

Національна академія наук України
Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

ЛЯМЦЕВА АННА ОЛЕКСІЇВНА

УДК 621.9.025.7

ДИСЕРТАЦІЯ

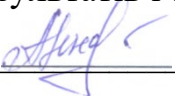
**«Підвищення зносостійкості алмазних полікристалів, сформованих за
високого тиску та високої температури з алмазних порошків
ростової системи Mg–Zn–C»**

Спеціальність 132 – «Матеріалознавство»

(13 – механічна інженерія)

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії

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

 _____ Лямцева А. О.

Наукові керівники: **Бочечка Олександр Олександрович**, доктор технічних
наук, професор, член-кореспондент НАН України
Клименко Сергій Анатолійович, доктор технічних наук,
професор, член-кореспондент НАН України

АНОТАЦІЯ

Лямцева А. О. «Підвищення зносостійкості алмазних полікристалів, сформованих за високого тиску та високої температури з алмазних порошків ростової системи Mg – Zn – C» – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 132 – «Матеріалознавство».

Дисертаційне дослідження виконано в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля Національної академії наук України, Київ. Подається на захист в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля Національної академії наук України, Київ, 2025.

Обробка важкооброблюваних сплавів на основі кольорових металів є надзвичайно перспективною галуззю сучасного матеріалознавства та машинобудування. Використання полікристалічних алмазних інструментів відкриває нові можливості для підвищення точності, стабільності та ефективності технологічних процесів. Висока твердість та теплопровідність алмазу забезпечують високоякісну обробку таких матеріалів, як алюмінієві сплави та технічні промислові матеріали, що широко використовуються в аерокосмічній, автомобільній, електронній та медичній промисловості. Однак, незважаючи на значні досягнення, ряд технологічних труднощів залишається невирішеним.

Дана робота присвячена дослідженню підвищення зносостійкості алмазних полікристалів, сформованих із синтезованих у ростовій системі Mg-Zn-C порошків алмазу, під час чистого безударного точіння алюмінієвих сплавів за рахунок використання алмазного полікристалічного CVD-покриття на поверхні робочої пластини.

Основна увага приділяється аналізу ущільнення алмазних порошків під час спікання полікристалів та дослідження впливу алмазного покриття на

параметри процесу обробки. Результати дослідження сприяють підвищенню зносостійкості різальної пластини, а також удосконаленню загального підходу до обробки важкооброблюваних кольорових сплавів у виробництві.

Ефективне підвищення зносостійкості полікристалічних алмазних пластин та оптимізація обробки важкооброблюваних матеріалів вимагають системного підходу та поглибленого аналізу низки взаємопов'язаних науково-технічних аспектів. Для розв'язання цієї задачі необхідно вирішити ряд фундаментально-прикладних питань:

- 1) визначення ступеня ущільнення алмазних порошків з метою формування найбільш ефективних полікристалів алмазу;
- 2) визначення вимог до властивостей алмазних покриттів відповідно до умов експлуатаційного навантаження;
- 3) дослідження впливу фазового складу та структури покриттів на експлуатаційні характеристики робочих елементів інструментів;
- 4) встановлення оптимальних умов формування покриття на поверхнях робочих елементів інструментів.

Відповідно до поставлених завдань у роботі було розглянуто основні механізми зношування інструментів на основі полікристалічного алмазу. Ґрунтуючись на аналізі літературних джерел, було сформульовано основні принципи та вимоги до матеріалів на основі полікристалічного алмазу; досліджено науково-технічні принципи отримання алмазних порошків у системі росту Mg-Zn-C; проведено формування полікристалів на основі зазначених порошків шляхом спікання у апараті високого тиску АВТ типу «Тороїд-20» за тиску 7,7 ГПа упродовж 20 с за температури 1750°C; нанесено на поверхню полікристалічної пластини полікристалічне алмазне CVD-покриття за параметрів осадження: тиску робочого газу від 11,3 кПа до 13,7 кПа, потужності тліючого розряду (I) від 2,9 до 3,3 кВт. Температура синтезу покриттів (T), варіювалась від 1060 до 1175 °C. Загальний час нанесення покриттів становив 8 - 9 год. Товщина отриманих покриттів знаходилась в діапазоні 20–30 мкм. Було проведено порівняльний аналіз експлуатаційних

характеристик робочих елементів інструменту з покриттям та без нього з метою оцінки ефективності модифікації поверхні.

Таким чином, у рамках цієї роботи всебічно розглянуто основні механізми зношування різальних інструментів, виготовлених на основі полікристалічного алмазу, а також визначено ключові фактори, що впливають на їх експлуатаційні характеристики в умовах обробки важкооброблюваних матеріалів. На основі аналізу сучасної наукової літератури сформульовано узагальнені принципи розробки алмазовмісних матеріалів. Також окреслено основні вимоги до полікристалічного алмазу, що використовується в різальних інструментах, з урахуванням специфіки експлуатаційних умов навантаження, зокрема впливу термомеханічних факторів та середовища обробки.

Особливу увагу в роботі приділено вивченню науково-технічних принципів отримання алмазних порошків у системі росту Mg-Zn-C. Спікання полікристалів проводили в апараті високого тиску (АВТ) типу «Тороїд-20» за тиску 7,7 ГПа, тривалості спікання 20 секунд та температури 1750°C. З метою покращення експлуатаційних характеристик поверхню робочих пластин модифікували шляхом нанесення полікристалічного алмазного покриття методом хімічного осадження з парової фази (CVD). Осадження проводили за таких параметрів: тиск робочого газу становив від 11,3 до 13,7 кПа, потужність тліючого розряду була в межах 2,9-3,3 кВт, температура синтезу покриття змінювалася від 1060 до 1175°C. Загальна тривалість процесу нанесення становила 8-9 годин, а товщина сформованого алмазного шару була в діапазоні 20-30 мкм. Було проведено порівняльний аналіз експлуатаційних характеристик робочих елементів інструменту з модифікованою та не модифікованою поверхнею. Визначення ключових експлуатаційних параметрів, таких як знос та зміна шорсткості поверхні, дозволило нам оцінити ефективність CVD-покриття.

В результаті виконання даної роботи було отримано наступні наукові результати:

Проведено діагностику морфометричних характеристик сумішей крупнодисперсного та дрібнодисперсного алмазних порошків, отриманих із

ростової системи Mg–Zn–C до та після дії високого тиску за кімнатної температури. Показано, що в дрібнодисперсній складовій сумішей, частинки якої просіяні через сито з розміром комірки 40 мкм з продукту синтезу, незначна кількість частинок має розмір в кілька мікрон, тоді як у фракції, одержаній подрібненням порошків зернистістю 80/50 та 50/40 і просіяній через таке ж сито, такі частинки становлять переважну більшість.

Алмазний порошок, що був отриманий ситовою класифікацією, краще ущільнюється під дією тиску 8 ГПа ніж порошок, одержаний в результаті дроблення, як за кімнатної температури ($\theta = 20,2 \%$ в порівнянні з $23,3 \%$), так і в кінці першого етапу спікання за температури 1840°C ($\theta = 2,3 \%$ проти $3,1 \%$).

За температури поверхні полікристалічних алмазних пластин в межах $1060 - 1150^\circ\text{C}$ формуються покриття з чітко огранованими кристалами алмазу мікрометрових розмірів з прямокутними або трикутними гранями. Зі зростанням температури синтезу навколо великих алмазних кристалів утворюються менш впорядковані дрібні складові.

Проведено порівняльні випробування інструментів, оснащених різальними пластинами з надтвердого матеріалу на основі синтетичного алмазу у вихідному стані та з нанесеними алмазними покриттями. Використання ріжучих пластин з алмазним покриттям 30 мкм, нанесеним за температури $1110 - 1150^\circ\text{C}$, дозволяє отримати покращення експлуатаційних властивостей. При обробці алюмінієвих сплавів покращується якість поверхні, а при обробці важкооброблюваної кераміки на основі Al_2O_3 знос інструменту (алмазної полікристалічної ріжучої пластини) зменшується в 1,52 – 1,75 рази.

Ключові слова: алмаз, полікристал, ущільнення алмазних порошків, CVD-покриття, точіння, морфологія, шорсткість.

ABSTRACT

Anna Liantseva «Increasing the wear resistance of diamond polycrystals formed under high pressure and high temperature from diamond powders of the Mg – Zn – C growth system», Manuscript.

The thesis for the Ph.D. degree, specialty 132 – Material Science, – V.Bakul Institute for Superhard Materials NAS of Ukraine, Kyiv, 2025.

Machining of difficult-to-machine alloys based on non-ferrous metals is an extremely promising field of modern materials science and mechanical engineering. The use of polycrystalline diamond tools opens up new opportunities for increasing the accuracy, stability and efficiency of technological processes. The high hardness and thermal conductivity of diamond provide high-quality machining of materials such as aluminum alloys and technical industrial materials, which are widely used in the aerospace, automotive and medical industries. However, despite significant achievements, a number of technological difficulties remain unresolved.

This work is devoted to the study of increasing the wear resistance of diamond polycrystals synthesized in the Mg-Zn-C growth system during clean impact-free turning of aluminum alloys by using a diamond polycrystalline CVD coating on the surface of the work plate.

The main attention is paid to the analysis of the densification of diamond powders during sintering of polycrystals and the study of the influence of diamond coating on the parameters of the machining process. The results of the study contribute to increasing the wear resistance of the cutting insert, as well as improving the overall approach to processing difficult-to-machine non-ferrous alloys in production.

Effective improvement of wear resistance of polycrystalline diamonds and optimization of processing of difficult-to-process materials require a systematic approach and in-depth analysis of a number of interrelated scientific and technical aspects. To solve this problem, it is necessary to solve a number of fundamental and applied issues:

- 1) determination of the degree of compaction of diamond powders in order to form the most effective diamond polycrystals;
- 2) determination of requirements for the properties of diamond coatings in accordance with the operating load conditions;
- 3) study of the influence of the phase composition and structure of coatings on the operational characteristics of the working elements of tools;
- 4) establishment of optimal conditions for the formation of coatings on the surfaces of the working elements of tools.

In accordance with the tasks set, the work considered the main mechanisms of wear of tools based on polycrystalline diamond. Based on the analysis of literary sources, the main principles and requirements for materials based on polycrystalline diamond were formulated; the scientific and technical principles of obtaining diamond powders in the Mg-Zn-C growth system were investigated; polycrystals were sintered on the basis of the specified powders by sintering in a high-pressure apparatus of the AVT type «Toroid-20» at a pressure of 7.7 GPa for 20 seconds at a temperature of 1750°C; a polycrystalline diamond CVD coating was applied to the surface of the polycrystalline plate under the deposition parameters: working gas pressure from 11.3 kPa to 13.7 kPa, glow discharge power (W) was in the range from 2.9 to 3.3 kW. The temperature of coating synthesis (T) varied from 1060 to 1175 °C. The total coating application time was 8 - 9 hours. The thickness of the obtained coatings was in the range of 20–30 μm. A comparative analysis of the operational characteristics of the working elements of the tool was carried out - with and without a coating in order to assess the effectiveness of surface modification.

Thus, within the framework of this work, the main mechanisms of wear of cutting tools made on the basis of polycrystalline diamond have been comprehensively considered, and the key factors that affect their operational characteristics in the conditions of processing difficult-to-process materials have been identified. Based on the analysis of modern scientific literature, generalized principles for the development of diamond-containing materials have been formulated. The main requirements for polycrystalline diamond used in cutting tools

have also been outlined, taking into account the specifics of operating load conditions, in particular the influence of thermo-mechanical factors and the processing environment.

Particular attention in the work is paid to the study of scientific and technical principles for obtaining diamond powders in the Mg-Zn-C growth system. Sintering of polycrystals was carried out using a high-pressure apparatus of the AVT "Toroid-20" type under conditions of pressure of 7.7 GPa, sintering time of 20 seconds and temperature of 1750°C. In order to improve the operational characteristics, the surface of the working plates was modified by applying a polycrystalline diamond coating by chemical vapor deposition (CVD). The deposition was carried out under the following parameters: the working gas pressure was from 11.3 to 13.7 kPa, the glow discharge power was in the range of 2.9-3.3 kW, the coating synthesis temperature varied from 1060 to 1175 °C. The total time of the application process was 8-9 hours, and the thickness of the formed diamond layer was in the range of 20-30 µm. A comparative analysis of the operational characteristics of the working elements of the tool with a modified and unmodified surface was carried out. Determination of key operational parameters, such as wear and change in surface roughness, allowed us to assess the effectiveness of the CVD coating.

As a result of this work, the following scientific results were obtained:

The morphometric characteristics of mixtures of coarse and fine diamond powders obtained from the Mg-Zn-C growth system were diagnosed before and after exposure to high pressure at room temperature. It was shown that in the fine component of the mixtures, the particles of which were sieved through a sieve with a cell size of 40 µm from the synthesis product, a small number of particles have a size of several microns, while in the fraction obtained by grinding powders with a grain size of 80/50 and 50/40 and sieved through the same sieve, such particles constitute the vast majority.

The powder obtained by sieve classification of the purified product of diamond synthesis is better compacted under the action of a pressure of 8 GPa than the powder obtained as a result of crushing, both at room temperature ($\theta = 20.2\%$ compared to

23.3%), and at the end of the first stage of sintering at a temperature of 1840 ° C (θ = 2.3% versus 3.1%).

At the surface temperature of polycrystalline diamond plates in the range of 1060 - 1150 ° C, coatings with clearly cut diamond crystals of micrometer size with rectangular or triangular faces are formed. As a result of a further increase in the synthesis temperature, large diamond crystals are surrounded by less ordered small components.

Comparative tests of tools equipped with cutting inserts made of superhard material based on synthetic diamond in the initial state and with applied diamond coatings were carried out. Diamond coatings with a thickness of 30 microns, deposited on the working surfaces of cutting inserts at a temperature of 1110 - 1150 °C, provide an improvement in the quality of the machined surfaces of products during turning of aluminum alloy, and difficult-to-machine ceramics based on Al₂O₃ - a reduction in the wear of the tool equipped with a cutting insert made of polycrystal synthetic diamond by 1.52-1.75 times.

Key words: diamond, polycrystal, compaction of diamond powders, CVD coating, turning, morphology, roughness.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗДОБУВАЧА ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Публікації у фахових виданнях України:

1. «Ущільнення алмазних порошків з титановим покриттям під дією високого тиску за кімнатної температури / О. І. Чернієнко, В. О. Веніков, А. О. Лямцева, А. Г. Филипович, О. О. Бочечка // *Інструментальне матеріалознавство*». – 2022. – №25. – С. 209–213.

Особистий внесок здобувача: участь у підготовці та реалізації експерименту зі спікання алмазних порошків; участь у обробці та інтерпретації отриманих результатів.

2. «Застосування морфометричних характеристик для оцінки впливу високого тиску на алмазні порошки різного зернового складу на етапі навантаження авт та під час спікання» / О. О. Бочечка, Г. А. Петасюк, О. І. Чернієнко, В. С. Гаврилова, В. О. Веніков, А. О. Лямцева, О. В. Куш // *Інструментальне матеріалознавство*». – 2023. – Вип. 26 – С. 147 – 156.

Особистий внесок здобувача: участь у підготовці та реалізації експерименту зі спікання алмазних порошків; участь у обробці та інтерпретації отриманих результатів.

3. «Перспективи використання алмазного полікристалічного різального інструменту для обробки титанових сплавів. Огляд» / Лямцева А. О. // *Інструментальне матеріалознавство*». – 2024. Вип. 27 – С. 342 – 345.

Особистий внесок здобувача: пошук та аналіз актуальних літературних джерел; аналіз та формулювання сучасного стану проблеми.

4. «Вплив модифікації зерен алмазного порошку титановим покриттям на формування з нього полікристалічного композита за високого тиску і високої температури» / В.О. Веніков, О.О. Бочечка, О.І. Чернієнко, О.С. Осіпов, В.В. Білорусець, А.О. Лямцева, Ю.О. Мельнічук // *Надтверді матеріали*. – 2025. Вип. №3. С. 25 – 30.

Особистий внесок здобувача: участь у підготовці та реалізації експерименту зі спікання алмазних порошків; участь у обробці та інтерпретації отриманих результатів.

Публікації у виданнях, що входять до міжнародної науко метричної бази Scopus:

5. Gritsyna, V. I., Koshevoy, K. I., Opalev, O. A., Reshetnyak, E. N., Strel'nitskij, V. E., Lyamtseva, A. O., Chumak, A. O., Klymenko, S. A., Bochechka, O. O., & Chernienko, O. I. (2025). Cutting tool equipped with a synthetic diamond polycrystal with a polycrystalline diamond CVD coating. *Journal of Superhard Materials*, 47 (2), 151–158. DOI: <https://doi.org/10.3103/S1063457625020030>

Особистий внесок здобувача: участь у підготовці та реалізації експерименту зі спікання алмазних порошків; участь у обробці та інтерпретації отриманих результатів.

Публікації апробаційного характеру (матеріали конференцій)

6. «Пористість компактів, сформованих з алмазних порошків з титановим покриттям під дією високого тиску за кімнатної температури» / О. І. Чернієнко, В. О. Веніков, А. О. Лямцева, А. Г. Филипович, О. О. Бочечка // // *Якість, стандартизація, контроль: теорія та практика: Матеріали 22-ї Міжнародної науково-практичної конференції. (Київ, 04–05 жовтня 2022). С. 77–78*».

Особистий внесок здобувача: участь у підготовці та реалізації експерименту зі спікання алмазних порошків; участь у обробці та інтерпретації отриманих результатів.

7. “Kinetics of the densification of polycrystals sintered by the HPHT method from diamond powder synthesized in the system Mg-Zn-B-C coated by titanium” / О. І. Chernienko, О. О. Bochechka, V. O. Venikov, А. О. Lyamtseva // *International Young Scientists Conference on Material Science and Surface Engineering: Materials science and surface engineering MSSE2023 Proceedings. (Lviv, September 27–29, 2023). p. 31 - 33.*

Особистий внесок здобувача: участь у підготовці та реалізації експерименту зі спікання алмазних порошків; участь у обробці та інтерпретації отриманих результатів.

