-B-C.

Внаслідок наявності бору в розплаві він входить в ґратку алмазу як домішка заміщення і викликає в алмазі електропровідність. Електропровідність алмазу змінюється зі зміною концентрації бору в ґратці. Електропровідність алмазу виникає за рахунок утворення центрів провідності діркового типу провідності при входженні бору в кристалічну ґратку алмазу в якості домішки заміщення атомів вуглецю. Концентрація некомпенсованого бору, який входить в ґратку алмазу, залежить від концентрації бору, розчиненого в розплаві сплаву-розчинника і обернена до концентрації атомів азоту, оскільки взаємодія з атомами бору зменшує кількість некомпенсованих центрів бору. Магній є гетером азоту, він запобігає потрапляння його атомів до ґратки алмазу. Отже величина електропровідності алмазу в значній мірі залежить від концентрації розчиненого бору в розплаві.

Дослідження питомого електроопору алмазних порошків, отриманих в системі Mg-Zn-B-C з концентрацією бору 0,17–40 % (ат.) показали (рис. 4.6) [106, 119], що різке збільшення провідності відбувається при збільшенні концентрації бору від 0,17 до 1 %, подальше збільшення вмісту бору незначно впливає на провідність синтезованого алмазного порошку – питомий опір складає $10\text{--}10^2$ Ом·см.

В системі Mg-Zn-B-C зміна вмісту бору в шихті в межах від 5 до 20 % (ат.) практично не впливає на електропровідність одержаних в ній кристалів алмазу. Це можна пояснити тим, що розчинність бору в сплаві магній-цинк не змінюється. Проте при концентрації бору 40 % (ат.) питомий електроопір зростає, тобто електропровідність алмазу, одержаного в цій системі, знижується. Це означає, що концентрація розчиненого бору знижується. Причиною цього може бути зміна співвідношення компонентів розчинника магній-цинк, оскільки частина атомів магнію приймає участь в утворенні сполуки MgB_2C_2 (табл. 3.1).

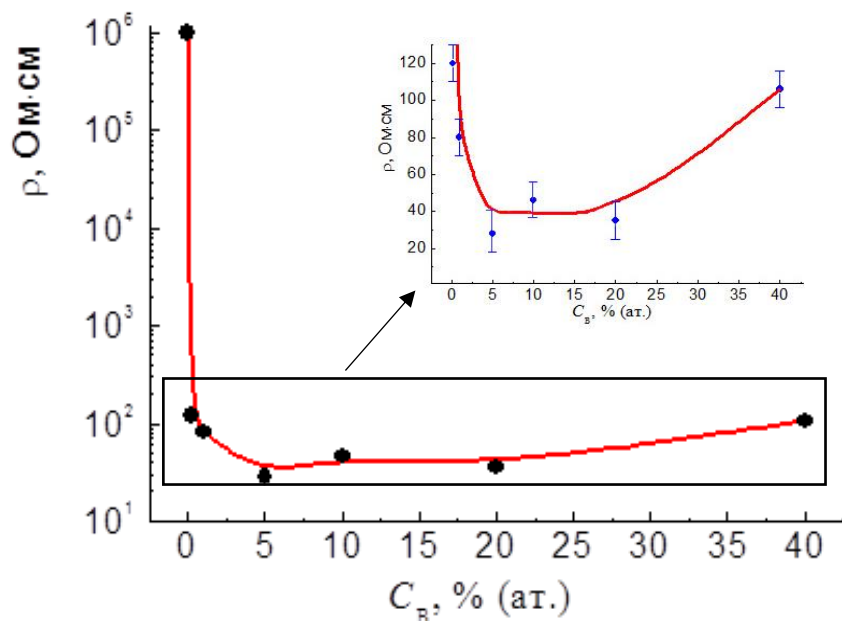


Рисунок 4.6 - Залежність питомого опору синтезованого алмазного порошку від концентрації бору в вихідній шихті.

Крім того відомо [28], 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. Отже, можна зробити висновок, що концентрація розчиненого бору в сплав Mg-Zn-B залежить від співвідношення між вмістом магнію та цинку, і, скоріше за все, зі зростанням вмісту цинку електропровідність алмазу зменшується. Це дає можливість з допомогою зміни співвідношення компонентів магнію та цинку отримувати алмази з заданим значенням електропровідності. Варто відмітити, що при використанні системи на основі нікелю з додаванням бору та титану в якості гетеру азоту найменше значення питомого опору (найкраща електропровідність порошку) складає близько $10^6 \text{ Ohm}\cdot\text{cm}$, що в порівнянні з алмазними порошками, отриманими в системі Mg-Zn-B-C , нижче на 4 порядки [143].

4.6. Використання алмазного порошку, синтезованого в системі Mg-Zn-B-C, для тонкого шліфування сапфіру.

Алмазні порошки широко використовують для обробки поверхні шліфуванням та поліруванням методом вільного абразиву. Проте в процесі шліфування алмазні частинки утворюють конгломерати, які залишають подряпини на поверхні, що негативно впливає на її якість. Причина конгломерації – кулонівська взаємодія між алмазними частинками, на яких зосереджений статичний електричний заряд. Дослідження тонкого алмазного шліфування поверхні сапфіру методом вільного абразиву, яким служили електропровідні алмазні порошки з питомим електроопором 10^2 Ом·см, одержані в системі Mg-Zn-B-C, та алмазні порошки з питомим опором 10^{13} Ом·см, одержані в системі Ni-Mn-C, показали, що використання електропровідних алмазних порошоків запобігає конгломерації та дозволяє отримувати поверхню без подряпин (рис. 4.7) [144].

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. 4).

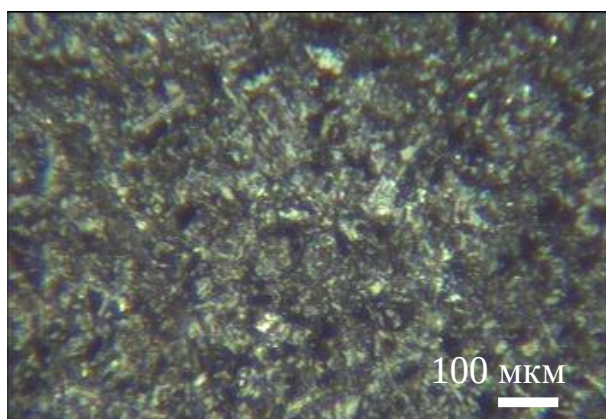
Продуктивність ТАШ пластин із сапфіру алмазним порошком, одержаним в системі Mg-Zn-B-C, має значення, яке на 27 % перевищує аналогічний показник для алмазного порошку АС 15, одержаного в системі Ni-Mn-C. Параметр шорсткості Ra оброблених поверхонь для обох порошоків однаковий.