8. Вплив розміру частинок та ростової системи алмазного порошку на результат синтезу й спікання. Огляд / А.О. Лямцева // Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України *XII Конференція молодих вчених та спеціалістів “Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування» (19-20 жовтня 2023), Київ. С. 24 - 26”.*

Особистий внесок здобувача: участь у підготовці та реалізації експерименту зі спікання алмазних порошків; участь у обробці та інтерпретації отриманих результатів.

9. Кінетика ущільнення спечених полікристалів, алмазних порошків синтезованих в системі Mg–Zn–B–C з титановим покриттям / О. І. Чернієнко, В. О. Веніков, А. О. Лямцева, Т. О. Куриляк, А. Г. Филипович // *Конференція молодих вчених та спеціалістів “Надтверді, композиційні матеріали та покриття: отримання, властивості, застосування» (19-20 жовтня 2023), Київ. С. 13 - 15”.*

Особистий внесок здобувача: участь у підготовці та реалізації експерименту зі спікання алмазних порошків; участь у обробці та інтерпретації отриманих результатів.

10. Застосування CVD алмазних покриттів для підвищення стійкості ріжучих пластинок з полікристалічного алмазу / В.І. Грицина, К.І. Кошевий, О.А. Опалєв, О.М. Решетняк, В.Є. Стрельницький, А.О. Лямцева, А.О. Чумак, С.А. Клименко, О.О. Бочечка, О.І. Чернієнко // *XXI Міжнародна конференція з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства (23 – 25 вересня 2024 р.), Харків. С. 122 – 123.*

Особистий внесок здобувача: участь у підготовці та реалізації експерименту зі спікання алмазних порошків; участь у обробці та інтерпретації отриманих результатів.

11. «Дослідження впливу алмазного CVD покриття на знос полікристалічного елементу різального інструменту під час оброблювання технічної кераміки МК90» Лямцева А.О., Чумак А.О., Грицина В.І., Кошевий К.І., Опалєв О.А. // XVIII Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів «Теоретичні та практичні дослідження молодих вчених» (19–22 листопада 2024 року): матеріали конференції / за ред. проф. Є.І. Сокола. – Харків : НТУ «ХПІ», 2024. – С. 763 – 764.

Особистий внесок здобувача: участь у підготовці та реалізації експерименту зі спікання алмазних порошків; участь у обробці та інтерпретації отриманих результатів.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	17
ВСТУП.....	18
РОЗДІЛ І. ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІКРИСТАЛІЧНОГО АЛМАЗУ: СУЧАСНИЙ СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ.....	23
1.1 Застосування та фізико – механічні властивості полікристалічного алмазу.....	23
1.2 Алмазні порошки: отримання, класифікація та домішки у ростовому середовищі.....	25
1.3 Фазові діаграми вуглецю	28
1.4 Фазова діаграма ростової системи Mg-Zn-C та її відповідних двокомпонентних складових.....	31
1.5 Хімічна очистка алмазних порошків та їх класифікація.....	34
1.6 Електрофізичні властивості алмазу.....	35
1.7 Отримання алмазних полікристалів шляхом спікання алмазних порошків під дією високого тиску та температури.....	37
1.8 Особливості різальних пластин з полікристалічного алмазу.....	41
1.9 Переваги та недоліки різальних пластин з полікристалічного алмазу під час обробки алюмінієвмісних матеріалів.....	43
1.9.1 Обробка алюмінієвих сплавів.....	43
1.9.2 Обробка технічної кераміки на основі Al_2O_3	44
1.10 Полікристалічні алмазні покриття: структура та застосування.....	46
Висновки до розділу 1.....	51
РОЗДІЛ 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	52
2.1 Діагностування морфометричних характеристик досліджуваних порошків.....	52
2.2 Сканувальна електронна мікроскопія (SEM)	
2.3 Принцип роботи апарату високого тиску АВТ типу «Тороїд».....	58

2. 4 Спорядження комірки високого тиску.....	60
2.5 Метод гідростатичного зважування для вимірювання густини отриманих зразків.....	63
2.6 Змочування твердої фази рідинами.....	64
2.7 Метод інфрачервоної (ІЧ) Фур'є-спектроскопії.....	69
2.8 Вимірювання твердості алмазного полікристалу.....	71
2.9 Основні вимоги до захисних покриттів різальних інструментів. Модифікування поверхні робочого елементу алмазним CVD-покриттям....	72
2.10 Дослідження зносостійкості алмазних різальних пластин.....	74
Висновки до розділу 2.....	75
РОЗДІЛ 3 КІНЕТИКА УЩІЛЬНЕННЯ АЛМАЗНИХ ПОРОШКІВ.....	76
3.1 Оцінка ущільнення алмазних порошків розміром < 40 мкм.....	76
3.2 Оцінка ущільнення сумішей крупнодисперсного та дрібнодисперсного алмазних порошків.....	83
Висновки до розділу 3.....	93
РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ З НАНЕСЕН – НИМ НА НЬОГО ПОЛІКРИСТАЛІЧНИМ АЛМАЗНИМ CVD – ПОКРИТТЯМ.....	94
4.1 Формування алмазного CVD – покриття. Вибір оптимальних умов для його нанесення.....	94
4.2 SEM-мікроскопія та картування за елементами отриманих алмазних полікристалів та алмазного полікристалічного CVD-покриття.....	97
4.3 Визначення твердості отриманих алмазних полікристалів та алмазного полікристалічного CVD-покриття.....	103
4.4 Інфрачервона (ІЧ) Фур'є-спектроскопія отриманих полікристалів алмазу та полікристалічного алмазного CVD-покриття.....	104
4.5 Змочування алмазних полікристалів ростової системи Mg-Zn-C та алмазного полікристалічного CVD-покриття.....	108
4.6 Точіння алюмінієвого сплаву AK12M2MgH алмазною полікристаліч – ною пластиною з алмазним полікристалічним CVD-покриттям.....	109

4.7 Точіння технічної кераміки на основі Al_2O_3 – МК90 алмазною полі – кристалічною пластиною з алмазним полікристалічним CVD-покриттям.	111
Висновки до розділу 4.....	114
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ.....	116
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	118

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

PCD – полікристалічний алмаз;

HPHT – високий тиск та висока температура;

CVD – хімічне осадження з парової фази;

ABT – апарат високого тиску;

KBT – комірka високого тиску;

SEM – сканувальний електронний мікроскоп;

FTIR – інфрачервона спектроскопія з перетворенням Фур'є;

v_c – швидкість різання, (м/с);

s – подача (мм/об);

t – глибина різання (мм);

R_a – параметр шорсткості поверхні.

ВСТУП

Актуальність роботи.

Алмазні полікристалічні інструменти широко застосовуються для високоточної обробки сплавів на основі кольорових металів і кераміки. Їхнє використання охоплює ключові галузі сучасної промисловості, зокрема: автомобільну, авіаційну, напівпровідникову, нафтогазову та деревообробну.

За аналітичними даними компанії *DataIntel*, у 2023 році обсяг світового ринку полікристалічних алмазних інструментів становив близько 2,5 млрд доларів США, а до 2032 року очікується його зростання до 4,7 млрд доларів [1]. Окрему увагу привертає сегмент алмазних полікристалічних різальних інструментів, який, за оцінками *QYResearch*, у 2023 році становив 970,6 млн доларів США з прогнозованим зростанням до 1,3 млрд доларів до 2030 року [2]. Проте навіть такі перспективні інструменти зазнають швидкого зносу під час роботи з важкооброблювальними матеріалами.

Під час обробки алюмінієвих матеріалів полікристалічний інструмент зазнає суттєвих пошкоджень переважно внаслідок механічного й температурного зносу. Окремою серйозною проблемою є висока адгезія алюмінієвих матеріалів, що сприяє їхньому налипанню на поверхні робочих елементів під час механічної обробки. З іншого боку, сучасна промисловість невпинно розвивається та стикається з постійним підвищенням вимог до точності та якості обробки матеріалів.

Одним із найбільш перспективних рішень для ефективної обробки важкооброблювальних матеріалів є використання різальних пластин із алмазного полікристалу. Завдяки своїм механічним та експлуатаційним властивостям вони мають великий потенціал для підвищення продуктивності та зменшення витрат на обробку матеріалів на основі кольорових металів.

В даній роботі досліджується підвищення зносостійкості алмазних полікристалів, сформованих з порошків алмазу, вирощених у ростовій системі Mg-Zn-C, шляхом вибору оптимального фракційного складу алмазних порошків для спікання полікристалів на їх основі, а також за допомогою

нанесення алмазного полікристалічного CVD-покриття на поверхні робочих пластин. Використання алмазного полікристалічного CVD-покриття для підвищення експлуатаційних характеристик робочого елементу не є нововведенням, проте наявні методи його формування не завжди гарантують їх необхідну якість. Тому дослідження параметрів, що сприяють утворенню покриттів із покращеними властивостями, залишається актуальним напрямом.

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

Роботу виконано в Інституті надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України в рамках державної науково-дослідної роботи № III–10–22 (тема 1463) «Формування структури полікристалів та композитів спіканням за високих тисків алмазних порошків, синтезованих в системах на основі магнію».

Мета роботи: Дослідження підвищення зносостійкості та працездатності алмазних полікристалічних пластин, отриманих шляхом спікання із ростової системи Mg-Zn-C, під час чистового безударного точіння алюмінієвмісних важкооброблюваних матеріалів.

Для реалізації поставленої мети було передбачено вирішення **наступних задач:**

- 1) визначення ступеня ущільнення алмазних порошків з метою формування найбільш ефективних полікристалів алмазу;
- 2) визначення вимог до властивостей алмазних полікристалічних CVD-покриттів відповідно до умов експлуатаційного навантаження;
- 3) дослідження впливу фазового складу та структури покриттів на експлуатаційні характеристики робочих елементів інструментів;
- 4) встановлення оптимальних умов формування покриття на поверхнях робочих елементів інструментів.

Об'єкт дослідження – полікристалічні алмазні різальні пластини, отримані шляхом спікання порошків алмазу, синтезованих в ростовій системі Mg-Zn-C.

Предмет дослідження – зносостійкість алмазних полікристалічних пластин, отриманих шляхом спікання порошків алмазу, синтезованих в

ростовій системі Mg-Zn-C, під час чистового безударного точіння алюмінієвмісних важкооброблюваних матеріалів.

Методи дослідження: техніка високих тисків (АВТ типу «тороїд»), растрова електронна мікроскопія, CVD – метод нанесення покриття, методи визначення морфометричних та механічних характеристик алмазних порошків, механічних, експлуатаційних властивостей надтвердих інструментальних матеріалів, статистична обробка експериментальних даних.

Наукова новизна:

1. Проведено діагностику морфометричних характеристик сумішей крупнодисперсного та дрібнодисперсного алмазних порошків, отриманих в ростовій системі Mg-Zn-C, до та після дії високого тиску за кімнатної температури. Показано, що в дрібнодисперсній складовій сумішей, частинки якої просіяні через сито з розміром комірки 40 мкм з продукту синтезу, незначна кількість частинок має розмір в кілька мікрон, тоді як у фракції, одержаній подрібненням порошків зернистістю 80/50 та 50/40 і просіяній через таке ж сито, такі частинки становлять переважну більшість.

2. Встановлено, що порошок, одержаний ситовою класифікацією очищеного продукту синтезу алмазу, краще ущільнюється під дією тиску 8 ГПа ніж порошок, одержаний в результаті дроблення, як за кімнатної температури ($\theta = 20,2 \%$ в порівнянні з $23,3 \%$), так і в кінці першого етапу спікання за температури 1840°C ($\theta = 2,3 \%$ проти $3,1 \%$).

3. Показано, що за температури поверхні полікристалічних алмазних пластин в межах $1060 - 1150^\circ\text{C}$ формуються покриття з чітко огранованими кристалами алмазу мікрометрових розмірів з прямокутними або трикутними гранями. Внаслідок подальшого підвищення температури синтезу великі алмазні кристали оточуються менш впорядкованими дрібними складовими.

4. Проведено порівняльні випробування інструментів, оснащених різальними пластинами з надтвердого матеріалу на основі синтетичного алмазу у вихідному стані та з нанесеними алмазними покриттями. Алмазні покриття товщиною 30 мкм, осаджені на робочі поверхні різальних пластин за

температури 1110–1150 °С, забезпечують під час точіння алюмінієвого сплаву покращення якості оброблених поверхонь виробів, а важкооброблюваної кераміки на основі Al_2O_3 – зменшення зносу інструменту, оснащеного різальною пластиною з полікристалу синтетичного алмазу у 1,52–1,75 рази.

Особистий внесок здобувача. В дисертаційній роботі наведені результати досліджень, які були виконані за безпосередньої участі автора. Особистий внесок полягає в проведенні літературного та патентного огляду, участі у дослідженні структури методом растрової електронної мікроскопії, морфологічних характеристик, спорядженні комірок високого тиску для спікання алмазних полікристалів в апараті високого тиску типу «тороїд», аналізі результатів дослідження різальної здатності інструментів, оснащених пластинами з полікристалічного алмазу із полікристалічним алмазним покриттям.

Постановку досліджень та обговорення їх результатів виконано спільно з науковими керівниками роботи чл.-кор. НАН України, д.т.н., проф. Бочечкою О. О. та чл.-кор. НАН України, д.т.н., проф. Клименком С. А.

Діагностику морфометричних характеристик алмазних порошків виконано спільно з д.т.н. Петасюком Г. А.; спікання алмазних полікристалічних зразків виконано спільно з к.т.н. Чернієнком О. І.; структуру матеріалів досліджено методами електронної мікроскопії спільно з к.т.н. Стариком С. П.; дослідження методом інфрачервоної (ІЧ) Фур'є – спектроскопії виконано спільно з к.т.н. Стариком С. П.; змочування твердої фази рідинами виконано спільно з д.х.н. Логіною О. Б.; випробовування зносостійкості інструментів, оснащених різальними пластинами без покриттів і з покриттями виконано спільно з к.т.н. Чумаком А. О.

Синтез полікристалічних алмазних покриттів на поверхні різальних пластин методом CVD здійснювали на оригінальному обладнанні, розробленому у Національному науковому центрі «Харківський фізико – технічний інститут», місто Харків.

Апробація матеріалів дисертації. Основні результати дисертації були представлені на 6-ти конференціях, 4 з яких – міжнародні: 1. Якість, стандартизація, контроль: теорія та практика:(Київ, 04–05 жовтня 2022). 2. International Young Scientists Conference on Material Science and Surface Engineering (Lviv, September 27–29, 2023). 3. XXI Міжнародна конференція з фізики радіаційних явищ і радіаційного матеріалознавства (Харків. 23 – 25 вересня 2024 р.). 4. XVIII Міжнародна науково-практична конференція магістрантів та аспірантів «Теоретичні та практичні дослідження молодих вчених» (Харків. 19–22 листопада 2024 року).

Публікації. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 11 наукових праць, серед яких 1 стаття у виданні, що належить до наукометричних баз, 4 статті у фахових виданнях, 6 публікацій за матеріалами конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається з анотації, вступу, 4 розділів, загальних висновків, 122 літературних посилань. Загальний обсяг роботи складає 130 сторінок друкованого тексту, дисертація містить 53 рисунки, 19 таблиць.

РОЗДІЛ I.

ЗАСТОСУВАННЯ ПОЛІКРИСТАЛІЧНОГО АЛМАЗУ: СУЧАСНИЙ СТАН І ПЕРСПЕКТИВИ

1.1 Застосування та фізико – механічні властивості полікристалічного алмазу

За останні два десятиліття застосування інструментів з робочими елементами, виготовленими з полікристалічного алмазу (polycrystalline diamond-PCD, англ.) мало великий вплив на аерокосмічну, автомобільну, біомедичну галузі та на матеріалознавство в цілому [3, 4]. Спеціально для галузі виробництва інструментів всесвітні виробники інструментів, такі як SandvikCoromant і ENWA, розширили свою лінійку продуктів і більше зосередилися на високоефективних інструментах з полікристалічного алмазу[5].

Надзвичайно висока твердість робить полікристалічний алмаз більш стійким до абразивного зношування, а також висока теплопровідність зменшує кількість тепла, накопиченого на межі «інструмент–стружка» та «інструмент–деталь» [6].

Застосування інструментів з полікристалічного алмазу у високошвидкісних процесах безперервного точіння було успішним, проте існують застереження, що робочий елемент інструмента може бути не в змозі витримати переривчасті сили різання в процесах фрезерування через свою крихкість. Однак у дослідженнях [7, 8] було показано, що інструменти з полікристалічного алмазу мають більший термін служби в процесах фрезерування, порівняно із інструментами з твердого сплаву, через кращу стійкість до сколів на різучій кромці та стирання на бічній поверхні.

Багато авторів [5, 8, 9, 10, 11] оцінюють інструмент з полікристалічного алмазу як перспективний матеріал для полегшення процесу оброблювання

титанових сплавів, що на сьогоднішній день залишається актуальною проблемою.

Перші повідомлення про отримання полікристалічних матеріалів на основі алмазу за високих тисків і температур з'явилися у 60 – 70-х роках. У короткі проміжки часу їх виробництво і застосування як робочих елементів перейшло на промисловий рівень [3]. З 60-х років і до сьогодні дослідження та впровадження полікристалічного алмазу мало постійний вплив на розвиток науки і промисловості. На сьогоднішній день існує велика кількість інструментів із PCD (рисунок 1.1).

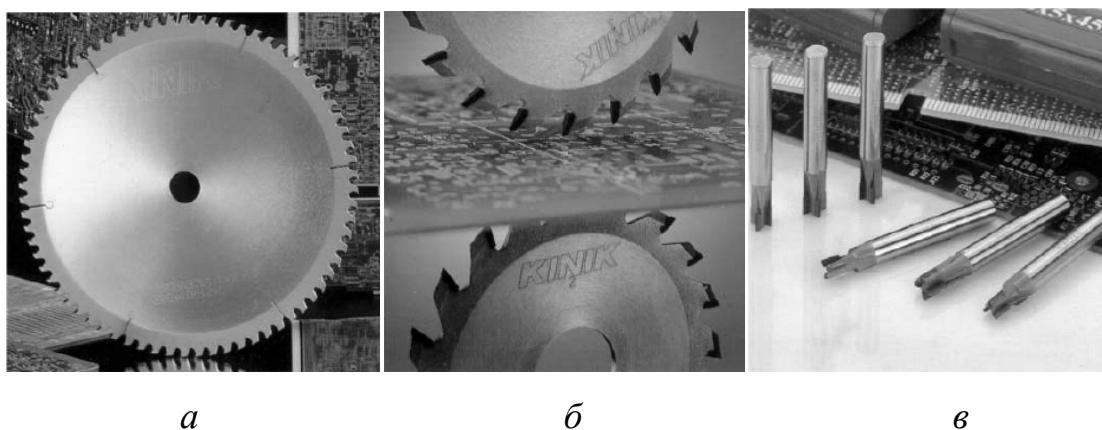


Рисунок – 1.1 Приклад інструментів, що використовують PCD-алмаз (дискова пила (*a*); V-подібний різець (*б*); свердла / фрези (*в*)) [6]

PCD – алмаз виявив широкий спектр застосування протягом років його вивчення. Наприклад, у 1999 році було розроблено високошвидкісний PCD спеціально для його використання у різальному інструменті [4]. В роботі [5] 2000 року продемонстровано переваги використання свердел PCD в аерокосмічній промисловості [6]. У публікації 2010 року [7] розроблено рівняння прогресивного зношування інструменту з PCD для свердління базальту, як найтвердішого компонента поверхні Марсу. Тривале фокусування на дослідженні й використанні полікристалічних матеріалів на основі алмазу пояснюється їхніми фізико – механічними властивостями.

Фізико – механічні властивості PCD матеріалів можуть бути близькими до монокристалів, а за деякими – і перевершувати їх. Так більшість алмазних полікристалів має ізотропію властивостей, відрізняється високою зносостійкістю і перевершує монокристали за тріщиностійкістю (ударною в'язкістю). Наявність міжзернових меж у полікристалічному матеріалі також суттєво впливає на фізичні, а особливо на механічні властивості полікристалу, оскільки на них відбувається розсіяння електронів провідності і фононів, гальмування дислокацій, зародження або гальмування тріщин, тощо [3].

1.2 Алмазні порошки: отримання, класифікація та домішки у ростовому середовищі

Отримання алмазу – складний хімічний процес, під час якого відбувається не тільки перебудова однієї кристалічної ґратки в іншу, а й зміна типу гібридизації валентних електронів карбону ($sp^2 \rightarrow sp^3$), що супроводжується розривом π – зв'язків та утворенням нових ковалентних σ – зв'язків між атомами карбону [12]. Формування алмазу в області високих статичних тисків проводиться за умов, коли алмаз є термодинамічно стабільною фазою, а графіт – термодинамічно метастабільною фазою [13].

Під час перекристалізації графіту в алмаз важливу роль відіграють явища на міжфазній межі створеної дрібно-дисперсної фази. Ці явища суттєво впливають на швидкість перекристалізації, кількість і форму утворених алмазних кристалів, а також на інші аспекти процесу.

Алмаз, як зазначено в [14], має кубічну сингонію класу $m\bar{3}m$. Його структура є гранецентровано кубічною з групою симетрії $Fd\bar{3}m$. У структурі алмазу можна виділити плоскі сітки, розташовані паралельно граням кристалічної ґратки. Ці сітки мають суттєве значення для хімічних зв'язків атомів, зокрема сітки $\{111\}$, $\{110\}$ і $\{100\}$.

Плоскі сітки $\{111\}$ – двошарові і мають найбільшу ретикулярну щільність. Кожен атом усередині сіток $\{111\}$ замикає із найближчими сусідами

по три зв'язки. Кожен поверхневий атом має один некомпенсований зв'язок. Плоскі сітки $\{100\}$ – одношарові. Кожен атом на межі (100) має два некомпенсовані зв'язки (два інші спрямовані вглиб кристала). Найбільшу надмірну енергію мають атоми на межі (100), будучи найбільш реакційно-активними. Процес отримання алмазу у системі «метал – вуглець» здійснюється у спеціальних апаратах затиску $p > 4$ ГПа і температурі $T = 1100^\circ\text{C}$. Як джерело вуглецю зазвичай використовують графіт [13]. Для значного (приблизно в 2 рази по тиску) зниження p , T – параметрів отримання алмазу використовують «ростове середовище» – наявність у шихті певних металів, які виступають як розчинники-каталізатори під час синтезу. Ростове середовище має здатність розчиняти вуглець у рідкій фазі, добре змочувати обидві вуглецеві поверхні і через це забезпечувати низькі значення міжфазної енергії на межі розділу «алмаз – ростове середовище» [15]. Для каталізаторів – розчинників процесу ідеальними вважаються метали VIII групи, які характеризуються високою хімічною активністю до обох вуглецевих фаз і, як наслідок, гарною змочуваністю та розчинністю вуглецю [15].

Суттєво впливає на зародкоутворення і ріст кристалів легування ростового середовища додатковими елементами (рисунок 1.2). У літературі ці елементи називають «добавками» [15]. Встановлено, що введення легкоплавких добавок (In, Ga, Ge, Sn, Cu, Ag, Au, Pb, Sb та ін.) призводить до зменшення інтенсивності алмазоутворення та зниження швидкості зростання кристалів. Добавки елементів з високою хімічною спорідненістю до азоту та кисню (Ti, Zr, Cr, Al, Mg, Si та ін.) сприяють нейтралізації надлишку кисню та азоту, а добавки (N, O, S, B, As, P) забезпечують отримання необхідних фізичних, механічних, оптичних та електрофізичних властивостей кристалів [15].

У роботі [15] автори, аналізуючи капілярні властивості, встановили існування кореляції між ступенем перетворення графіту в алмаз та величиною міжфазної енергії ($\sigma_{\text{тж}}$). Показано, що цілеспрямована зміна змочуваності в контактній системі дозволяє ефективно впливати на всі стадії процесу кристалізації алмазу, а саме – істотно змінювати число центрів кристалізації,

ступінь перетворення графіту в алмаз і габітус зростаючих кристалів алмазу (рисунок 1.2) [15].

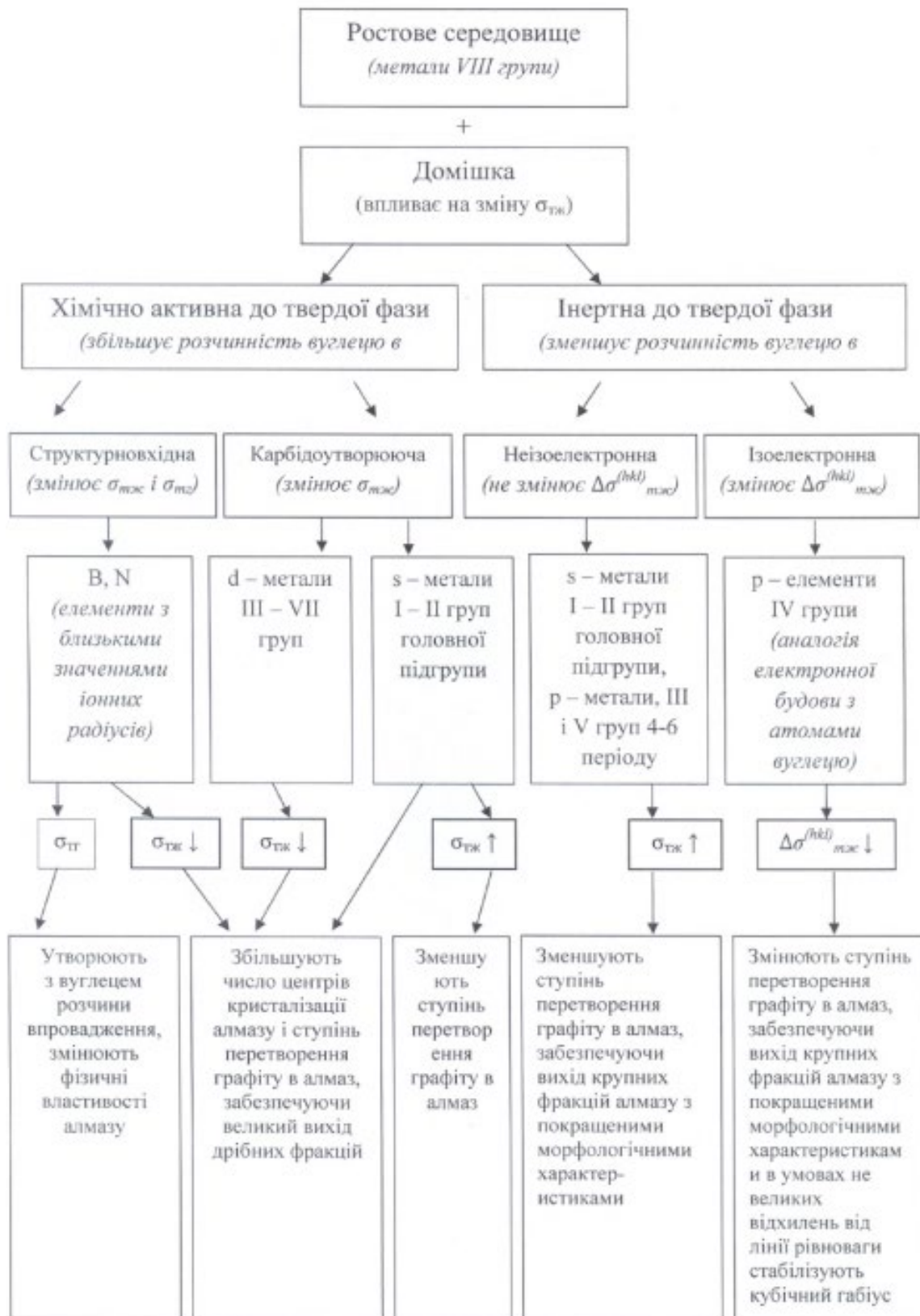


Рисунок – 1.2 Класифікація домішок у ростовому середовищі [15]

За ступенем впливу домішок на морфологію кристалів їх можна поділити на 3 групи (таблиця 1.1). До першої групи належать речовини, які легко і у значних кількостях входять у ґратку алмазу (бор, азот, алюміній, нікель, міш'як).

Друга група представлена металами, які не входять у ґратку алмазу, але добре змочують його поверхню [16] та утворюють стійкі сполуки з вуглецем в умовах синтезу (титан, цирконій, кремній, хром, молібден та ін.). До третьої групи відносять метали, які не розчиняють вуглець, не утворюють карбіди і не змочують поверхню алмазу (індій, олово, мідь) [16, 17].

Таблиця – 1.1 Вплив домішок неперехідних та рідкісноземельних металів на морфологію кристалів

Група	Результат впливу добавок
I	Збільшує кількість центрів кристалізації алмазу, що призводить до зміни зернистості; Кристали алмазу мають кубічний та кубооктаедричний габітус [15].
II	Спостерігається зниження швидкості зростання кристалів; Загалом кристали алмазу мають октаедричний габітус [15, 18].
III	За концентрації 0,5 - 3% за масою призводить до утворення кубооктаедричного та кубічного габітусів. [19].

1.3 Фазові діаграми вуглецю

Лінія рівноваги «Графіт ↔ Алмаз» описується рівнянням [20]: $p = 7000 + 27T$, де p – тиск, (атм); T – температура (К).

У системі СІ рівняння набуває вигляду: $p = 0,6865 + 0,1441T$, де p – тиск (ГПа). Відповідно до діаграми стану (рисунок 1.3), за атмосферному тиску термодинамічно стабільною фазою вуглецю є графіт. Однак, для кімнатної та більш низьких температур алмаз зберігається практично необмежений час і для

початку графітізації його необхідно нагріти до 1300 – 2100 К. Графіт за збільшення тиску до значень, характерних для області термодинамічної стабільності алмазу, також не переходить негайно в алмаз. Для такого переходу потрібно використати тиск, що істотно перевищує рівноважний. Причому чим нижча температура, тим більше перевищення тиску над рівноважним необхідне для здійснення переходу «Графіт $\leftrightarrow$ Алмаз» [21].

На фазовій діаграмі вуглецю (рисунок 1.3) [22] зображено три суцільні лінії, які визначають рівновагу фаз системи. Перша лінія – це межа між стабільними фазами графіту і алмазу, яка проходить від (1,7 ГПа, 0 К) до потрійної точки «графіт-алмаз-рідина» за приблизно (12 ГПа, 5000 К); Друга суцільна лінія – плавлення графіту, що тягнеться від точки «графіт-рідина» за (0,011 ГПа, 5000 К) до потрійної точки «графіт-алмаз-рідина» за (12 ГПа, 5000 К); Третя суцільна лінія – плавлення алмазу, що проходить до значень (p, T) вище потрійної точки.

Область А, яка зображена на рисунку 1.3, – це область фазової (T, p) діаграми, що відповідає НТНР (HighPressureHighTemperature) – методу синтезу алмазу з графіту. Енергія активації такого процесу становить близько 125-165 кДж/моль, тому цей процес може протікати за відносно низьких температур і тисків.

Область Б на пунктирній лінії Б-Д-Е і пунктирна лінія В позначають межу значень температури-тиску для швидкого (< 1 м/с) і повного перетворення «графіт – алмаз» і «алмаз – графіт», відповідно.

Область Г – область діаграми, в якій спостерігається перехід гексагонального графіту в алмаз гексагонального типу (лонсдейліт). Перетворення алмазу в лонсдейліт та графіт обмежено верхніми межами, які позначені областями Г і Д, відповідно. Пунктирна лінія Б-Д-Е позначає перетворення «алмаз–лонсдейліт–графіт» [22].

Додавання деяких металів або сплавів дозволяє здійснити перехід «Графіт $\leftrightarrow$ Алмаз» за нижчих тисків і температур. На (рисунок 1.4) представлені

$P(T)$ – області утворення алмазу за участі металів, для порівняння наведено лінію рівноваги алмаз $\leftrightarrow$ графіт (1).

На відміну від прямого переходу, у випадку додавання металів, відбувається утворення алмазу в умовах, близьких до рівноважних. Для кожного металу існує нижня межа температур, нижче якої метал не надає позитивного впливу на утворення алмазу [21].

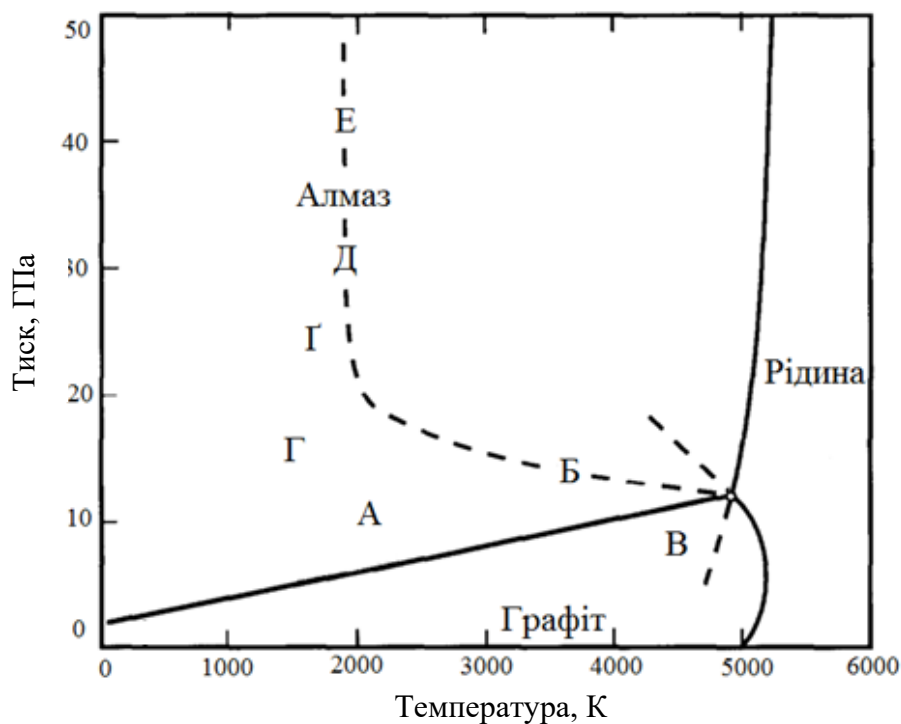


Рисунок – 1. 3 Фазова діаграма вуглецю [22]

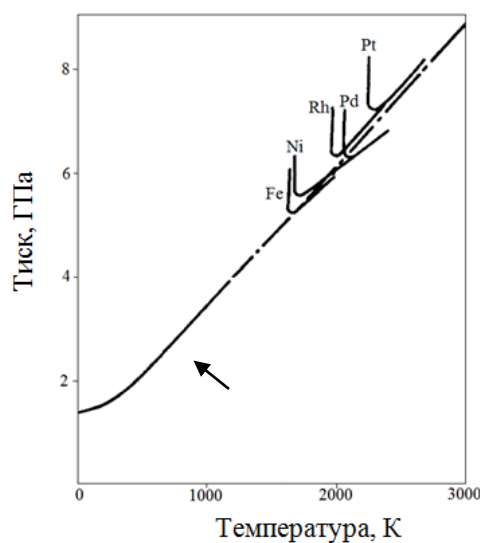


Рисунок 1.4 – Область фазової діаграми вуглецю із присутністю металів (1 – лінія рівноваги алмаз $\leftrightarrow$ графіт) [23]

1.4 Фазова діаграма ростової системи Mg-Zn-C та її відповідних двокомпонентних складових

У системі магній-вуглець (Mg-C) за нормального атмосферного тиску утворюється лише карбід MgC. Якщо тиск підвищити до 7,7 ГПа, то утворюються два типи карбідів MgC та MgC₂. А з тиску 10 ГПа залишається стабільним лише MgC₂ [24]. Таким чином, високі тиски призводять до стабілізації та розширення області існування карбіду MgC₂.

На діаграмі стану системи Mg-C за тиску 7,7 ГПа (рисунок 1.5) видно, що кристали алмазу кристалізуються безпосередньо з рідини у вузькому діапазоні вмісту вуглецю. Під кристалізації розчинів, де концентрація вуглецю більше 60% (ат.) алмаз існує в рівновазі з карбідом MgC₂. Його утворення відбувається через перитектичне перетворення рідина + алмаз $\leftrightarrow$ MgC₂ [25].

Через перитектичний характер діаграми стану, ключовою особливістю синтезу кристалів алмазу є залежність їх утворення від умов охолодження та затвердження [25].