Окрім продуктивності ТАШ важливим критерієм є якість обробленої поверхні. Аналіз оброблених пластин показує, що на поверхні, обробленій за допомогою алмазного порошку (зразок № 2), присутні подряпини шириною до 100 мкм (рис. 4.7). Наявність подряпин, що перевищують розмір зерен абразиву є характерним негативним явищем при шліфуванні діелектричними алмазними порошками.

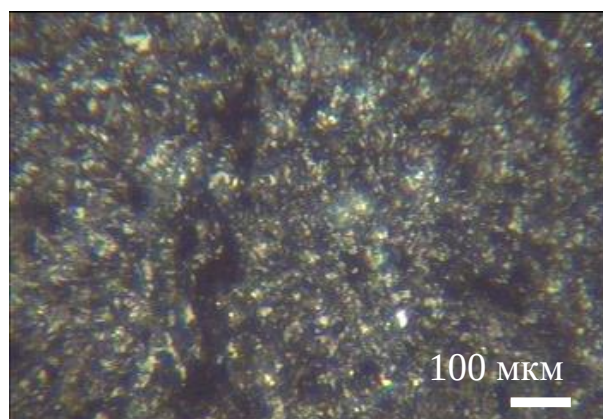
Таблиця 4.10

Характеристики процесу тонкого алмазного шліфування поверхні сапфіру
[144]

Порошок	Продуктивність знімання обробленого матеріалу Q:	
	мг/хв.	мкм/хв
АС6 50/40 (сист. Ni-Mn-C, зразок № 1)	39,7	6
50/40 (сист. Mg-Zn-B-C, зразок № 2)	50,5	7,6
	Шорсткість оброблених поверхонь:	
	Ra, мкм	подряпини
АС6 50/40 (сист. Ni-Mn-C, зразок № 1)	0,12 - 0,15	подряпини шириною до 100 мкм.
50/40 (сист. Mg-Zn-B-C, зразок № 2)	0,12 - 0,15	подряпини відсутні



а)



б)

Рисунок 4.7 – Зображення поверхонь пластин із сапфіру після тонкого шліфування алмазним порошком, синтезованим в системі Mg-Zn-B-C (а); порошком АС 6, синтезованим в системі Ni-Mn-C (б) [144]

Причиною утворення таких подряпин є наявність конгломератів алмазних зерен (конгломерація). 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.

При використанні алмазних порошоків для ТАШ на ефективність і якість обробки поверхонь сапфіру сильний вплив мають їхні морфологічні характеристики. Результати діагностики морфометричних характеристик порошоків (алмазний порошок, одержаний в системі Mg-Zn-B-C, та для порівняння – алмазний порошок, одержаний в системі Ni-Mn-C) наведено в табл. 5, загальний вигляд зерен алмазних порошоків – на рис. 4.8. [144, 106]

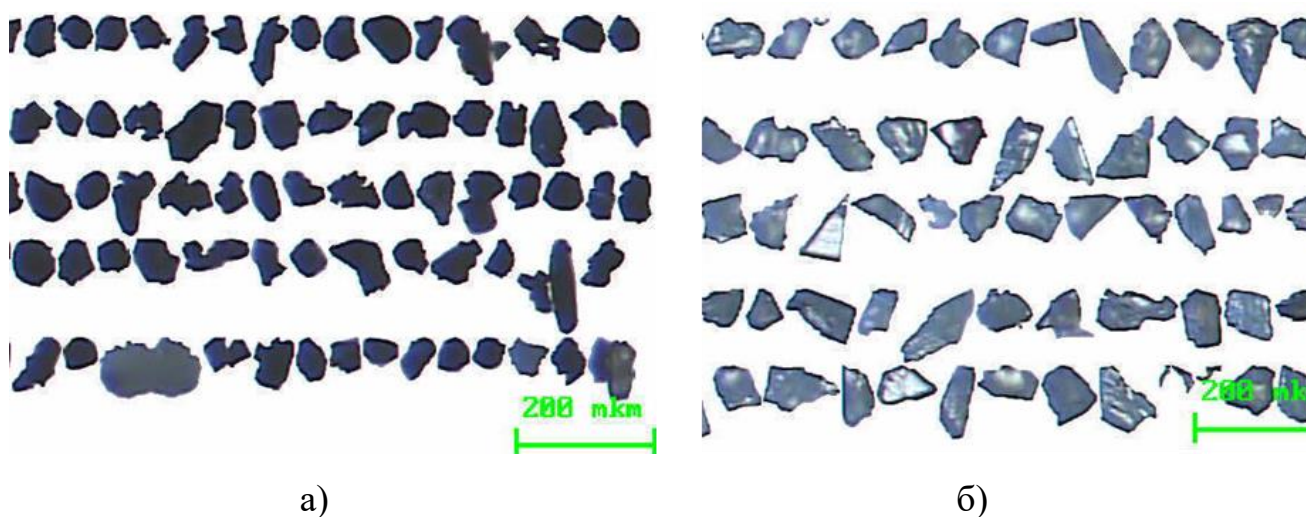


Рис. 4.8 – Зображення окремих зерен алмазних порошоків: порошку, синтезованого в системі Mg-Zn-B-C (а) та порошку AC6, синтезованого в системі Ni-Mn-C.

Таблиця 4.11

Морфометричні характеристики алмазних шліфпорошків статичного синтезу

	Назва характеристик, (позначення)	АС6 50/40 Ni-Mn- С (зразок №1)		50/40 Mg-Zn-B-C (зразок №2)	
		Середнє	Одно- рідність	Середнє	Одно- рідність
Характеристики розміру зерен	Максимальний діаметр Feret, (F_{max} , мкм)	87,24	0,5377	71,23	0,6267
	Мінімальний діаметр Feret, (F_{min} , мкм)	55,42	0,6718	49,2	0,7193
	Середній розмір зерна, (d_c , мкм)	71,33	0,6307	60,21	0,6241
	Еквівалентний діаметр зерна, (d_e , мкм)	63,63	0,6788	55,59	0,6694
Характеристики форми зерен	Коефіцієнт сплюснення зерен (Feret-уплощення зерен) ($K_{упл}$)	0,7146	0,7568	0,8577	0,9542
	Компактність (форм- фактор окружності фактичної поверхні проекції зерна), (f_c)	1,6267	0,3942	1,4335	0,5524
	Еліптичність, (E_l)	1,6204	0,3209	1,4608	0,3876
	Feret-видовження (аналог коефіцієнта форми за ДСТУ 3292 та ГОСТ 9206-80), (F_e)	1,6092	0,3921	1,459	0,4396
Характеристики топографії поверхні	Питомий периметр, ($P_{уд}$, 1/мкм)	0,0871	0,4479	0,089	0,4429
	Шорсткість зерен (Roughness), (Rg)	1,0954	0,5716	1,0813	0,5651
	Кількість зерен в одному караті(N , шт.)	673100		1524200	
	Кількість ріжучих кромок(n , шт.)	7,1		9	
	Кут загострення ріжучих кромок(ϕ , град)	81,36		95,31	

Алмазні порошки, одержані в системі Ni-Mn-C, мають в середньому по 7 ріжучих кромок на зерно з кутом загострення $81,36^\circ$ тоді як зерна порошку, одержаного в системі Mg-Zn-B-C, мають більшу кількість кромок – 9, проте з тупішим кутом загострення – $95,31^\circ$.

За розмірними характеристиками (F_{max} , F_{min} , d_c , d_e), більші значення мають зерна алмазного порошку № 1. Значення Feret-видовження та коефіцієнта сплюснення зерен порошку № 1 більші, тобто вони є більш видовженими та більш плоскими. Зерна порошку № 2 є більш близькими до круга і еліпса за формою. Значення параметра шорсткості Ra та питомого периметра зерен для обох порошків однакові. За однорідністю властивостей форми і розмірів зерен порошків більш однорідними є зерна алмазного порошку № 2.

Різниця атомних розмірів бору і вуглецю викликає викривлення ґратки кристалу алмазу, що веде до зміни фізико-механічних властивостей. Входження в ґратку алмазу бору викликає зміну величини міжфазної енергії межі розподілу кристал – ростове середовище і величини поверхневої енергії алмазу [145]. Зміна міжфазної енергії має вплив на кристалізацію алмазу. Такий ефект спостерігається при кристалізації алмазу в системі Mg-B-C [112], де при збільшенні вмісту бору в інтервалі 0–5 % зростає коефіцієнт перетворення графіт–алмаз, і в системі Mg-Zn-B-C з вмістом бору в інтервалі 0–1 %, де проявляється зміна форми зерен алмазу внаслідок зміни швидкості їхнього росту. Зміна поверхневої енергії алмазу викликає зміну габітусу вирощених алмазних кристалів. Проте при кристалізації алмазу в системі Mg-Zn-B-C гранична розчинність бору та ступінь його входження в ґратку алмазу не змінюються зі зміною концентрації бору в вихідній шихті в інтервалі 5 – 40 % (ат.), отже збільшення вмісту бору в шихті не повинно впливати на габітус кристалів алмазу, вирощених в цій системі.

4.7. Висновки до розділу 4

1. 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.

2. В системі Mg–Zn–B–C, магній взаємодіє з вуглецем, утворюючи карбід MgC_2 . Кристалізація алмазу відбувається при температурі 1800 °C внаслідок розпаду карбиду MgC_2 та виділенні вуглецю в розплав.

3. При кристалізації алмазу наявність цинку в сплаві з магнієм сповільнює швидкість кристалізації за рахунок розчинення частини магнію, що знижує кількість утвореного карбиду магнію MgC_2 та виділення з нього вуглецю в процесі розпаду.

4. 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 АС6–АС15. Зростання концентрації бору в шихті від 5 до 20 % (ат) веде до зменшення вказаного показника в 2 рази

5. 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

6. 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.

7. Внутрішні напруження алмазних порошків залежать від складу включень. При збільшенні вмісту фаз з бором та одночасному зменшенні фаз з магнієм і цинком, внутрішні напруження кристалів алмазу при нагріванні до 1100 °C знижуються, внаслідок чого зростає термостабільність.

8. За рахунок електропровідності зерен алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–B–C, при тонкому алмазному шліфуванні абразивом у вільному стані вдається отримувати поверхню без подряпин.

9. Зерна алмазного порошку, синтезованого в системі Mg-Zn-B-C, в порівнянні з порошком, синтезованим в системі Ni-Mn-C, мають більш еліпсоїдну та сферичну форму і є менш сплюсненими, мають більшу кількість ріжучих кромek з більшим кутом загострення.

10. Використання порошку алмазу, зернистістю 50/40, одержаного в системі Mg-Zn-B-C, з показником міцності, що відповідає марці AC6, дозволяє підвищити продуктивність шліфування на 27% у порівнянні з порошком алмазу тієї ж зернистості, марки AC6, одержаним в системі Ni-Mn-C.