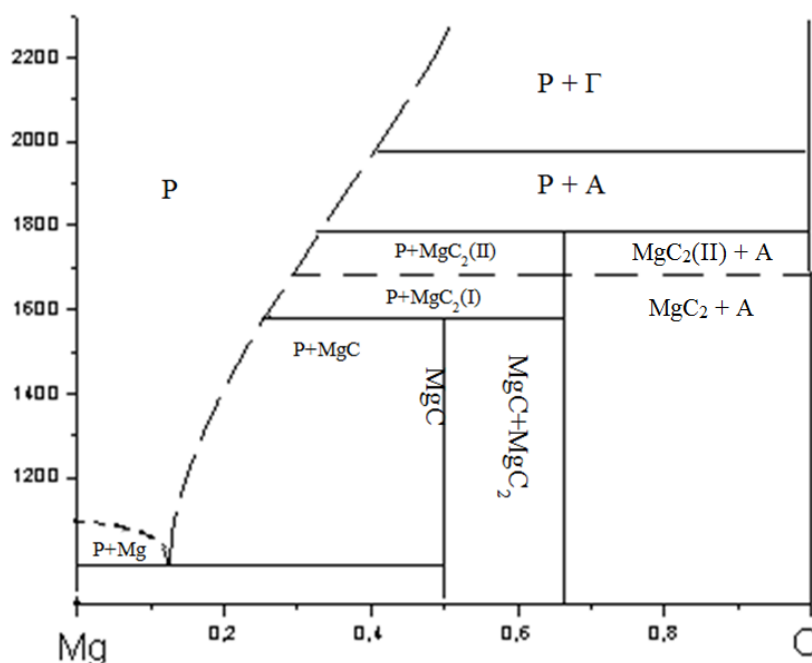


Рисунок 1.5– Фазова діаграма стану для двокомпонентної системи Mg-C за тиску 7,7 ГПа [25]

Цинк – це метал, який за нормального тиску не розчиняє вуглець і не утворює з ним сполук. Згідно з даними [24], карбід цинку ZnC був успішно сформований в умовах високого тиску (рисунок 1.6).

Якщо ж концентрація вуглецю у розчині становить більше ніж 66%, алмаз вступає в рівновагу з карбідом ZnC_2 . Утворення алмазу в цьому випадку також залежить від перитектичної реакції: рідина + алмаз $\rightarrow \text{ZnC}_2$. Кристали алмазу, що кристалізуються в цих умовах, мають форму октаедра [25]. На рисунку 1.7 наведено фазову діаграму стану системи Mg-Zn-C за тиску 7,7 ГПа [25].

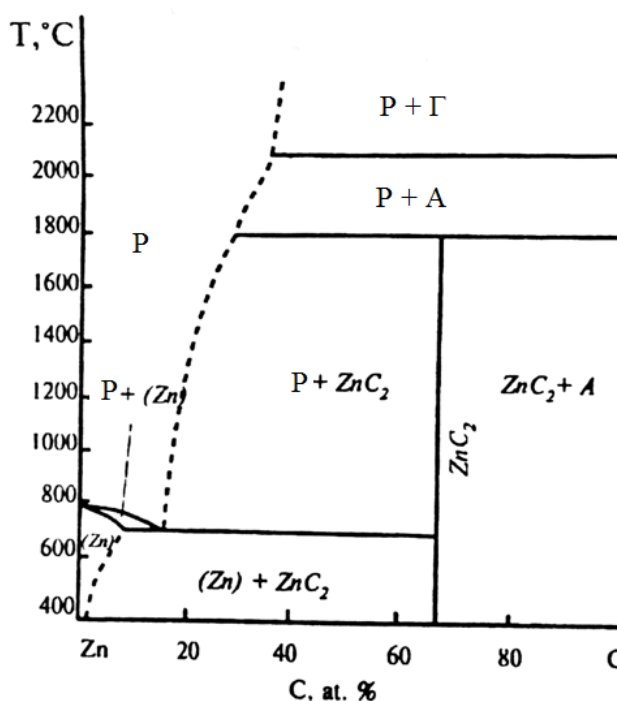


Рисунок 1.6 – Фазова діаграма стану для двохкомпонентної системи Zn-C за тиску 8 ГПа [26]

Магнід цинку MgZn_2 , взаємодіючи в потрібній системі Mg-Zn-C з магнієм, вуглецем і цинком, забезпечує існування двох нон варіантних чотирьохфазних рівноваг евтектичного типу:

1. $\text{P} \leftrightarrow \text{Mg} + \text{MgZn}_2 + \text{A}(\text{E}_2)$,
2. $\text{P} \leftrightarrow \text{Zn} + \text{MgZn}_2 + \text{A}(\text{E}_1)$ [25].

Склад евтектичної точки (E_1), ат.‰: 70% (Zn) + 15% (Mg) + 15% (C). Це досить низькотемпературна рівновага 1030 К при 7,7 ГПа [27]. За підвищених

температур алмаз може бути стабільним у рівновазі з рідкою фазою, що використовує умови, за яких він кристалізується разом із розплавом у стані термодинамічної стабільності. У ході експериментів було встановлено, що найнижча температура, за якої вдалося виростити алмаз із застосуванням металевого сплаву, зі складом, що лежить на перетині діаграми через вуглець і точку E_1 : 83 (ат.%) Zn і 17 (ат.%) Mg, становила 1630 К за тиску 7,7 ГПа.

Процеси зародження і збільшення кристалів алмазу здійснювалися за рахунок дифузії та залежали від температури. Хоча теоретично можливо знизити температуру синтезу нижче 1630 К (це дозволено термодинамічними умовами), на практиці такий розвиток подій не досягається через кінетичні обмеження [25].

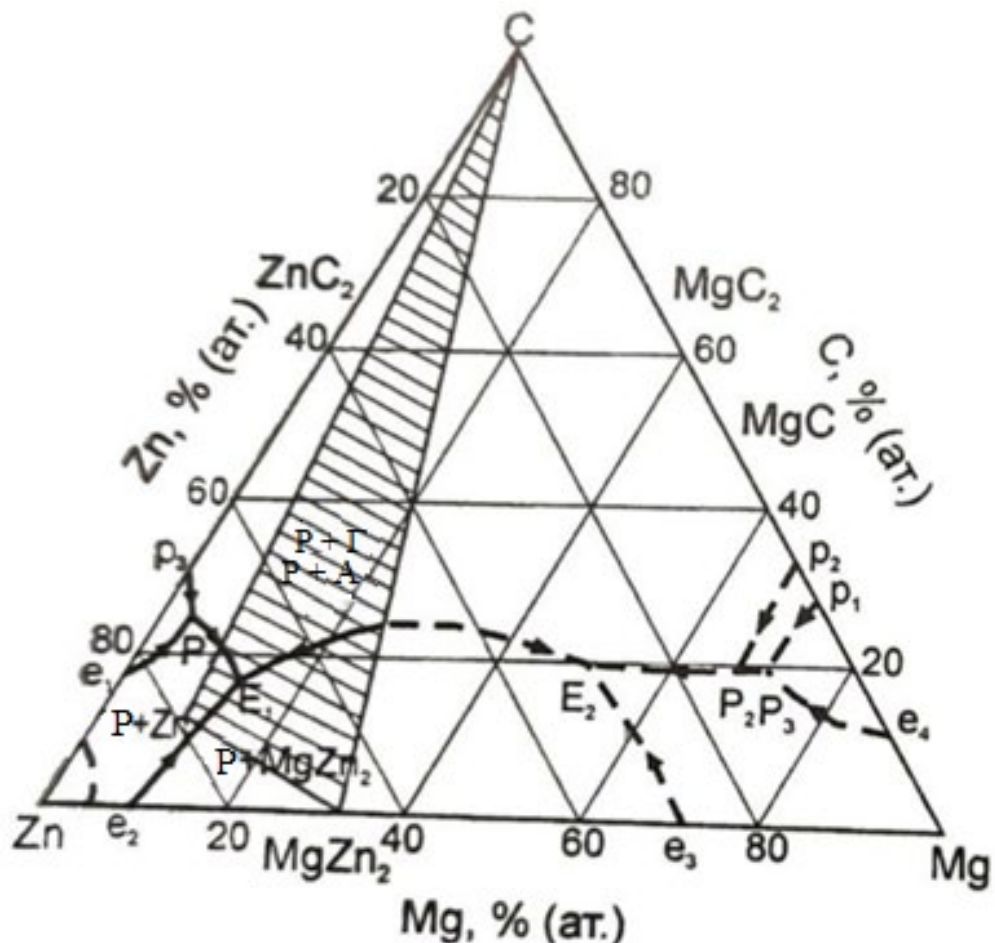


Рисунок – 1.7 Фазова діаграма стану потрійної системи Mg-Zn-C при тиску 7,7 ГПа [25]

1.5 Хімічна очистка алмазних порошків та їх класифікація

Отримання алмазу пов'язане зі складною взаємодією між графітом і металом-розчинником за умов дії високих тисків і температур. Під час контакту графіту з розплавом та, паралельно, з розчиненням та перекресталізацією його в алмаз, протікає хімічна взаємодія з карбідоутворюючими компонентами.

Продукт синтезу підлягає хімічній обробці для розчинення металевої та графітової складових і вилучення сировини алмазу [28]. Продукт синтезу, одержуваний різними способами за високих статичних тисків, являє собою міцний конгломерат зі складним фазовим та хімічним складом.

Аналіз опублікованих та розроблених в ІНМ ім. В. М. Бакуля методів вилучення алмазу із продуктів синтезу, отриманих за високих тисків і температур, показує, що всі відомі методи в загальному випадку можна розділити на три основні етапи:

1. Розчинення металевої складової та карбідних фаз.
2. Видалення неалмазних форм вуглецю (неперекристалізованого графіту) з одержанням алмазної сировини.
3. Фінішне очищення алмазної сировини з метою видалення домішок різного походження.

Основні етапи супроводжуються підготовчими операціями з використанням фізико-механічних та фізико-хімічних методів. У літературних джерелах [28, 29, 30, 31] докладно описано методи очищення продукту синтезу алмазу [25].

Після видалення кристалів алмазу з синтезованого продукту вони мають значну кількість зерен, що ослаблені різними дефектами, включаючи великі тріщини. Тому для виготовлення алмазних порошків сировину піддають механічному або ультразвуковому дробленню та класифікації за розміром [13].

Класифікація алмазного порошку передбачає розподіл полідисперсного матеріалу на відносно вузькі групи за розміром, які характеризуються зернистістю. Зернистість алмазного порошку визначається розміром зерна

основної фракції. Позначення зернистості (номер) відображає розмір осередків верхнього сита в чисельнику та розмір осередків нижнього сита в знаменнику. Таким чином, номер зернистості вказує на розмір зерен основної фракції (у мікрометрах), які проходять між цими ситами [32].

1.6 Електрофізичні властивості алмазу.

Алмаз є широкозонним діелектриком з великою забороненою зоною, ширина якої становить 5,5 еВ [21]. Однією з основних характеристик монокристалів алмазу є домішки заміщення, серед яких найбільш значущими є елементи, що розташовані поряд з карбоном у періодичній таблиці: бор і азот. Ці домішки безпосередньо впливають на електричні властивості алмазу, визначаючи його провідність. Зокрема, величина провідності залежить від співвідношення концентрацій акцепторів і донорів – тобто від кількості атомів бору та азоту в його ґратці [33, 34]. Взаємодія між вказаними домішками в ґратці алмазу, призводить до утворення Д-центрів [35] – локалізованих некомпенсованих валентних електронів, які не беруть участі в електричній провідності.

Донорним центрам азоту в забороненій зоні провідності алмазу відповідає енергетичний стан, який розміщений на 1,7 еВ нижче зони провідності; акцепторним центрам бору відповідає енергетичний стан, розміщений на 0,35 – 0,38 еВ вище валентної зони (рисунок 1.8) [36]. Енергетичний стан вказаних центрів визначає відповідні енергії активації електронної та діркової провідності [33].

Оскільки енергія активації для дірок майже в 5 разів менша, ніж для електронів, алмаз демонструє переважно дірковий тип провідності. Таким чином, його провідність визначається балансом між концентраціями донорів (азот) і акцепторів (бор), а також їх концентрацією в ґратці матеріалу [34].

Метод отримання алмазу з додаванням домішок бору та азоту був значно вдосконалений у 1975 році співробітниками Інституту надтвердих матеріалів

ім. В. М. Бакуля НАН України. Вони розробили метод синтезу алмазу з використанням сплаву магній–цинк (Mg – Zn) як розчинника [25], що дозволяє отримувати кристали з напівпровідниковими властивостями [25]. Ці властивості обумовлені наявністю бору, який виступає як домішка заміщення в ґратці алмазу, формуючи провідні акцепторні центри, коли кількість атомів бору в ґратці алмазу перевищує кількість атомів азоту в ній.

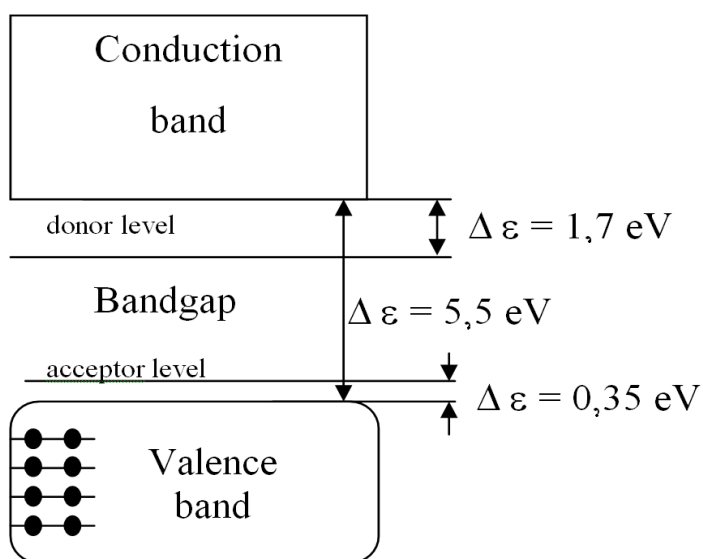


Рисунок – 1.8 Енергетичні рівні монокристала алмазу [21]

У цьому методі синтезу магній зв'язує азот, утворюючи нітрид магнію, що, в свою чергу, знижує кількість азоту в алмазній ґратці. На відміну від цього, під час синтезу алмазу в системі Ni – Mn – C кількість домішкового азоту часто значно перевищує кількість бору. У ряді досліджень [38 – 40] зазначається, що досягнення провідності в таких кристалах можливе завдяки додатковому введенню бору в шихту для синтезу, що забезпечує необхідні електричні властивості для отримання напівпровідникових характеристик.

Таким чином, за допомогою правильного співвідношення домішок добавок, можна отримати алмаз з необхідними електричними властивостями, який має перспективи для застосування в електронних і напівпровідникових технологіях.

1.7 Отримання алмазних полікристалів шляхом спікання алмазних порошків за дії високого тиску та температури

Полікристалічні надтверді матеріали на основі алмазу це складні структури, в яких основною характеристикою є наявність міцного каркасу, утвореного зі зрослих зерен алмазу, що забезпечує високу твердість і стійкість до механічних навантажень (рисунок 1.9) [41].

Отримання полікристалічного алмазу відбувається шляхом спікання алмазних порошків. Умовно отримання полікристалів можна розділити на два етапи. Під час першого етапу у робочому об'ємі апарата високого тиску (АВТ) створюється необхідний тиск за кімнатної температури. Відбувається так зване «холодне ущільнення» [36].

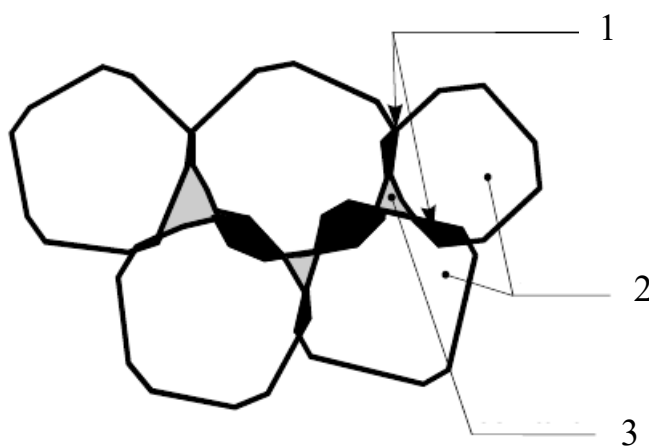


Рисунок – 1.9 Структура алмазного композиційного полікристалічного матеріалу (місце зростання «алмаз – алмаз» (1); зерна алмазу (2); активізуючі домішки(3)) [41]

Під час холодного ущільнення внаслідок дроблення змінюється зерновий склад і питома поверхня порошків, збільшується густина утворених брикетів [42]. Формування полікристалів характеризується розміром пор та визначається інтенсивністю дроблення порошків і силами тертя в разі ковзання частинок одна по одній. У дослідженні [43] розподіл пор за розмірами описано за допомогою Гауссової функції вигляду:

$$a(x) = A \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{\sigma^2}\right), \quad (1.1)$$

де x – діаметр пор; x_0 – середній діаметр пор; σ – дисперсія розподілу; $A = \text{const}$.

На рисунку 1.10 наведено результати дослідження впливу початкового розміру алмазних порошоків на пористість і розмір пор у брикетах, отриманих ущільненням за кімнатної температури в АВТ за тиску 8 ГПа [44].

Для частинок розміру понад 10 мкм, розмір пор має незначну залежність від зернистості вихідних порошоків, оскільки, ймовірно, ці частинки інтенсивно дробляться під час ущільнення. У випадку дрібніших частинок, розміром до 10 мкм, руйнування відбувається незначно, тому вихідний розмір частинок має значний вплив на пористість [36].