ВИСНОВКИ

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 $\text{Mg}_{51}\text{Zn}_{20}$ та аморфний бор, які утворюють структуру 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.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Вишневский А. С. et al. "Шихта для синтеза электропроводного алмаза. Авторское свидетельство №768133." Авторское свидетельство (1980)
2. Champion, Frank Clive. "Electronic properties of diamonds." Butterworths, (1963) London: Batterworths, – 130.
3. Лейпунский, О. И. "Об искусственных алмазах." Успехи химии 8.10 (1939): 1519-1534.
4. Bundy, F. P., et al. "Diamond-Graphite Equilibrium Line from Growth and Graphitization of Diamond." *The Journal of Chemical Physics* 35.2 (1961): 383-391.
5. Strong, H_M, and R. E. Hanneman. "Crystallization of diamond and graphite." *The Journal of Chemical Physics* 46.9 (1967): 3668-3676.
6. Kennedy, C. Scott, and George C. Kennedy. "The equilibrium boundary between graphite and diamond." *Journal of Geophysical Research* 81.14 (1976): 2467-2470.
7. Pat. 29447609 USA, НКИ 23-209.1 Diamond synthesis / Н.М. Strong. - Publ. 02.08.60.
8. Верещагин, Леонид Федорович. *Синтетические алмазы и гидроэкструзия: Избранные труды*. Eds. И. С. Гладкая, and Е. В. Поляков. Наука, (1982): 95-98.
9. Шульженко, А. А. "О механизме образования синтетических алмазов." *Сверхтвердые материалы в промышленности.—Киев: Госплан УССР* (1973): 9-15.
10. Безруков, Г. Н., В. П. Бутузов, and М. И. Самойлович. "Синтетический алмаз." *М.: Недра* (1976).
11. Федосеев, Д. В., and Б. В. Дерягин. "О нуклеации алмаза." *ДАН СССР.—1977.—238 1* (1977): 91-94.
12. Федосеев, Д. В., and Б. В. Дерягин. "Коллоидные аспекты в теории нуклеации алмаза." *Коллоидный журнал* 41.4 (1979): 750-755.

- 13.Orowan, Et. "Fracture and strength of solids." *Reports on progress in physics* 12.1 (1949): 185.
- 14.Sinclair, J. E., and B. R. Lawn. "An atomistic study of cracks in diamond-structure crystals." *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. Vol. 329. No. 1576. The Royal Society, 1972.
- 15.Field, John Edwin, ed. *The properties of diamond*. Academic Press, 1979.
- 16.Evans, T. I., and J. E. Field. "The properties of natural and synthetic diamond." by JE Field,(Academic Press, London, 1992) p 181 (1992).
- 17.V. R. Howes, R. Berman (Ed.). "Physical Properties of Diamond", *Clarendon Press, Oxford* (1965): 174–183.
- 18.ДСТУ 3292–95 "Порошки алмазні синтетичні". *Загальні технічні умови* (1995): 71
- 19.Новиков, Н. В., et al. "Синтез алмазов." *Київ: Наукова думка* (1987): 160.
- 20.Никитин, Ю. И. "Технология изготовления и контроль качества алмазных порошков." *К.: Наук. думка* (1984): 264.
- 21.Шульженко А. А., et al. "Поликристаллические материалы на основе алмаза *К. : Наукова думка*. (1989): 192 с.
- 22.Назарчук С. Н., at al. "Особенности формирования поликристаллов при спекании под высоким давлением алмазных порошков различной дисперсности" *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля*, 11 (2008): 157–164.
- 23.Шульженко А. А. "Определение предела прочности синтетических алмазов октаэдрического габитуса при сжатии" *Сверхтвердые материалы для промышленности. – Киев*. (1973): 9–15
- 24.Новиков Н. В., В. И. Мальнев, Г. А.Воронин. "О методике определения прочности алмазных шлифпорошков" *Сверхтвердые материалы*. 2 (1983): 24-27.
- 25.Воронин Г. А., et al. "Влияние включений на прочность синтетических алмазов при высоких температурах" *Сверхтвердые матер* 2 (1984): 33–37.

- 26.Ed. by J.E. Field "The properties of diamond" *London: Academic Press*, (1979): 674.
- 27.Футергендлер С. И., В. В. Шеманин, and Г. В. Хателишвили "Включения в синтетических алмазах" *Алмазы* 3. (1968): 5-9.
- 28.Вишневский А. С. "О некоторых закономерностях роста и анизотропии свойств монокристаллов синтетического алмаза" *Синтетические Алмазы*, (1976).
- 29.Grenville-Wells, H. Judith, and Kathleen Lonsdale. "X-ray study of laboratory-made diamonds." *Nature* 181.4611 (1958): 758-759.
- 30.Безруков, Г. Н., et al. "Изучение состава включений в синтетических кристаллах алмаза методом локального анализа." *Докл. АН СССР*. Vol. 204. No. 1. 1972.
- 31.Wong, Joe, and F. W. Lytle. "Nature of catalytic impurities in synthetic diamonds. An identification using extended x-ray absorption fine structure." *Journal of Applied Physics* 51.1 (1980): 280-282.
- 32.Варда П. "О составе и структурных формах металлических включений в синтетических алмазах" *Сверхтвердые материалы* 3 (1981): 27 – 30.
- 33.Заднепровский Б. И., Ю. А. Детчуев, and М. И. "Самойлович. рентгенографическое исследование фазового состава среды кристаллизации и включений в синтетических алмазах" *Сверхтвердые материалы*, 3 (1982): 15 – 19
- 34.Шульженко, А. А. "Определение предела прочности синтетических алмазов при сжатии." *Синтетические алмазы. Киев, «Наукова думка* 6 (1969): 27-31.
- 35.Богатырева, Г. П., et al. "Влияние включений в кристаллах синтетических алмазов на характер их износа в буровых коронках." *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения* (2011).
- 36.ТУ, У. "У 28.4-05417344-2003. Шлифпорошки синтетических алмазов марок АС200, АС250, АС300, АС350, АС400. Технические условия. Введ. 01.09. 03." *К.: Госстандарт Украины* (2003).

- 37.Бугаев, А. А., В. Н. Лившиц, and В. В. Иванов. "Синтетические алмазы в геологоразведочном бурении.," *Киев: Наукова думка* (1978):
- 38.Новиков, Н. В., et al. "Повышение износостойкости бурового инструмента, оснащенного синтетическими алмазами." *Сверхтвердые материалы* (2009).
- 39.Карпенко, Г. В. "Влияние среды на прочность и долговечность металлов." Киев: *Наук. Думка*, (1976): 125.
- 40.Dyer, H. B., and V. R. Conradi. "Properties of natural debdust and its use in diamond saw blades." *Industrial Diamond Review* 32.381 (1972): 335.
- 41.Францевич, И. Н., Ф. Ф. Воронов, and С. А. Бакута. "Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов." *Киев: Наукова думка* 286 (1982).
- 42.Корнилов Ю. П., and В. И. Ноздрачев. "Испытания алмазных порошков на прочность." *Алмазы и сверхтвердые материалы* 1 (1983): 10-12.
- 43.Гаргин В. Г. "Влияние включений в алмазах на их прочность." *Сверхтвердые материалы* (1983).
- 44.Гаргин, В. Г. "Влияние продолжительности нагрева на прочность синтетических алмазов." *Сверхтв. материалы* 6 (1980): 23-25.
- 45.Иоффе М. М., М. А. Маурак and А. В. Ножкина. "К вопросу о взаимодействии алмаза с некоторыми металлами." *В кн.: Внедрение алмазов в промышленность. - М.: НИИМАШ* (1967): 55-62.
- 46.Мухин М. Е., М. Ф. Ярмач and В. В. Попов. "Прочностные свойства алмазов марки САМ различной крупности." *Алмазы и сверхтвердые материалы* 8 (1974): 4-6.
- 47.Борисенко В. А., et al. "Влияние температуры и высоких давлений на механические свойства алмаза." *В сб.: Синтетические алмазы - ключ к техническому прогрессу. 4.1. Киев: Наук.думка*, (1974): 53-59.
- 48.Пинес Б. Я., and З. З. Зыман, "К вопросу об "униполярной" поверхностной диффузии в системе He Ti". *Физика металлов и металловедение* 25.5 (1968): 840-844.
- 49.Бутыленко А. К., and И. Ю. Игнатьева, "Диаграмма плавкости системы Mn-Ni-C". *Докл. АН УССР, сер.А*, 1 (1976): 77-80

- 50.Гаргин, В. Г. "Термическое разрушение синтетических алмазов." *Сверхтвердые материалы* 2 (1982): 17-20.
- 51.Белянкина, А. В. "Влияние высокотемпературного отжига на структуру монокристалла синтетического алмаза". *Синтетические алмазы* 3 (1971): 22-24.
- 52.Безруков Г. Н., Г. В. Хателишвили, and С. И. Футергендлер, "Исследование термостойкости кристаллов синтетического алмаза марки САМ в различных средах". *Алмазы* 6 (1971): 4-9.
- 53.Гаргин В. Г. "Влияние условий нагрева на прочность синтетических алмазов". *Сверхтвердые материалы* 4 (1981): 9-11.
- 54.Бакуль В. Н., Н. В. Цыпин, В. Г. Гаргин, "Изменение прочности синтетических алмазов в условиях изготовления матриц буровых инструментов". В кн.: *Физико-химические проблемы синтеза сверхтвердых материалов. Киев: ИСМ АН УССР* (1978): 141-144.
- 55.Ершова Т. П., Д. С. Каменецкая, and Ю. А. Литвин. "Т-Р-С диаграммы состояния систем Ni-C и Co-C до давления 100 кбар". В сб.: *Высокие давления и свойства материалов. - Киев: Наук.думка* (1980): 63-68
- 56.Evans, T., and J. Sykes. "Indentation hardness of two types of diamond in the temperature range 1500° C to 1850° C." *Philosophical Magazine* 29.1 (1974): 135-147.
- 57.Шульженко А. А., И. Ю. Игнатьева. "Металлографические и рентгеноструктурные исследования сплавов магний - углерод, полученных при высоких давлениях и температурах". *Обработка материалов при высоких давлениях: Сб. науч. тр. - Киев: ИПМ АН УССР* (1987): 80-81.
- 58.Шульженко А. А., et al. "Диаграмма состояния системы при-С при давлении 7,7 ГПа" *Сверхтв. материалы*. 4 (1988): 17-21.
- 59.Дубовка Г. Т., "О возможности получения соединений углерода с оловом и цинком при высоких давлениях" *Физика и техника высоких давлений. - 3* (1963): 47-49.
- 60.Shulzhenko, A. A., et al.. *Sverkhtverdye Materialy*. 4 (2000): 10.

61. Turkevich, V. Z. "Thermodynamic calculation of the phase diagram of the Zn-C system at pressures up to 8 GPa." *Sverkhtverdye Materialy(Ukraine)* 4 (2000): 14-18.
62. Shulzhenko, A. A., et al. "Synthesis, Sintering and Properties of Superhard Materials." *Institute for Superhard Materials, Kiev* (2000).
63. Самсонов В. Г., Н. Н. Журавлев, И. Г. Амнуэль. *Физика металлов и металловедение*. (1956): 309.
64. Ekimov, E. A., et al. "Superconductivity in diamond." *nature* 428.6982 (2004): 542-545.
65. Шульженко, А. А., et al. "Влияние условий кристаллизации алмаза в системе карбид бора–углеродсодержащее вещество на содержание в нем примеси бора." *Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология. Москва, город Троицк* (2012): 458-462.
66. Dubrovinskaia, Natalia, et al. "Superconductivity in polycrystalline boron-doped diamond synthesized at 20 GPa and 2700 K." *Journal of applied physics* 99.3 (2006): 033903.
67. Вишне夫斯基 А. С. et al. "Шихта для синтеза электропроводного алмаза. Авторское свидетельство №768133." Авторское свидетельство (1980)
68. Li, H. S., et al. "High-pressure synthesis and characterization of thermal-stable boron-doped diamond single crystals." *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 27.3 (2009): 564-570.
69. Zhang, J. Q., et al. "Effects of the additive boron on diamond crystals synthesized in the system of Fe-based alloy and carbon at HPHT." *Diamond and related materials* 16.2 (2007): 283-287.
70. Blank, V. D., et al. "The influence of crystallization temperature and boron concentration in growth environment on its distribution in growth sectors of type IIb diamond." *Diamond and related materials* 16.4 (2007): 800-804.
71. Ma, LiQiu, et al. "Effect of additive boron on type-Ib gem diamond single crystals synthesized under HPHT." *Chinese Science Bulletin* 55.8 (2010): 677-679.