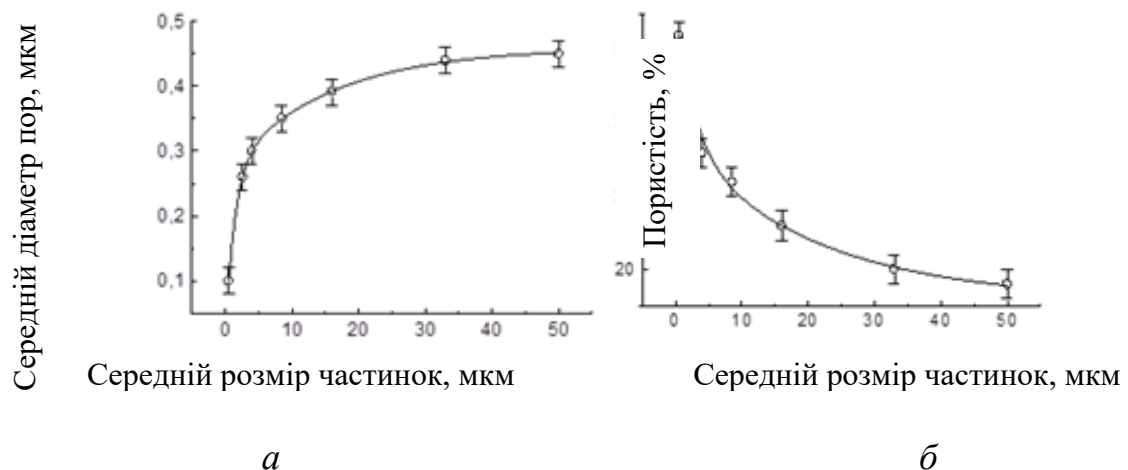


Рисунок – 1.10 Залежність середнього діаметру пор (*a*) і загальної пористості брикетів (*б*) від середнього розміру частинок вихідного алмазного порошку [44]

Значення величин, що використовуються у формулі (1.1), а також значення пористості θ для алмазних мікропорошків після впливу високого тиску за кімнатної температури наведено у таблиці 1.2 [36, 44].

Таблиця 1.2 – Характеристики структури пор у брикетах, отриманих під час холодного ущільнення за дією тиску 8 ГПа на алмазні порошки марки АСМ[44]

Зернистість вихідного порошку	θ	x_0 , мкм	σ , мкм	A , мкм ⁻¹
1/0	0,36	0,10	0,164	4,29
3/2	0,325	0,25	0,186	3,13
5/3	0,28	0,30	0,194	2,95
10/7	0,26	0,35	0,238	2,42
20/14	0,23	0,38	0,324	1,83
40/28	0,20	0,42	0,399	1,52
60/40	0,195	0,44	0,477	1,31

Другий етап отримання полікристалічного алмазу характеризується нагріванням дисперсної системи частинок. Під час нагрівання системи відбувається її самовільне ущільнення – спікання. Під спіканням зазвичай розуміють [45,46] термообробку порошку або суміші порошків за температури, нижчої, ніж температура плавлення хоча б одного з компонентів.

На рисунку 1.11 зображено p, T -діаграму спікання алмазних порошків без використання домішок [47]. Лінія фазової рівноваги (I) обмежує області стабільності алмазу (A) і стабільності графіту (C).

З перших досліджень спікання алмазних порошків було встановлено, що в термобаричній зоні, де досягаються оптимальні експлуатаційні властивості полікристалів, процес спікання супроводжується графітизацією алмазних частинок. Зазвичай наявність графіту в спеченому алмазному полікристалі визначається за допомогою рентгено-фазового аналізу, а також на це може вказувати збільшення електропровідності досліджуваних зразків.

Графітизація алмазних частинок відбувається також внаслідок хімічної взаємодії алмазу з киснем і оксигенвмісними групами на поверхні частинок [3,48]. Енергія активації графітизації поверхні октаедричних кристалів природного алмазу дорівнює 1060 ± 80 кДж/моль, додекаедричних поверхонь –

730 ± 50 кДж/моль [49]. Між тим взаємодія з газами і стан поверхні частинок може змінити кінетику процесу, що безпосередньо вплине на зміну енергії активації.

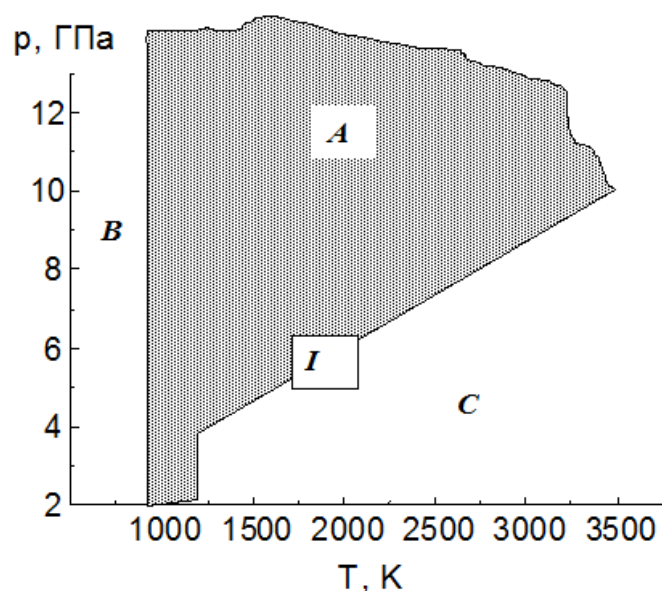


Рисунок 1.11– p, T -діаграма спікання алмазу, на якій виділено області спікання алмазу (A), відсутності спікання (B) і стабільності графіту (C); (I) - лінія рівноваги алмаз $\leftrightarrow$ графіт [47]

У роботі [50] досліджували стійкість порошків синтетичного алмазу до окиснення за умов нагрівання досліджуваних порошків різної фракції на повітрі упродовж 30 хв. За температур 400 – 500°C окиснення не відзначалося; за температури 600°C було помітне інтенсивне окиснення порошків зернистості (1/0) і (2/1), за температури 700°C – порошків зернистості (3/2) – (28/20). За значень температури 800°C відбулося окиснення порошків (28/20) – (60/40).

Автори [51], проаналізувавши термограми, прийшли до висновку, що для всіх модифікацій карбону існує єдиний механізм окиснення за температур від 0 до 900°C, який полягає в наступному: спочатку в системі протікають екзотермічні реакції:





У подальшому в системі розвивається реакція:



яка протікає з поглинанням теплоти, як наслідок, процес окиснення посилюється.

1.8 Особливості різальних пластин з полікристалічного алмазу

Надтверді матеріали є одними з основних компонентів для виготовлення різальних частин інструментів в автоматизованому виробництві. Оскільки актуальним залишається перехід від використання різців з напаяною робочою частиною до застосування багатогранних змінних пластин, то змінні пластини мають значний потенціал для подальшого застосування [52].

Згідно з Міжнародним стандартом ISO 1832 [53], для змінних пластин різальних інструментів код позначення містить дев'ять символів, які вказують на розміри та інші характеристики (таблиця 1.3). Перші сім символів (від 1 до 7) повинні використовуватися у позначенні. Символи 8 та 9 можуть використовуватися за необхідності.

Таблиця – 1.3 Опис відповідних номерів маркування змінних пластин для різальних інструментів [53]

№	Значення символу	
1	Форма вставки	Описує геометричну форму вставки.
2	Задній кут («normalclear-ance»)	Зазначає необхідний зазор між деталями або компонентами для забезпечення нормальної роботи механізму, уникнення тертя чи забезпечення руху частин без перешкод.

3	Клас точності	Вказує на допустимий рівень відхилення для розмірів деталей. Застосовуються для того, щоб вказати, наскільки точно мають бути виготовлені деталі, в залежності від вимог до їх функціонування.
4	Тип кріплення та/або зламників стружки	Зазначає кріплення, яке використовується для фіксації частин або деталей. Вказує на елементи інструментів, що призначені для розбиття стружки під час обробки матеріалів.
5	Розмір різальної кромки	Стосується розміру вставки в конструкції, де вставка є змінною частиною, яка може бути замінена або встановлена для виконання певної функції.
6	Товщина вставки	Вказує на товщину елементу, що вставляється у конструкцію.
7	Конфігурація кута вставки	Стосується розташування або форми кута вставки в інструменті.
8	Стан різальної кромки	Вказує на знос, пошкодження або збереження гостроти різальної кромки інструменту.
9	Напрямок різання	Вказує на напрямок, у якому відбувається процес різання або обробки матеріалу за допомогою інструменту. Важливо для вибору правильних параметрів обробки та зменшення зносу інструментів.

Пластини фіксуються в корпусах інструментів за допомогою механічного кріплення. Існує два основних типи кріплення: із заточуванням та без нього. Ці особливості обумовлюють відмінності у вимогах до конструкції корпусів і механічно закріплених різальних елементів. Для кожного з типів кріплення

розроблено спеціальні технічні вимоги, що забезпечують ефективність і довговічність роботи інструментів [52].

1.9 Переваги та недоліки різальних пластин з полікристалічного алмазу під час обробки алюмінієвмісних матеріалів

1.9.1 Обробка алюмінієвих сплавів.

Алюміній є відмінним конструкційним матеріалом, а алюмінієві сплави мають високий рівень питомої міцності і опору втомному руйнуванню. Ці якості дозволяють широко використовувати їх у виробництві важливих силових елементів для авіаційної і космічної галузей, а також у створенні деталей для машин і приладів різного призначення [54 - 57].

Маючи високі пластичні характеристики, алюмінієві сплави легко піддаються багатьом видам обробки (кування, прокатка, обробка тиском), окрім механічної обробки різанням [57]. Під час різання негативним та суттєвим фактором стає налипання металу на різальний інструмент: наплавлення матеріалу на різальну кромку інструменту, що ускладнює видалення стружки, спричиняє затуплення та збільшення навантаження на інструмент. Це призводить до перегріву інструменту та його поломки [58].

Окрім пластичних характеристик самого алюмінію автори [58] вважають, що зв'язувальний матеріал у наконечниках PCD (у статті [58] цим матеріалом виступає кобальт), також сприяє адгезії алюмінію до поверхні через хімічну спорідненість між металами.

Незважаючи на вище зазначені проблеми обробки, інструмент з полікристалічного алмазу вважається одним з найчастіше використовуваних для обробки сплавів з кольорових матеріалів [59, 60]. Особливо поширеною областю для його застосування є обробка алюмінієво-кремнієвих сплавів, оскільки звичайні різальні інструменти, в тому числі й твердосплавні, швидко зношуються через абразивні кремнієві частинки, що містяться в оброблюваних матеріалах. Чергування твердої та м'якої структури діє на інструмент як

переривчасте різання та сприяє швидкому виходу з ладу [61]. Застосування полікристалічних алмазних інструментів для обробки алюмінієвих поршнів дозволяє у 100 – 300 разів підвищити стійкість різців у порівнянні з твердосплавними, збільшити швидкість різання [61].

Полікристалічні алмазні матеріали відрізняються від інших інструментальних матеріалів найвищою теплопровідністю та високою стабільністю геометричних параметрів різальної кромки. Вони забезпечують низьку температуру в зоні різання, найкращі показники якості обробленої поверхні, високу стійкість інструменту та високу продуктивність обробки. Режими та показники різання під час обробки кольорових металів і сплавів інструментами з ПКА наведено в таблиці 1.4 [61].

Таблиця 1.4 – Режими різання під час точіння / розточування кольорових металів та сплавів алмазним полікристалічним інструментом [61]

Оброблюваний матеріал	Показники		
	v , м/с	S , мм/об	t , мм
Титанові сплави	1,00 – 2,50	0,02 – 0,20	0,01 – 0,50
Алюміній та алюмінієві сплави	5,00 – 20,00	0,02 – 0,30	0,01 – 2,00
Мідь та мідні сплави	3,00 – 15,00	0,02 – 0,30	0,01 – 2,00
Силуміни (до 26% Si)	1,00 – 5,00	0,02 – 0,30	0,01 – 2,00
Тверді сплави (> 15% Co)	0,25 – 0,65	0,01 – 1,00	0,01 – 1,00

*Під час фрезерування швидкість різання більше у 2 – 2,5 рази.

1.9.2 Обробка технічної кераміки на основі Al_2O_3

Технічною керамікою вважається клас твердих полікристалічних матеріалів, що отримані спіканням дрібнодисперсних порошків і застосовуються у промислових цілях. Існує значна кількість різновидів технічної кераміки - оксиди, карбіди, нітриди і бориди [62]. Завдяки поєднанню механічних, термічних і хімічних властивостей кераміка знаходить широке застосування в сучасних галузях промисловості [63, 64].

Висока твердість, низька пластичність, слабка стійкість до теплових ударів та схильність до розтріскування ускладнюють механічну обробку кераміки, що особливо стосується виготовлення виробів складної геометрії з високими вимогами до точності та якості обробки [63, 65]. Незважаючи на ці труднощі, триває активний пошук серед різноманітних варіацій алмазних інструментів як перспективних засобів для обробки кераміки. Зокрема, монокристали алмазу [66], інструменти з алмазоподібним покриттям [67] та інструменти з PCD [60, 65, 68] продемонстрували значний потенціал у досягненні високої ефективності обробки.

Інструменти PCD після використання за різних параметрів різання, показали кратерний і боковий знос. На рисунку 1.12 показано SEM-зображення інструменту.

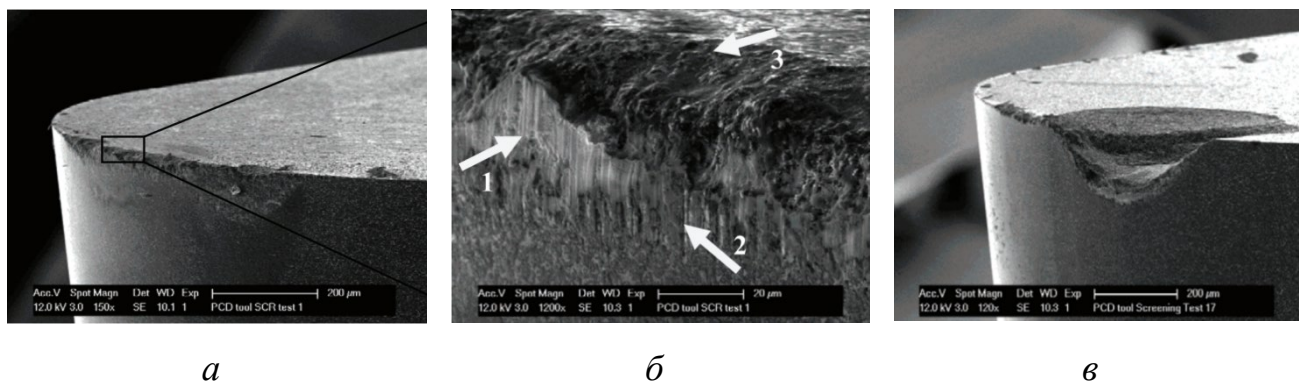


Рисунок 1.12– SEM-зображення різальної кромки полікристалічної алмазної пластини після точіння зразків ZrO_2 .

(боковий знос PCD інструменту (а): параметри різання: $v = 300$ м/хв, $s = 1$ мкм/об, $t = 2$ мкм); збільшений вид бокового зносу інструменту (б); кратерний знос на поверхні різальної кромки інструменту з PCD (в): параметри різання: $v = 400$ м/хв, $s = 5$ мкм/об, $t = 2$ мкм [62]

Боковий знос (рисунок 1.10 а) переважає за менших параметрів обробки (невелика товщина нерозрізаної стружки). У таких умовах знос кратера був незначним. Як показано на рисунку 1.10 б, область бокового зносу в основному складається з трьох основних зон:

- 1) адгезія матеріалу заготовки;
- 2) наявність слідів стирання;
- 3) крихке руйнування різальної кромки.

Різальна кромка повністю зношена в зоні утворення кратера (рисунк 1.10 в).

Автори [62] вважають, що оброблюючи матеріали з технічної кераміки полікристалічним алмазним інструментом параметр R_a нижче 0,6 мкм можна досягти незалежно від використовуваних параметрів різання. Отримані в їх роботі, механічно оброблені поверхні, демонструють комбіноване видалення крихкого та пластичного матеріалу, а також мають характеристики, подібні до тих, що спостерігаються під час високошвидкісного глибокого шліфування. Повне видалення крихкого матеріалу відбувається за найменшої товщини стружки ($h_{\max} \sim 70$ нм), що суперечить очікуванням. В'язкість матеріалу до руйнування настільки висока, що запобігає поширенню тріщин навіть за наявності серйозних пошкоджень поверхні.

Основним механізмом зносу інструменту є адгезія, тоді як побічні ефекти можуть включати мінливість фактичних умов обробки, надмірний боковий і кратерний знос, крихке руйнування різальної кромки та пошкодження обробленої поверхні. Матеріал демонструє погану повторюваність і стабільність процесу, що ускладнює контроль його поведінки. Наразі тривають експерименти для перевірки того, чи є така реакція властивістю матеріалу в межах досліджуваного вікна процесу.

1.10 Полікристалічні алмазні покриття: структура та застосування

Вирощування алмазного покриття методом хімічного осадження з парової фази (CVD) вперше було проведено в 1952 році, а робота, що привела до промислового розвитку процесів, була опублікована в 1980-х роках [69, 70]. Алмаз, вирощений методом CVD, можна класифікувати на дві категорії: полікристалічний та монокристалічний. Монокристалічний алмаз утворюється шляхом гомоепітаксійного росту, де зародком або підкладкою є

монокристалічний алмаз (природний, отриманий методом-HPHT або CVD). Полікристалічний алмаз зазвичай утворюється, коли ріст відбувається на не алмазній підкладці. Важливою відмінністю між полікристалічним алмазом та багатьма іншими полікристалічними матеріалами є неоднорідність його зеренної структури [69].

У процесі CVD алмаз синтезується з газової суміші водню та вуглеводню (зазвичай метану) в області термодинамічної стабільності графіту (рисунок 1.13). Процес зростання алмазу відбувається за участю атомного водню та метил-радикалів. Для їх утворення необхідно активувати газову суміш [71].

У перших успішних експериментах з вирощування алмазних плівок це було досягнуто методом гарячої нитки – нагріванням газу вольфрамовим дротом. З того часу було розроблено та вдосконалено багато методів активації газової суміші за допомогою мікрохвильової плазми, дугових плазмотронів, тліючого розряду тощо [69].