72. Ushizawa, Koichi, et al. "Boron concentration dependence of Raman spectra on {100} and {111} facets of B-doped CVD diamond." *Diamond and related materials* 7.11 (1998): 1719-1722.
73. Wurzinger, P., et al. "Investigation of the boron incorporation in polycrystalline CVD diamond films by TEM, EELS and Raman spectroscopy." *Diamond and Related Materials* 6.5-7 (1997): 763-768.
74. Li, Rongbin. "A molecular dynamics study of boron and nitrogen in diamond." *Solid state communications* 135.3 (2005): 155-157.
75. Ma, LiQiu, et al. "Effect of additive boron on type-Ib gem diamond single crystals synthesized under HPHT." *Chinese Science Bulletin* 55.8 (2010): 677-679.
76. Устинцев В. М., В. Б. Крук. "Свойства алмазов, легированных бором" *Синтетические алмазы* 2 (1976): 21–25.
77. Cannon, P., and E. T. Conlin. "Formation of diamond. III. Effects of silicon on the nucleation and growth of diamond. Comparison of effects with other light atom impurities." *Journal of the American Chemical Society* 86.21 (1964): 4540-4544.
78. Шульженко А. А., et al. "Поликристаллические материалы на основе алмаза К. : Наукова думка. (1989): 192 с.
79. Шульженко А. А. "Исследование изменения давления в условиях высоких температур при синтезе сверхтвердых материалов" *Влияние высокого давления на вещество. – К. : ИПМ АН УССР (1977): 113–117.*
80. Герасимович А. В. "Влияние толщины заусенца на характеристики сжатия и прочность камер высокого давления." *Синтетические алмазы* 2 (1975): 15-18.
81. Виноградов С. А., and В. М. Доценко. "Обобщение результатов испытаний горных пород на наковальнях Бриджмена с целью выбора материала контейнера АВД." *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент–техника и технология его изготовления и применения* 13 (2010): 352–357.

- 82.Виноградов С. А. "Критерии подобия для моделирования процесса сжатия тонкого диска между плоскими наковальнями Бриджмена." *Сверхтвердые матер* 2 (2003): 18-25.
- 83.Виноградов С. А. "Анализ результатов сжатия дисков плоскими наковальнями бриджмена в рамках безразмерного анализа." *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент—техника и технология его изготовления и применения* 14 (2011): 352–357.
- 84.Чернієнко О. І., et al. "Вибір матеріалу для контейнера апарату високого тиску за характеристиками деформування на ковадлах бріджмена" *«Структурна релаксація у твердих тілах» Збірник наукових праць. Вінниця: ТОВ «Фірма Планер»* (2012): 101-102
- 85.Бакуль, В. Н., А. В. Герасимович, and С. А. Ивахненко. "Зависимость напряжений сдвига литографского камня и пирофиллита от давления." *Синтетические алмазы* 2 (1976): 25-30.
- 86.Прихна А. И., et al. "О влиянии высокого давления на э. д. с. термопар в камерах типа «наковальни с углублением»". *Влияние высоких давлений на вещество. – Киев: ИПМ АН УССР.* (1978): 103–108.
- 87.Уманский Я. С., and Н. В. Чириков. "Рентгенография материалов" *Физическая энциклопедия. – М. : Большая Российская энциклопедия.* 4 (1994): 377–378.
- 88.Марків, В. Я., and Н. М. Белявіна. "Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами". *Конструктивні та функціональні матеріали. – Л. : Видавництво НТШ.* 1997: 260–261.
- 89.Олейник Г. С., et al. "Влияние дисперсности исходных порошков алмаза на особенности формирования микроструктуры материалов на их основе". *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – К. : ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ АЛКОН НАНУ,* 8 (2005): 205–215.

90. List, E., J. Frenzel, and H. Vollstaedt. "A new system for single particle strength testing of grinding powders." *Industrial diamond review* 1 (2006): 42.
91. Новиков, Н. В., Г. П. Богатырева, and Г. А. Петасюк. "К вопросу повышения информативности морфологических характеристик порошков из сверхтвердых материалов, определяемых на видео-компьютерных диагностических комплексах." *Сверхтвердые матер.* 3 (2005): 73-85.
92. Петасюк Г. А. "Системно-критеріальний метод кількісної оцінки однорідності надтвердих дисперсних матеріалів" *Фізико-хімічна механіка матеріалів.* 5 (2003): 101–105.
93. Новіков М. В. et al. "Спосіб оцінки однорідності абразивного порошку " *Пат. на винахід №53964 , Бул.№2* (2006)
94. Писаренко, Г. С. "Сопротивление материалов: Учебник для вузов/Писаренко ГС, Агарев ВА, Квитка АЛ, Попков ВГ, Умянский ЭС." *Под общ. ред. Писаренко ГС Киев: Вища школа. Головное издво* (1979).
95. Фихтенгольц, Г. М. "Курс дифференциального и интегрального исчисления. Т. 2. ГМ Фих-тенгольц." *М. : Наука.* 2 (1969): 800.
96. Петасюк, Г. А., and Г. П. Богатырева. "Экстраполяционно-аналитический метод определения удельной поверхности порошков сверхтвердых материалов." *Сверхтвердые матер* 6 (2007): 65-76.
97. Новіков М. В., Г. П. Богатирьова, and Г. А. Петасюк. "Спосіб визначення зовнішньої питомої поверхні надтвердих дисперсних матеріалів " *Пат. на винахід №78937 Бул. №5* (2007).
98. ТУ У 28.4–05417344–075-2003. Шлифпорошки синтетических алмазов марок АС200, АС250, АС300, АС350, АС400. К.: Госстандарт Украины, 2003. – 10 с
99. Бега Н. Д., О. Н. Григорьев, and А. В. Степаненко. "Исследование напряженно-деформированного состояния композиционного материала алмаз –SiC" *Доповіді НАН України.* 1 (2003): 67–71.
100. Картузов В. В, at al. "Метод прогнозирования упругих характеристик алмазных композитов" *Порошковая металлургия.* 11–12 (2001): 85–91

- 101.Бочечка А. А. "Остаточные напряжения в композите, полученном пропиткой кремнием алмазного порошка при высоком давлении" *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его применения.* — Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ АЛКОН НАНУ. (2004): 132 — 135.
- 102.Хорошун, Л. П. "Методы теории случайных функций в задачах о макроскопических свойствах микронеоднородных сред." *Прикл. механика.*— 1978.—14 2 (1978): 3-17.
- 103.Григорьев О. Н., В. И. Трефилов, and Л. П. Хорошун. "Остаточные напряжения в двухфазных керамических материалах" *Материалы III Всесоюзного симпозиума «Технологические остаточные напряжения».* Москва: Изд-во АН СССР. (1988): 129–133.
- 104.Безимьянний Ю. Г., В. Г. Боровик, А. В. Степаненко. "Дослідження взаємозв'язку композиту алмаз + SiC з його структурним станом" *Доповіди НАН України.* 2 (2003): 90–93.
- 105.Чернієнко, О. І., Н. М. Білявина, and О. О. Бочечка. "Фазові перетворення в системі магній–цинк–бор–вуглець при різній концентрації бору в умовах високого тиску і температури." *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент–техника и технология его изготовления и применения* (2010): 246-249.
- 106.Чернієнко О. І., et al. "Особливості кристалізації алмазу в системі Mg–Zn–B–C" *Сверхтвердые материалы.* 6 (2015): 18–33.
- 107.Лякишев, Н. П., О. А. Банных, and Л. Л. Рохлин. "Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т." М.: Машиностроение 1 (1997): 586.
- 108.Тонков, Е. Ю. "Фазовые превращения соединений при высоком давлении." М.: Металлургия Под ред. Е. Г. Понятовского (1988): 358.
- 109.Іценко П. П. Діаграма стану і закономірності синтезу кубічного нітриду бору в системі Mg–B–N: Автореф. дис.... канд. техн. наук. – Київ 2006. Diss. Автореф. дис.... канд. техн. наук, 2006.

110. Туркевич, В.З., Т.О. Пріхна, А.В. Козирев "Діаграма стану системи Mg-B при тиску 2 GPa." *Фізика і техніка високих давлень* 18. 2 (2008): 1–15.
111. Богатырева, Г. П. et al. "Влияние структуры кристаллов алмаза на физико-механические свойства алмазных порошков." *Фізика високих давлень* 19. 2 (2009): 20–25.
112. Вишневский, А. С., А. Г. Гонтарь, and А. А. Шульженко "Шихта для синтеза электропроводного алмаза". *Авторское свидетельство №768133* (1980).
113. Шульженко, А. А., et al. "Особенности синтеза алмазов в ростовых системах, содержащих цинк и магний". *Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. – К.: Изд-во ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины*, (2000): 15–22.
114. Коваленко, Т. В., et al. "Особенности выращивания монокристаллов алмаза в системах на основе магния при температуре до 2000° С." *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент–техника и технология его изготовления и применения* 13 (2010): 255–259.
115. Лякишев, Н. П., О. А. Банных, and Л. Л. Рохлин. "Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т." *М.: Машиностроение* 3 Книга 1 (2001): 972.
116. Игнатьева И. Ю., О. М. Барабаш, Т. Н. Легкая. "Изучение эволюции диаграммы состояния системы Mg-C в зависимости от давления на основе термодинамических расчетов" *Сверхтвердые материалы*. 5 (1990): 3-7.
117. Чернієнко О. І., et al. "Міцність алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C." *Сверхтвердые материалы* 2 (2012): 29-37.
118. Чернієнко О. І., et al. Вплив концентрації бору в системі Mg-Zn-B-C на властивості синтезованих в умовах високого тиску алмазних порошків та спечених з них полікристалів / 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.

- 119.Бакуль В. Н., А. А. Шульженко, А. Ф. Гетьман "Синтез алмаза" *Пат. на винахід №1377104*. (1975).
- 120.Амосова, Н. Н. "Вероятностные разделы математики: учеб. для бакалавров техн. направлений под ред. ЮД Максимова." *Спб.: «Иван Федоров»*. (2001): 592.
- 121.Гнеденко, Борис Владимирович, Юрий Константинович Беляев, and Александр Дмитриевич Соловьев. "Математические методы в теории надежности. Основные характеристики надежности и их статистический анализ." (1965): 524.
- 122.Чернієнко О. І., О. О. Бочечка and Ю. В. Сирота "Статистичне дослідження статичної міцності алмазних порошків" *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, "ЛОГОС"*. 16 (2013): С. 319–325.
- 123.Шульженко, А. А., et al. "Поликристаллические материалы на основе алмаза К. : Наукова думка. (1989): 192 с.
- 124.Гаргин, В. Г. "Термическое разупрочнение алмазов синтезированных в системе Ni–Mn–C" *Влияние высокого давления на структуру и свойства материалов К.: ИСМ АН УССР*. (1983): 93–102.
- 125.Детчуев, Ю. А., В. А. Лаптев, М. Г. Бондаренко. "Воздействие высокой температуры на монокристаллы алмаза марки САМ" *Алмазы и сверхтвердые матер.* 6 (1976): 1–3.
- 126.Чернієнко, О. І., et al. "Вплив бору на міцність та термостабільність алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C." *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент–техника и технология его изготовления и применения* (2011).
- 127.Чернієнко О. І., Т. О. Косенчук, and Г. Д. Ільницька. "Термостабільність алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C" *Сверхтвердые, композиционные материалы и покрытия: получения, свойства, применение. – К.: ИСМ НАН Украины*. (2011): 133-136.

- 128.Воронин Г. А., В. И. Мальнев, Г. Ф. Невструев. "Влияние включений на прочность синтетических алмазов при высоких температурах" *Сверхтвердые матер.* 2 (1984): 33–37.
- 129.Хорошун, Л. П. "Методы теории случайных функций в задачах о макроскопических свойствах микронеоднородных сред." *Прикл. механика.*— 1978.—14 2 (1978): 3-17.
- 130.Григорьев О. Н., В. И. Трефилов, Л. П. Хорошун. "Остаточные напряжения в двухфазных керамических материалах" *Матер. III Всесоюз. Сим поз. «Технологические остаточные напряжения».* – М.: Изд-во АН СССР. (1988): 129–133.
- 131.Картузов, В. В. at al. "Метод прогнозирования упругих характеристик алмазных композитов" *Порошковая металлургия.* 11-12 (2001): 85–91.
- 132.Григорьев, И. С., and В. З. Мейлихов. "Физические величины. Справочник/Под ред. И. С. Григорьева, В. З. Мейлихова." М.: *Энергоатомиздат* (1991): 1232.
- 133.Sanz, Delia Nieto, Paul Loubeyre, and Mohamed Mezouar. "Equation of state and pressure induced amorphization of β -boron from X-ray measurements up to 100 GPa." *Physical review letters* 89.24 (2002): 245501.
- 134.Thévenot, Francois. "Boron carbide—a comprehensive review." *Journal of the European Ceramic society* 6.4 (1990): 205-225.
- 135.Gieske, J. H., T. L. Aselage, and David Emin. "Elastic properties of boron carbides." *AIP Conference Proceedings.* Vol. 231. No. 1. AIP, 1991.
- 136.Кошкин, Н. И., and М. П. Ширкевич. "Справочник по элементарной физике: изд. седьмое стереотипное." (1976): 255.
- 137.Чиркин В. С. "Теплофизические свойства материалов ядерной техники. Справочник" М., *Атомиздат.* (1968): 474.
- 138.Feinle, Paul, and Heinrich Knoch. "Product Development with SiC and B₄C Ceramics." *3rd European Symposium on Engineering Ceramics.* Springer Netherlands, 1991.