На рисунку 1.14 показано SEM-зображення поверхні досліджуваних алмазних плівок, отримані за однакового збільшення авторами роботи [72]. Середній розмір алмазних мікрокристалів на зразках, вирощених з використанням зарядженого тримача підкладки, дорівнює 2 мкм, тоді як на зразках, вирощених на заземленому тримачі підкладки, він дорівнює 6 мкм.

Морфологія плівки на рисунку 1.14 (б) є більш однорідною порівняно з плівкою, зображеною на рисунку 1.14 (а), який має стовпчасті кристали з більшою об'ємною часткою меж зерен [72].

Отже, відсутність іонного бомбардування приводить до утворення більш однорідних алмазних плівок з більшими мікрокристалами та нечіткими межами зерен [72].

Процес осадження алмазів методом CVD-осадження контролюється кількома ключовими параметрами. До них належать: тиск газової суміші, частка вуглеводнів у суміші, температура підкладки та потужність збудження. Для кожного методу активації притаманні як позитивні, так і негативні аспекти.

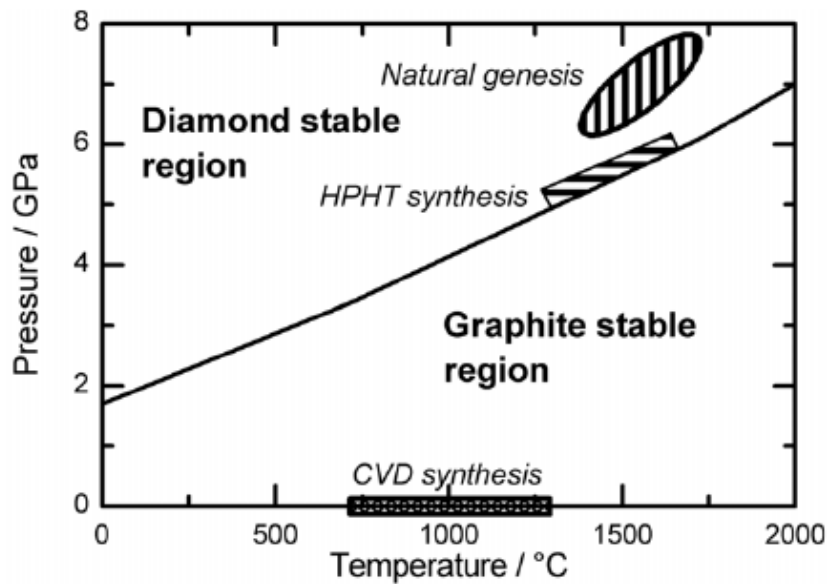
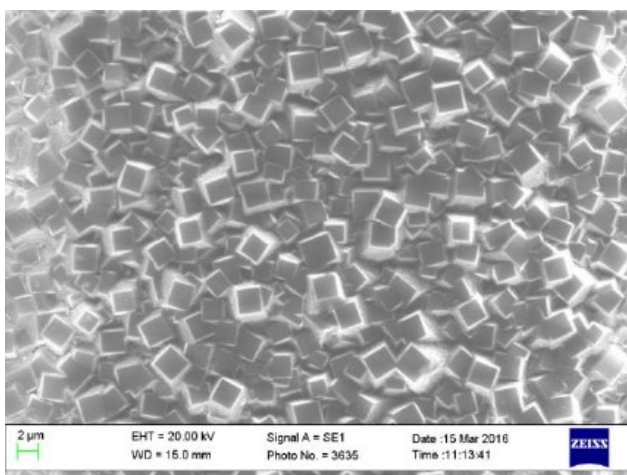
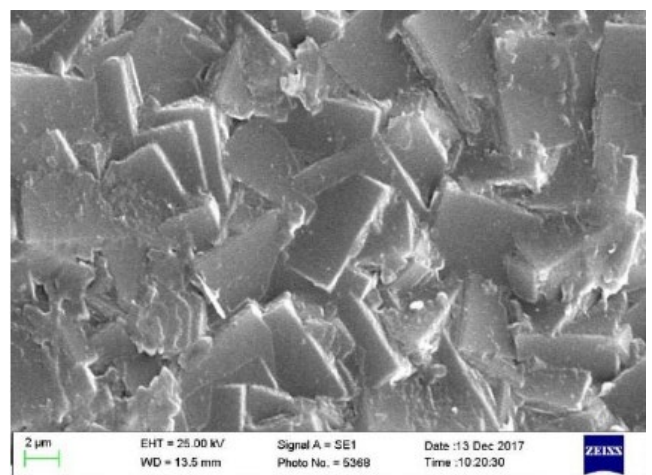


Рисунок 1.13 – Фазова діаграма вуглецю, що вказує основні області простору тиск-температура, в яких відбувається ріст алмазу [69].

Спочатку на підкладці формується висока щільність центрів зародження (до 10^{12} см^{-2} , зазначено у [73]). Кожен з цих центрів збільшується, але зерна з певними кристалографічними гранями та орієнтаціями зростають швидше. Це призводить до того, що розмір окремих зерен збільшується приблизно до 10% товщини шару, що призводить до неоднорідності кристалічного шару.



а



б

Рисунок 1.14 – SEM-зображення поверхні алмазної плівки на зміщеному (а) та заземленому тримачі підкладки (б) [72].

Морфологічні моделі відіграють важливу роль у прогнозуванні розвитку форм монокристалічних алмазних плівок [74]. Однак бажаний епітаксійний ріст, де нові шари атомів ідеально вирівнюються з базовою кристалічною структурою, має вирішальне значення для отримання високоякісних монокристалів. Якщо грані $\{111\}$ не ростуть епітаксійно, можливо через двійникування [75], це призведе до припинення росту монокристала. Незважаючи на це, ті ж умови росту можуть бути ідеально придатними для росту полікристалічного алмазу, враховуючи його початкову випадкову орієнтацію зерен.

Розмір зерна може різко змінюватися в межах однієї полікристалічної алмазної пластини, що пов'язано з особливостями процесу росту. Автори роботи [71] наводять результати розрахунків розміру кристалів алмазу (CSR) у покритті, зображеному на (рисунк 1.15), які показують, що розмір осаджених кристалів знаходиться в межах від 38 до 240 нм.

Зі збільшенням температури підкладки під час осадження розмір кристалів нелінійно зростає. У плівках, осаджених за тиску 21×10^3 Па та найменшому вмісті CH_4 у водно-метановій суміші (1,5%), розмір кристалів приблизно в 1,5 рази більший, ніж за вмістом CH_4 – 2%. Подібні закономірності спостерігаються за тиску 16×10^3 Па. Зі збільшенням вмісту метану з 2% до 3% розмір кристалів зменшується майже в 2 рази [71].

Сфера застосування полікристалічних пластин CVD-алмазу постійно розширюється, а їхні характеристики високоякісні. Подальший розвиток промислових технологій синтезу спрямований на забезпечення найкращого співвідношення ціни та якості шляхом збільшення швидкості росту алмазних плівок та площі осадження, зменшення енергоємності процесу та витрати газу, а також досягнення стабільності та відтворюваності процесу синтезу. Перш за все, основні напрямки досліджень пов'язані з удосконаленням систем плазмового збудження та їхніх джерел живлення, а також зі збільшенням загальної потужності обладнання [76, 77].

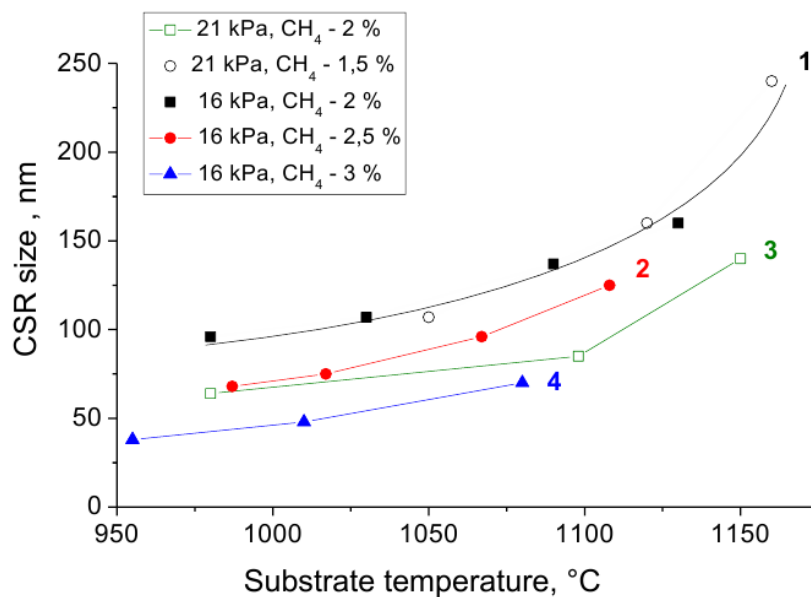


Рисунок 1.15 – Залежності розміру алмазного ОКР від температури осадження для різних значень парціального тиску CH_4 : $3,2 \cdot 10^2$ Па (1); $4,0 \cdot 10^2$ Па (2); $4,2 \cdot 10^2$ Па (3); $4,8 \cdot 10^2$ Па (4) [71]

Алмазні покриття традиційно використовують для підвищення зносостійкості інструментів із WC–Co. Хоча нанесення алмазного покриття для покращення працездатності алмазних інструментів є дорогавартісним і непростим процесом, ця галузь дослідження є надзвичайно актуальною. Незважаючи на відносно невелику кількість публікацій, наявні роботи підкреслюють потенціал широкої області досліджень.

Автори [78] у своїй роботі 2023-го року досліджують інструмент з полікристалічним алмазним покриттям на полікристалічній підкладці. Згідно результатів роботи, інструмент забезпечив у 2,5 рази менший знос і на 35% кращу чистоту обробленої поверхні порівняно з полікристалічним інструментом без покриття під час обробки алюмінієвого сплаву на швидкості 450 м/хв. Автори обумовлюють отримані результати високою твердістю алмазного шару, а також підвищеною хімічною інертністю поверхні.

У роботі [79] автори зазначають, що під час нанесення алмазного покриття на твердосплавну основу, високий вміст кобальту суттєво ускладнює адгезію покриття. Втім, структура полікристалічної пластини практично не

містить кобальту на поверхні, це призводить до покращення зчеплення алмаз – алмаз і знижує графітизацію та відшарування плівки під час роботи. Крім того, важливим пунктом залишається те, що коефіцієнти термічного розширення основи та алмазного покриття є близькими, тому це мінімізує внутрішні напруження в покритті під час нанесення або експлуатації.

У статті [80] автори вказують на те, що CVD-покриття на PCD-основі може витримувати інтенсивну обробку абразивних матеріалів без втрати геометрії різальної кромки та розширювати застосування таких інструментів в авіаційній, автомобільній та електронних галузях.

З огляду на зазначене, можна зробити висновок: комбінування полікристалічної основи та полікристалічного алмазного покриття дозволяє отримати інструмент, який поєднує структурну стабільність та високу зносостійкість. Це робить даний підхід особливо перспективним для обробки кольорових металів з високими вимогами до точності та якості поверхні.

Висновки до розділу 1

1. Полікристалічний алмаз є перспективним матеріалом робочих елементів різального інструменту для важкооброблювальних матеріалів, оскільки, за певних умов використання може досягати перевищення характеристик оброблення, отриманих під час використання твёрдосплавних інструментів.

2. Дослідження процесів механічної взаємодії інструменту із заготовкою та дослідження зносу матеріалів може суттєво розширити галузі використання алмазного різального інструменту.

РОЗДІЛ 2

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

2.1 Діагностування морфометричних характеристик досліджуваних порошків

Діагностику морфометричних характеристик порошків було проведено за системою DiaInspect.OSM, розробленою німецькою фірмою Vollstädt DiamantGmbH [81]. Сукупність морфологічних характеристик, діагностованих приладом DiaInspect.OSM, можна розбити на дві групи: основні (базові) та похідні (таблиці 2.1 і 2.2, відповідно) [82].

Таблиця 2.1 – Основні морфометричні характеристики [83]

Назва	Позначення
Мінімальний <i>Feret</i> діаметр, мкм	$F_{\min}$
Максимальний <i>Feret</i> діаметр, мкм	$F_{\max}$
Загальна площа проекції зерна, мкм ²	A
Площа світлої частини проекції зерна, мкм ²	A_{gr}
Периметр дійсного зображення, мкм	P
Периметр опуклого зображення, мкм	P_c

Таблиця 2.2 – Позначення похідних морфометричних характеристик [83]

Назва	Позначення
Компактність (форм-фактор дійсного зображення)	f_r
Опуклість (форм-фактор опуклого зображення)	f_{conv}
Еліптичність	El
<i>Feret</i> -подовження (аналог коефіцієнта форми)	F_e
Шорсткість (<i>Roughness</i>)	Rg
Відношення площі світлої частини до загальної площі проекції частки	A_{gr}/A_t

Питомий периметр, мкм^{-1}	P_{nut}
Середній розмір зерна, мкм	d_c
Еквівалентний діаметр зерна, мкм	d_e

До основних характеристик належать параметри, які визначаються за допомогою прямого вимірювання шляхом визначення кількості пікселів на зображенні, помноженого на периметр пікселя. Це дає змогу обчислити периметр проекції зерна. Інші лінійні параметри обчислюються аналогічно. Похідними параметрами називаються ті, що обчислюються програмним забезпеченням приладу на основі базових характеристик [83].

Максимальний (F_{max}) і мінімальний (F_{min}) діаметри Feret є основними морфометричними характеристиками, що визначаються як максимальна та мінімальна відстань між двома дотичними до контуру проекції зерна, що паралельні одна одній. Графічно максимальний і мінімальний діаметри Feret зображені на рисунку 2.1.

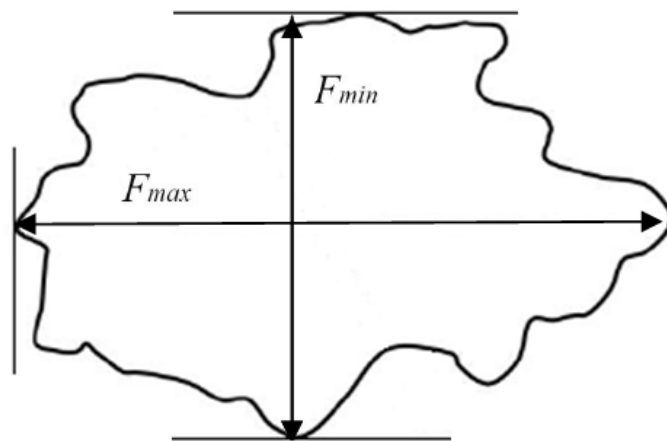


Рисунок 2.1 – Зображення максимального і мінімального діаметру Feret [84]

Параметр Feret-подовження (F_e) – є похідним параметром, що характеризує видовження зерна, визначається по формулі:

$$F_e = \frac{F_{\text{max}}}{F_{\text{min}}} \quad (2.1)$$

Параметри форм-фактор дійсного зображення (f_r) і форм-фактор опуклого зображення (f_{conv}) характеризують компактність та випуклість системи, відповідно. Ці параметри описують форму зерна та обчислюються за допомогою формул:

$$f_r = \frac{p_r^2}{4\pi A_t} \quad (2.2)$$

$$f_{conv} = \frac{p_c^2}{4\pi A_t}, \quad (2.3)$$

де складові формули p_r і p_c – це периметри фактичного та опуклого зображення зерна, відповідно. A_t – площа проекції фактичного зображення (рисунк 2.2).

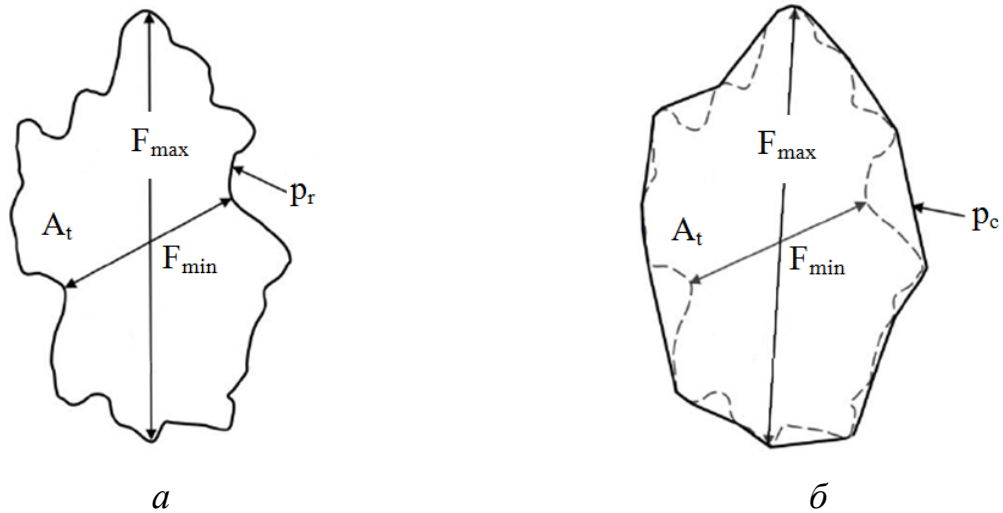


Рисунок 2.2 – Фактична і опукла проекції абстрактного зерна (A_t – площа проекції зерна; p_r – периметр фактичної (а) проекції зерна; p_c – периметр його опуклої (б) проекції) [84]

Шорсткість (Rg) характеризує гладкість контуру проекції. Для контуру, що є ідеально гладким $Rg=1$. Визначається за допомогою формули:

$$Rg = \frac{p_r}{p_c} \quad (2.4)$$

Еліптичність (El) визначає симетрію проекції і розраховується за формулою:

$$El = \sqrt{\frac{J_{max}}{J_{min}}}, \quad (2.5)$$

де J_{max} та J_{min} – інваріантні комплекси осьових моментів інерції J_x та J_y відносно осей X , Y прямокутної системи координат відповідно та відцентрованого моменту інерції J_{xy} .

$$J_{max} = 0,5[J_x + J_y + \sqrt{(J_x - J_y)^2 + 4J_{xy}^2}], \quad (2.6)$$

$$J_{min} = 0,5[J_x + J_y - \sqrt{(J_x - J_y)^2 + 4J_{xy}^2}], \quad (2.7)$$

Усі наведені вище морфометричні характеристики вимірюються за допомогою приладу DialInspect.OSM, а значення питомого периметра (P_{num}), середнього розміру зерна (d_c) та еквівалентного діаметру зерна (d_e) визначаються окремо:

$$P_{num} = \frac{p_r}{A_t} \quad (2.8)$$

$$d_c = \frac{F_{max} + F_{min}}{2}, \quad d_e = 2\sqrt{\frac{A_t}{\pi}}. \quad (2.9)$$

Перелічені характеристики відіграють важливу роль у описі величини зерен (F_{max} , F_{min} , d_c , d_e), їх форми (f_r, f_{conv} , F_e , El) та топографії поверхні ($P_{пит}$, Rg). Ці аспекти є суттєвими для розуміння властивостей матеріалу та його поведінки в різних умовах.

2.2 Сканувальна електронна мікроскопія (SEM)

Дослідження полікристалічних алмазних порошків проводили на сканувальному електронному мікроскопі «ZEISSEVO 50 XVP», укомплектованому аналізатором рентгенівських спектрів «UltimMax 100»

(Oxford Instruments) та детектором дифракції відбитих електронів «HKLCHANNEL 5» [85].

Сканувальний електронний мікроскоп (SEM) є спеціалізованим типом електронного мікроскопа. Він дозволяє отримувати детальні зображення поверхні зразка завдяки скануванням його поверхні сфокусованим пучком електронів.

Процес сканування починається з генерації первинної пучки електронів, які виходять із джерела електронів і під впливом електричного поля фокусуються в тонкий пучок. Цей пучок електронів поступово рухається по досліджуваній поверхні. Коли первинні електрони стикаються з атомами зразка з поверхні зразка можуть вивільнятися вторинні електрони, рентгенівські кванти, а також інші частинки, які не містять інформації про структуру та склад матеріалу.

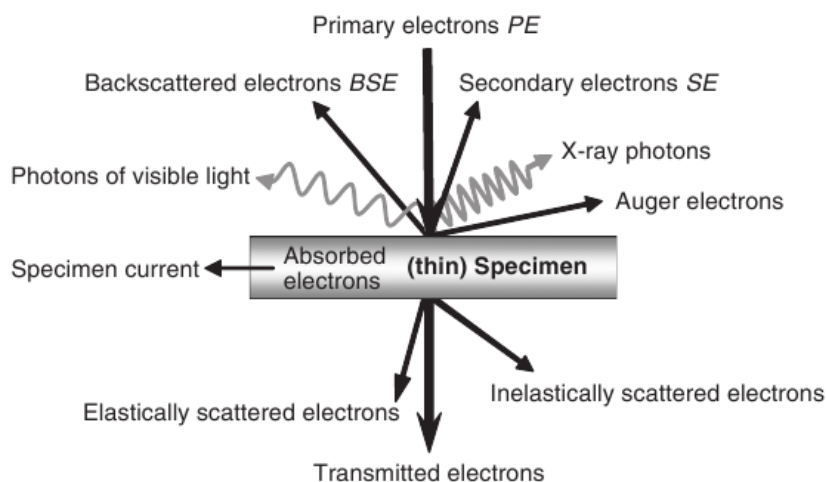


Рисунок – 2.3 Деякі з корисних сигналів, які генеруються, коли сфокусований промінь електронів потрапляє на зразок. Зауважте, що для «товстого» зразка, тобто більше кількох сотень нанометрів, електрони поглинаються всередині зразка і, отже, не пропускаються [86].

Ці відбиття використовують для створення зображення, визначення дифракційних спектрів або хімічного складу зразка. Сигнали, які підтримуються в процесі взаємодії електронів із зразком, подаються на обробку

і можуть отримати велику кількість необхідної інформації про досліджувану поверхню. Типові сигнали, які генеруються в процесі, можна побачити на рисунку 2.3 [86].

У SEM основними електронними сигналами, які використовуються, є зворотно розсіяні електрони (BSE) і вторинні електрони (SE). Відмінності в складі зразків і топографії поверхні впливають на генерацію, транспортування та вихід цих сигналів. Зображення, сформовані в SEM, є результатом варіацій інтенсивності електронного сигналу, зібраного в кожній точці (пікселі), коли електронний промінь короткочасно перебуває в сканованій області.

На додаток до сильної взаємодії електронів із речовиною, їх маса та заряд дозволяють легко спрямувати їх, використовуючи електромагнітні поля, які діють як лінзи та дзеркала, подібно до того, як скляні лінзи та дефлектори використовуються у світловому мікроскопі.

Важливо те, що розмір особливостей, які можна розпізнати, в першу чергу визначається довжиною хвилі λ зондувального випромінювання: чим менше довжина хвилі, тим дрібніші деталі можна побачити. Спрощену принципову діаграму системи SEM зображено на рисунку 2.4.

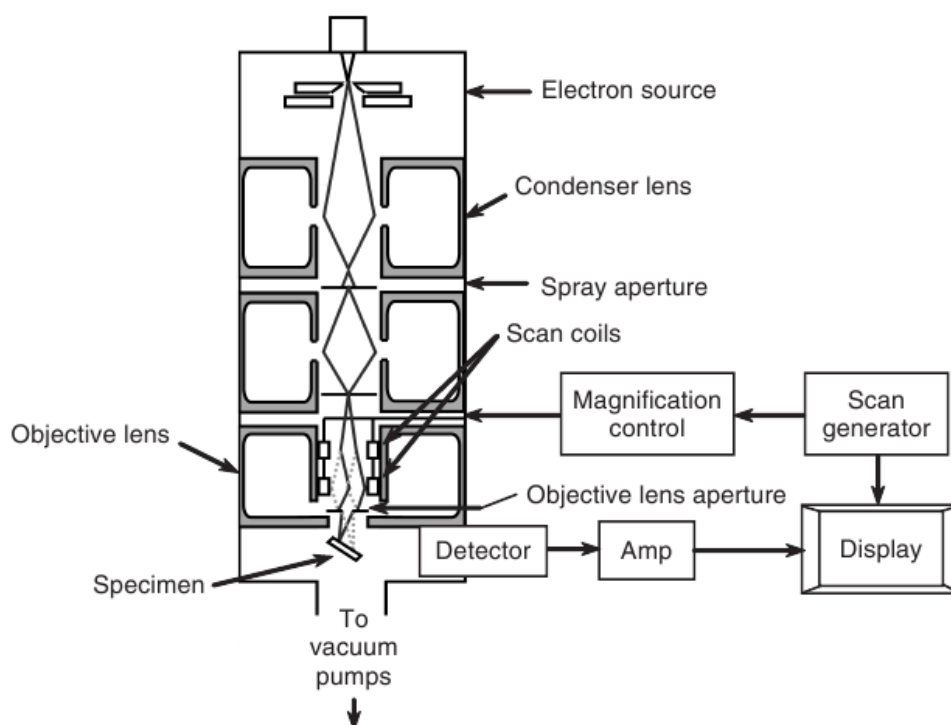


Рисунок 2.4 – Спрощена принципова діаграма основних компонентів SEM [87].

Система складається з кількох основних компонентів. Джерело електронів генерує електронний пучок, який проходить через систему лінз і діафрагм, що формують та фокусують його. Для растрування (сканування) променя використовуються спеціальні котушки, які забезпечують точне керування його рухом.

Контрольна електроніка та джерела високої напруги підтримують стабільність роботи системи та забезпечують необхідні параметри випромінювання. Дефлектор або система збору сигналу фіксує інформацію, отриману від взаємодії електронного пучка із зразком, та передає її для подальшої обробки. Отримані дані відображаються на моніторі, що дає змогу аналізувати результати дослідження. Для забезпечення належних умов роботи всі елементи системи, включно з джерелом електронів, колоною та камерою для зразків, працюють у вакуумному середовищі [87].

2.3 Принцип роботи апарату високого тиску АВТ типу «Тороїд»

Апарат високого тиску типу «Тороїд» (схема АВТ типу «Тороїд» наведена на рисунку 2.5) основою конструкції є дві співвісно розташовані (верхня та нижня) матриці 6, які фіксуються за допомогою сталевих кілець і мають заглиблення, що утворюють порожнину високого тиску. У центрі цієї порожнини знаходиться робочий об'єм 5, в якому розміщують досліджувані зразки. Робочий об'єм оточений твердим середовищем, утвореним матеріалом контейнера 1 і здатним передавати на зразок тиск, що створюється в ньому у разі зближення матриць [36].

При зближенні матриці під дією зусилля преса в твердому середовищі, розташованому між центральними частинами матриці, спостерігається тиск p_1 . Одночасно тиск p_2 утворюється в твердому середовищі, закритому в порожнині, утвореній кільцеподібними канавками. Цей тиск p_2 запобігає витіканню твердого середовища, яке перебуває під впливом тиску p_1 . Завдяки збільшеному

ходу зближення матриць, можна досягти максимального тиску в твердому середовищі, що знаходиться між їх центральними ділянками.

У низці праць [88, 89, 90] досліджено характер розподілу тиску в АВТ типу “Тороїд” для схеми спорядження контейнера. Максимальний тиск досягається в зоні, розташованій поблизу кромки центрального заглиблення[90].

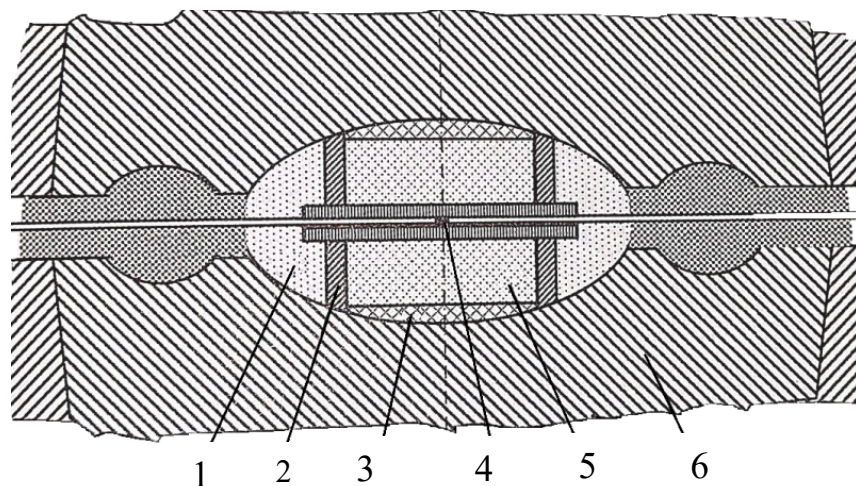


Рисунок 2.5 – Схема АВТ типу «Тороїд» (1 – контейнер з літографського каменю; 2 – графітовий нагрівник; 3 – теплоізоляційні пірофілітові диски; 4 – термопара, введена у простір між матрицями; 5 – робочий об’єм; 6 – матриці з ВК6) [36]

Це пояснюється тим, що в цій зоні максимальних значень досягають сили тертя матеріалу контейнера об стінки заглиблення. За даними праці [89] у реакційному об’ємі за фіксованого зусилля преса тиск змінюється від 7,2 на торцях до 8,4 в центрі [36].

На рисунку 2.6 наведено графік залежності температури від потужності струму нагрівання в стаціонарному режимі в центрі робочого об’єму[36].

Визначення температури під час проведення експерименту у навантаженому робочому об’ємі АВТ полягає у вимірюванні потужності струму, що протікає через нагрівник, базоване на попередньо виміряній

залежності між цими величинами для конкретної конфігурації спорядження робочого об'єму [36].

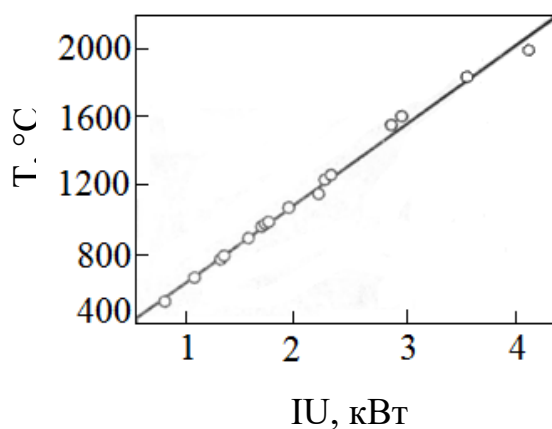


Рисунок 2.6 – Графік залежності температури від потужності струму нагрівання у стаціонарному режимі в центрі робочого об'єму [36]

2.4 Спорядження комірки високого тиску

Вимоги до матеріалів, які використовуються для виготовлення комірок високого тиску (КВТ), зумовлені умовами процесів синтезу та спікання надтвердих матеріалів. Головними вимогами є електрична та теплоізоляція, оскільки ці матеріали мають забезпечити нагрівання реакційної суміші через пропускання електричного струму і підтримання стабільної температури протягом тривалого часу. За високих p , T – параметрів в матеріалі не повинно відбуватися суттєвих фазових перетворень, що можуть призвести до зміни об'єму суміші і, відповідно, до зміни тиску всередині КВТ.

Матеріал повинен бути пластичним за дії високого тиску, мати низький опір зсуву для ефективної передачі гідростатичного тиску та водночас достатньо високий опір зсуву, щоб утримувати тиск у реакційному об'ємі [25].

Вибір таких матеріалів включає: літографський камінь (карбонат кальцію), пірофіліт (алюмосилікат магнію), тальк (гідросилікат магнію), гексагональний нітрид бору, графіт, хлористий натрій і хлористий цезій [25]. Під дією високої температури та високого тиску усадка деталей з графіту та

спеченого твердого сплаву не відбувається. Густина інших матеріалів збільшується за рахунок як подальшого зменшення пористості, так і фазових перетворень у літографському камені (кальцит $\rightarrow$ арагоніт), пірофіліті (силікат $\rightarrow$ кіаніт, коесит), нітриді бору (графітоподібний BN $\rightarrow$ сфалерит) [36].

У роботі [36] було оцінено зміну тиску в КВТ від дії зменшення густини та фазових перетворень елементів, що використовуються для спорядження комірки. Під дією високого тиску за кімнатної температури відбувається усадка алмазного порошку (об'єм зменшується в 1,8 раза) і літографського каменю (зменшення в 1,04 раза). Усадка інших деталей КВТ майже не спостерігається.

Згідно таблиці 2.3 [36], ми бачимо, що найбільш суттєве зменшення об'єму деталей, що застосовуються для спорядження КВТ, за рахунок усадки має перетворення кальциту в арагоніт в літографському камені.

Таблиця 2.3 – Зміна об'єму деталей, що застосовується для спорядження КВТ під час спікання АТП, після впливу високого тиску за кімнатної температури δV_1 та після спікання АТП δV_2 , ΔV - довірчий інтервал об'єму [36].

№	Назва деталі	Матеріал	$\delta V_1, \text{см}^3$	$\delta V_2, \text{см}^3$	$\Delta V, \text{см}^3$
1	Алмазний шар	Алмазний порошок	0,09	0,12	0,01
2	Підкладка	Твердий сплав	0	0	0,01
3	Диск	Графіт	0	0	0,02
4	Нагрівник	Графіт	0	0	0,04
5	Втулка	Літографський камінь	0,2	0,5	0,1
6	Кільце	Літографський камінь	0,7	0,7	0,7
7	Диск	Пірофіліт	0	0,05	0,02
8	Диск	BN	0	0,03	0,03
9	Подавач струму	Fe	0	0,046	0,008

Найбільші відхилення в об'ємі за абсолютною величиною, а також найбільший вплив на зміну об'єму в ході виготовлення АТП властивий деталям контейнера - втулці, виточеній з літографського каменю і кільцю,

виготовленому пресуванням порошку літографського каменю з бакелітовою зв'язкою [36].

На рисунку 2.7 наведено зображення елементів комірки апарату високого тиску (АВТ) «Тороїд-20», що використовувалося під час проведення даної роботи. Зовнішній контейнер 1 був отриманий шляхом пресування суміші дробленого літографського каменю та бакелітового лаку та подальшої термічної обробки при 160 °С.

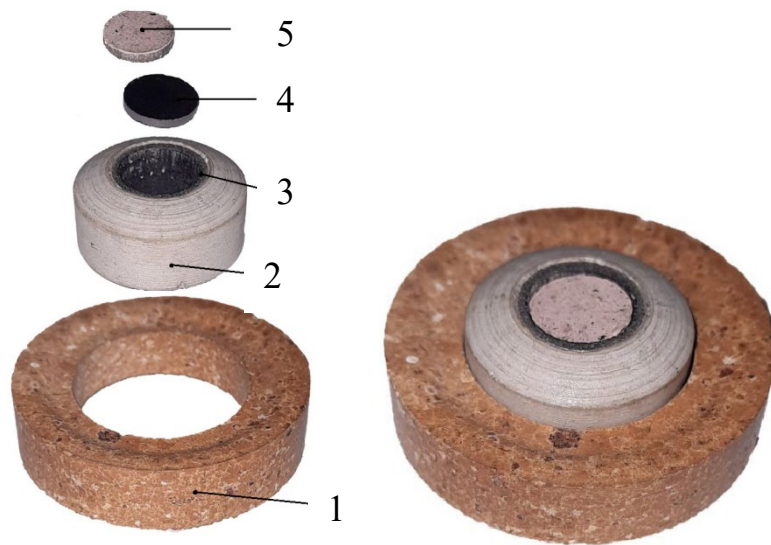


Рисунок 2.7 – Зображення елементів комірки апарату високого тиску (АВТ) «Тороїд-20».

Бакелітовий лак використовувався як зв'язувальна речовина. У роботі [25] вказано, що в порівнянні з блочним літографським каменем, використаний нами матеріал для контейнера є більш пластичним, оскільки коефіцієнт внутрішнього тертя складає 0,145 [25], тоді як для блочного літографського каменю цей показник дорівнює 0,215 [91].

Внутрішній контейнер 2 виготовлено з точеного літографського каменю. При навантаженні АВТ цей матеріал витікає з камери, утворюючи деформоване ущільнення.

Пластина 5 була виготовлена з пресованого пірофіліту, що забезпечувало досить мале витікання матеріалів з камери за рахунок поверхневого тертя та

надійну теплоізоляцію комірки. Пластини 4 необхідні для забезпечення електричного контакту матриці та нагрівача 3, виготовленого з графіту марки МГ-ОСЧ.