139. "Энциклопедия неорганических материалов" Под ред. И. М. Федорченко. В 2-х т. К.: Главная редакция УСЭ, 1 (1977): 840 с.
140. "Энциклопедия неорганических материалов" Под ред. И. М. Федорченко. В 2-х т. К.: Главная редакция УСЭ, 2 (1977): 840 с.
141. Чернієнко О. І., and О. О. Бочечка. "Розрахунок внутрішніх залишкових напружень у зернах алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–B–C" *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сборник научных трудов. – Вып. 15 – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, "ЛОГОС", 15 (2012): 321–324.*
142. Лоладзе, Н. Т., and М. П. Церодзе. "О влиянии поверхностных свойств металлического расплава на процесс алмазообразования в системе Me—C." *Сверхтвердые материалы* (2010).
143. 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.
144. Логінова О. Б. *Високотемпературні капілярні процеси в системах металевий розплав – різні модифікації вуглецю та нітриду бору: автореф. докт. хім. наук. Diss. Автореф. дис. докт. хім. наук, 2002*
145. Чернієнко О. І., et al. "Використання алмазного порошку, синтезованого в системі Mg-Zn-B-C, для тонкого шліфування сапфіру" *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сборник научных трудов. Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, "ЛОГОС". 17 (2014): 471–476.*

ДОДАТОК

“Затверджую”
 Заст. директора ІНМ НАН
 України ім. В.М.Бакуля,
 докт. техн. наук, проф.
 С.А. Клименко
 20 03 2017 р.



“Затверджую”
 Директор ТОВ «Полтавська
 інформаційно-виробнича фірма
 «ВЗЛЕТ»
 Петрусевич Ю.М.
 20 03 2017 р.



АКТ

дослідно-промислової перевірки процесу алмазного шліфування плоских
 поверхонь оптоелектронних деталей з сапфіру

Даний акт складено представниками Інституту надтвердих матеріалів
 ім. В. М. Бакуля НАН України: зав. відділу Бочечкою О.О., м.н.с. Говрило-
 вою В.С., і м.н.с. Чернієнком О.І. з одного боку та представником ТОВ
 «Полтавська інформаційно-виробнича фірма «ВЗЛЕТ», (36034, м. Полтава,
 вул. Садовського, буд.6) інженером Шпигуном О.В. – з другого боку, в тому,
 що з 14 березня 2017 року по 17 березня 2017 року в умовах ТОВ «Полтавсь-
 ка інформаційно-виробнича фірма «ВЗЛЕТ» була проведена дослідно-
 промислова перевірка обробки плоских поверхонь оптоелектронних деталей
 із сапфіру (площина С).

Тонке алмазне шліфування (ТАШ) пластин з сапфіру виконувалась на
 сталевому шліфувальнику діаметром 100 мм з допомогою абразивів у віль-
 ному стані – електропровідних алмазних порошків АС6 зернистістю 50/40,
 синтезованих в системі Mg-Zn-B-C (зр. № 1), і стандартних алмазних порош-
 ків АС6 – 50/40 ДСТУ 9206-80 (зр. № 2)

1. Оброблювані деталі

Оброблювались блоки діаметром 60 мм із 3 сапфірових пластин загал-
 ьною площею 16,75 см². Кристалографічна орієнтація оброблювальних по-
 верхонь – [0001].

2. Режими обробки

- частота обертання інструменту, об/хв. – 90;
- зусилля притискання інструменту до деталі, Н – 50,5;
- довжина штриха, мм – 50;
- зміщення штриха, мм – 30;
- максимальний ексцентриситет, мм – 39;

Склад суспензії: дистильована вода – 1000 мл; абразив – 250 карат; гліцерин
 – 20 мл.

6. Обладнання

- Шліфувально-полірувальний верстат мод. 2ШП-200М.

7. Результати дослідно-промислової перевірки

В результаті дослідно-промислової перевірки встановлено, що в процесі тонкого шліфування плоских поверхонь оптоелектронних деталей з сапфіру (площина С) досягаються наступні показники :

- продуктивність знімання обробленого матеріалу
- зраз. № 1, мг/хв. – 50,0 (7,5 мкм/хв.),
- зраз. № 2, мг/хв. – 39,7 (6,0 мкм/хв.);
- шорсткість оброблених поверхонь:
- зраз. № 1 – $Ra = 0,12 - 0,15$ мкм (подряпини відсутні)
- зраз. № 2 – $Ra = 0,12 - 0,15$ мкм (подряпини шириною до 100 мкм)

8. ВИСНОВКИ

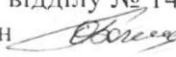
Алмазний порошок, АС 15 зернистістю 50/40, синтезований в системі Mg-Zn-B-C, задовільняє вимогам виробництва за продуктивністю та якістю обробки при тонкому алмазному шліфуванні плоских поверхонь деталей із сапфіру та рекомендуються для впровадження в дрібно-серійному виробництві елементів та підкладок із сапфіру для оптоелектронної техніки.

Від ІНМ НАН України:

Представники ІНМ НАН України

ім. В.М. Бакуля:

зав. відділу № 14.,

д.т.н.  О.О.Бочечка

м.н.с.  В.С. Гаврилова

м.н.с.  О.І. Чернієнко

Від ТОВ «Полтавська інформаційно-виробнича фірма «ВЗЛЕТ»:

Представник ТОВ «ВЗЛЕТ»:

Інж.  Шпигун О.В.