Висота спорядженої комірки складає 13 мм, а її діаметр – 38 мм. Такий вибір матеріалів контейнера дозволяє ефективно створювати тиск 7 ГПа тиску в гідросистемі преса 170 МПа і надійно теплоізолювати ростовий об'єм, що приводить до зниження потужності нагрівання для досягнення температури 1500 °С в 1,8 - 2 рази.

2.5 Метод гідростатичного зважування для вимірювання густини отриманих зразків

Густину полікристалічних зразків, спечених з алмазного порошку, яким в багатьох випадках притаманна відкрита пористість, визначали методом гідростатичного зважування [92].

Його суть полягає в почерговому зважуванні сухого зразка і зразка, зануреного в рідину. Оскільки виштовхувальна сила Архімеда визначається об'ємом витісненої рідини, що дорівнює об'єму зразка, то вимірюючи різницю між масою гірок, що врівноважують сухий і занурений в рідину зразок, можна визначити його об'єм і густину.

Очищені сухі зразки спочатку зважували, а потім здійснювали гідростатичного зважування. При цьому відбувалося всмоктування рідини в пори. Про закінчення цього процесу свідчило встановлення сталого значення маси гірок, вага яких урівноважувала дію на зразок сили тяжіння й Архімедової сили. Після вилучення зразка з рідини з його поверхні за допомогою фільтрувального паперу збирали рідину, а потім визначали масу. Густина обчислювали за формулою:

$$\rho = \frac{m}{m - m_1 + n} \rho_p, \quad (2.10)$$

де m - маса зразка до занурення в рідину; m_l – маса гирок, вага яких урівноважує зразок в рідині; n - маса всмоктаної рідини; ρ_p - густина рідини.

Таким чином, об'єм всмоктаної рідини в ході визначення густини зразка враховувався як частка загального об'єму пор [36].

2.6 Змочування твердої фази рідинами

Основним рівнянням теорії капілярності й змочування є рівняння Юнга для крайового кута змочування (θ) і роботи адгезії (W_a) [93 – 95]:

$$\sigma_{жг} \times \cos\theta - \sigma_{тг} + \sigma_{тж} = 0, \quad (2.11)$$

$$W_a = \sigma_{жг}(1 + \cos\theta), \quad (2.12)$$

де $\sigma_{рг}$, $\sigma_{тг}$ і $\sigma_{тр}$ – поверхневі енергії на межах розділу рідина – тверде тіло, тверде тіло – газ і тверде тіло – рідина, відповідно.

Енергетичними параметрами взаємодії між молекулами рідини й твердого тіла, а також між молекулами самої рідини, є робота адгезії й робота когезії. Робота адгезії (W_a) характеризує енергію, необхідну для розділення одного квадратного сантиметра контактної поверхні на дві нові поверхні типу рідина – газ. Робота адгезії між розділом «тверде тіло – рідина» може бути виражена рівнянням Дюпре:

$$W_a = \sigma_{тг} + \sigma_{рг} - \sigma_{тр} \quad (2.13)$$

Роботою когезії W_k називають енергію, що описує взаємне притягання між молекулами однієї й тієї самої речовини. Для чистих рідин W_k відповідає роботі, необхідній для розриву стовпчика рідини:

$$W_k = 2\sigma \quad (2.14)$$

Чим більша робота адгезії та менша робота когезії, тим ефективніше рідина змочує тверду поверхню. Ця залежність означає, що рідини з низьким поверхневим натягом дійсно добре змочують різні тверді тіла. Коли крапля рідини контактує з твердою поверхнею, вона або розтікається, утворюючи тонку плівку, або зберігає форму лінзи.

Змочування можна охарактеризувати значенням крайового кута змочування (θ) [93 – 96]. Крайовий кут вимірюється кутом, утвореним поверхнею твердого тіла й дотичною до кривої меридіонального перетину краплі (перетину площиною, що проходить через вісь обертання краплі) у точці зустрічі кривої і поверхні твердого тіла. Кут змочування вимірюється від дотичної у бік рідини й може мінятися від 0 до 180 градусів (рисунок 2.8) [97]. Його величина залежить від співвідношення сил зчеплення молекул рідини з твердим тілом і взаємного зчеплення молекул рідини, що добре видно з наведених вище рівнянь. Термін «крайовий» кут використовується тільки в тому випадку, якщо всі діючі на межах розділу фаз сили врівноважені, тобто він характеризує систему, що перебуває в стані термодинамічної рівноваги. В інших випадках кут змочування повинен називатися контактним.

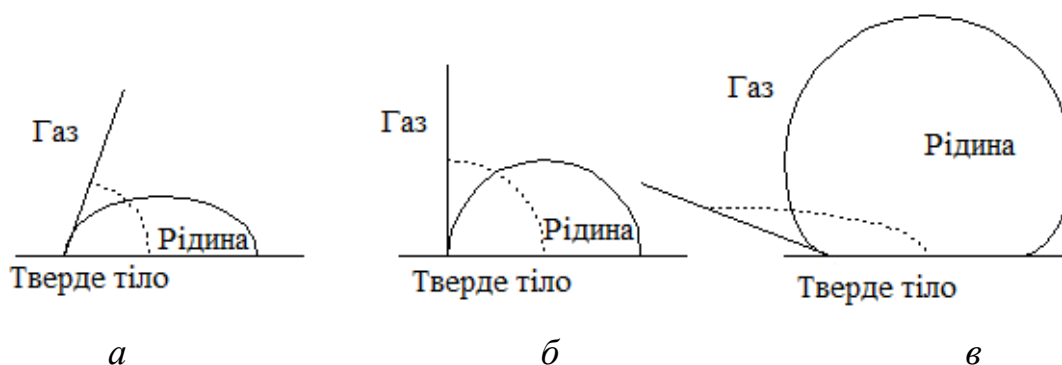


Рисунок 2.8 – Крайові кути змочування: *а* – змочування ($\theta < 90^\circ$); *б* – перехідний випадок ($\theta = 90^\circ$); *в* – незмочування ($\theta > 90^\circ$) [97].

Величина крайового кута змочування θ визначає різні типи взаємодії рідини з поверхнею, а саме: змочування (рисунок 2.8 *а*), коли кут є гострим (від 0° до 90°); незмочування (рисунок 2.8 *в*), при якому кут є тупим (від 90° до

180°). Окремо існує перехідний випадок, коли кут змочування становить рівно 90° (рисунк 2.8 б). Також розрізняють четвертий випадок – повного розтікання, коли крапля розтікається в тонку плівку, що унеможливилює встановлення крайового кута змочування θ .

За змочування реальних твердих тіл і тих самих значеннях термодинамічних параметрів системи статичні крайові кути можуть мати кілька різних значень залежно від умов їхнього формування. Гістерезисом змочування називається здатність рідини мати під час контакту із твердим тілом кілька стійких (метастабільних) статичних крайових кутів, що відрізняються від рівноважного (термодинамічного) значення. Гістерезис змочування реалізується в багатьох технологічних процесах, тому що завжди супроводжує змочування. Основними причинами гістерезису є шорсткість поверхні твердої фази, мікрорельєф, неоднорідність хімічного складу, наявність пор, локальні деформації поблизу ліній змочування. За зовнішньою простотою гістерезису його вивчення досить складне, оскільки розходження крайових кутів можуть бути викликані різними причинами, або сукупностями причин. Вимір гістерезисних кутів надає важливу інформацію про поверхневі властивості реальних твердих тіл [15].

У теорії змочування, створеної Юнгом і Лапласом, граничний контур називається лінією трифазного контакту. Даний термін акцентує увагу, що в процесі змочування задіяні три фази: тверде тіло, рідина, яка змочує тверде тіло, і фаза, яка перебувала в контакті із твердою поверхнею до підведення рідини, найчастіше - це газова складова. Крайовий кут визначається конкуренцією двох сил, що діють на лінії трифазного контакту - адгезії й когезії. Під час аналізу гістерезису змочування розрізняють терміни: крайові кути натікання й відтікання. Іноді замість термінів крайові кути натікання й відтікання використовують терміни «наступаючі» і «відступаючі» крайові кути[93, 94].

Для виміру крайових кутів на горизонтальну пластину наносять невелику краплю. Під час такої процедури рідина натікає (наступає) на тверду поверхню,

поступово витісняючи з неї попередню фазу (газ). Кут, обмірюваний після припинення розтікання, називається кутом натікання $\theta_{\text{нт}}$ (або наступаючим крайовим кутом). Крайові кути натікання ($\theta_{\text{нт}}$) можуть формуватися різними способами. Найчастіше вони формуються за рахунок збільшення змоченої поверхні твердого тіла під час натікання рідини на цю поверхню (рисунк 2.9 а), або за збільшення об'єму краплі і незмінній площі контакту рідини із твердим тілом (рисунк 2.9 б). Крайові кути натікання утворюються також біля переднього краю краплі, що перебуває на похилій площині (рисунк 2.9 в) [94].

Можливий і інший порядок вимірів. Спочатку зразок поміщають у рідину, тобто примусово змочують всю тверду поверхню, потім до пластини підводять пухирець газу. Під його дією рідина відтікає (відступає) з раніше змоченої поверхні. Тому кут, обмірюваний у момент початку впливу рідини, називається кутом відтікання $\theta_{\text{от}}$ (або відступаючим кутом).

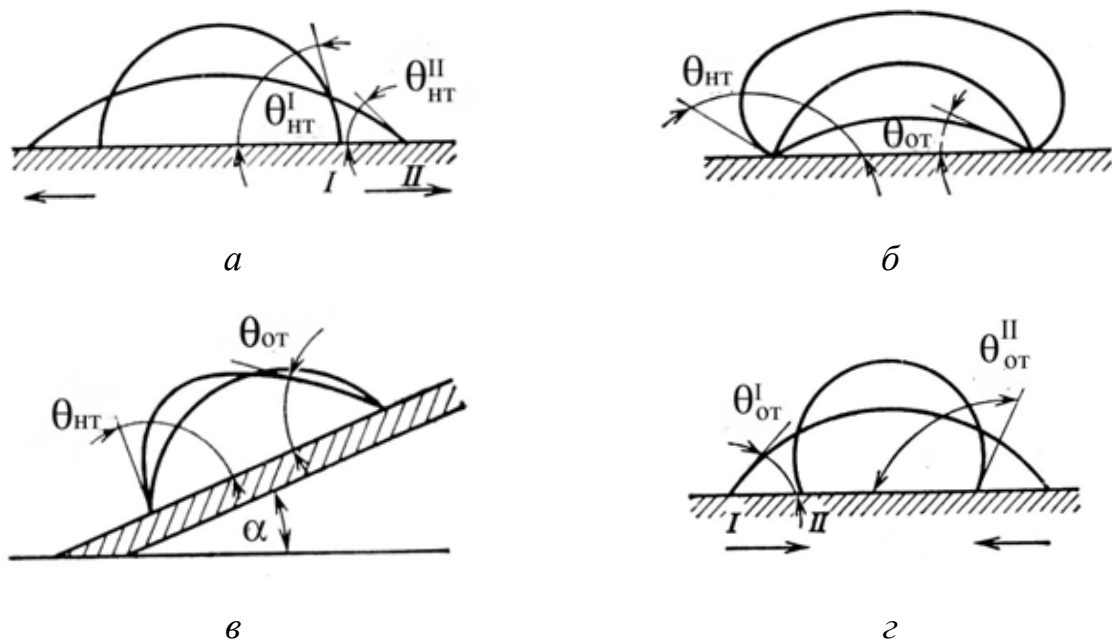


Рисунок 2.9 – Крайові кути натікання $\theta_{\text{нт}}$ й відтікання $\theta_{\text{от}}$: а, г – під час зміни змоченої площі (I і II – послідовні положення периметра змочування; б – під час зміни об'єму краплі; в – біля переднього й заднього краю краплі на похилій поверхні

Крайові кути відтікання ($\theta_{от}$) утворюються під час відтікання рідини з раніше змоченої ділянки поверхні твердої фази (рисунок 2.9 *г*), за зменшення об'єму краплі й постійної змоченої площі, наприклад, під час випару або відсмоктування частини об'єму краплі (рисунок 2.9 *б*), на похилій твердій поверхні в задньому краю краплі (рисунок 2.9 *в*). У той же час, для гладких, однорідних поверхонь за достатнього часу контакту розходження між крайовими кутами відтікання й натікання повинне бути мінімальним: $\theta_{нт} > \theta_{от}$.

У даній роботі кути змочування рідиною поверхні твердої фази визначали методом лежачої краплі на установці, схема якої наведена на рис. 2.10 [97]. Вся система установки змонтована на одній рамі, деякі частини (відеокамера, система світла, дозування рідини й т.п.) надійно фіксують, інші мають відносний простір для переміщення (столик, шприц з рідкими середовищами й т.п.). Випробовуваний зразок твердої фази закріплюють строго горизонтально в спеціальному пристрої й розташовують на плоскому предметному столику (2), висоту якого можна регулювати вручну.

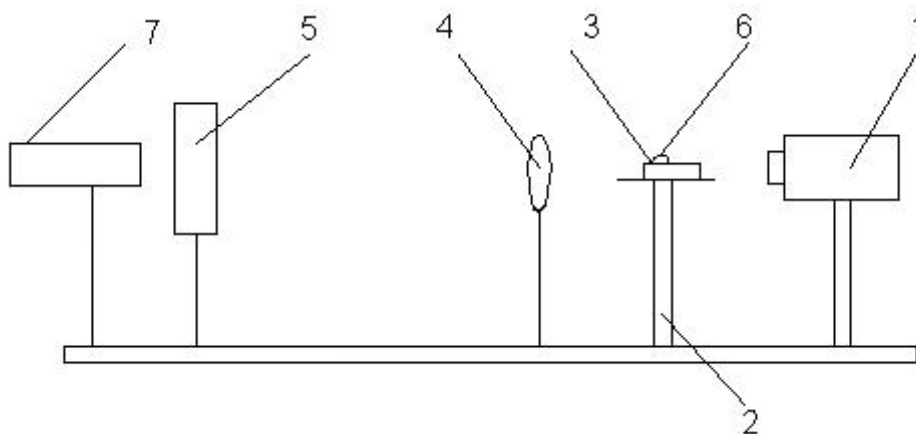


Рисунок 2.10 – Контактний кутовий гоніометр для дослідження змочування твердих тіл рідинами: 1 - освітлювач; 2 - предметний столик; 3 - зразок; 4 - лінза; 5 - напівпрозорий екран; 6 - крапля рідини; 7- швидкісна відеокамера[97].

На досліджувану поверхню за допомогою дозуючого пристрою наносять краплю рідини (в наших дослідженнях це дистильована вода). Ручна система

дозування проста в керуванні, використання пластикових (одноразових) шприців і кілька типів голок дозволяє створювати краплі рідини різного розміру [97].

Промінь світла з освітлювача (1) попадає на зразок (3) із краплею рідини (6), проходить через лінзу (4), збільшується й попадає на напівпрозорий екран (5). Фіксування отриманих кутів натікання й відтікання роблять через рівні проміжки часу за допомогою відеокамери «Olympus», об'єктив якої дозволяє одержати зображення на екрані з 10-кратним збільшенням. В разі вимірювання швидкості розтікання використовували відеокамеру «CASIO EXILIM Pro EX-F1», яка дозволяє робити цифровий запис із швидкістю 30, 60, 300, 600 та 1200 кадрів в секунду [97].

Фотозображення крапель рідини на поверхні твердої фази зберігають на комп'ютері у зручному форматі, далі вони можуть бути завантажені у відповідні програми й проаналізовані. Кути натікання й відтікання рідини на поверхні твердої фази заміряють як кут між дотичною, проведеною до периметра краплі в точці дотику трьох фаз (рідина-тверде тіло-газ) і змоченою поверхнею твердої фази (відповідно до наведеного на рисунку 2.9 схеми).

2.7 Метод інфрачервоної (ІЧ) Фур'є-спектроскопії

У роботі вимірювання ІЧ – спектрів виконувалось на ІЧ – Фур'є спектрометрі Nicolet 6700 (рисунок 2.11) із спряженим із ним ІЧ – мікроскопом Nicolet Continuum. Використовувалися методи реєстрації спектрів дифузного відбиття (DRIFT) [85].

Дифузно-відбивна ІЧ-спектроскопія (DRIFT, Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) є одним із ефективних методів аналізу речовин в інфрачервоному діапазоні. Цей метод базується на збірці ІЧ-випромінювання, яке розсіюється при багаторазовому відбитті від нерівностей поверхні зразка. Метод дозволяє ідентифікувати функціональні групи на поверхні досліджуваних матеріалів та виявляти наявність домішок навіть у невеликих

кількостях [98]. DRIFT є одним з варіантів застосування FTIR-спектроскопії (ІЧ-спектроскопії з перетворенням Фур'є) –загального методу, який дає змогу реєструвати інфрачервоні спектри у широкому спектральному діапазоні. DRIFT розглядається як складова частина універсального FTIR-методу, що розширює можливості інфрачервоної спектроскопії для аналізу складних– твердих або непрозорих матеріалів [98].



Рисунок 2.11 – Зовнішній вигляд ІЧ – Фур'є спектрометра Nicolet 6700 та ІЧ – мікроскопа Nicolet Continuum [85]

Робочі діапазони хвильових чисел спектрометра Nicolet 6700, які відповідають окремим конфігураціям джерело/світлоподільник/детектор, складають: ближня ІЧ область – $25000\text{--}8500\text{ см}^{-1}$, середня – $7400\text{--}600\text{ см}^{-1}$, дальня $600\text{--}50\text{ см}^{-1}$. З допомогою додаткових приставок можна реалізувати вимірювання порушеного повного внутрішнє відбивання (ППВВ, ATR), дифузного розсіювання, дзеркального відбивання з діапазоном кутів падіння: $30^\circ - 85^\circ$ на даному спектрометрі [85]. На рисунку 2.12 наведено схему типового інфрачервоного мікроскопа.

Інфрачервоне випромінювання від спектрометра фокусується на зразок, розміщений на стандартному столику мікроскопа. Після проходження крізь зразок інфрачервоний промінь збирається об'єктивом Кассегрена, який формує зображення зразка всередині корпусу мікроскопа. У площині цього зображення розміщено змінну апертуру (регульований отвір, який дозволяє контролювати кількість випромінювання)[99].

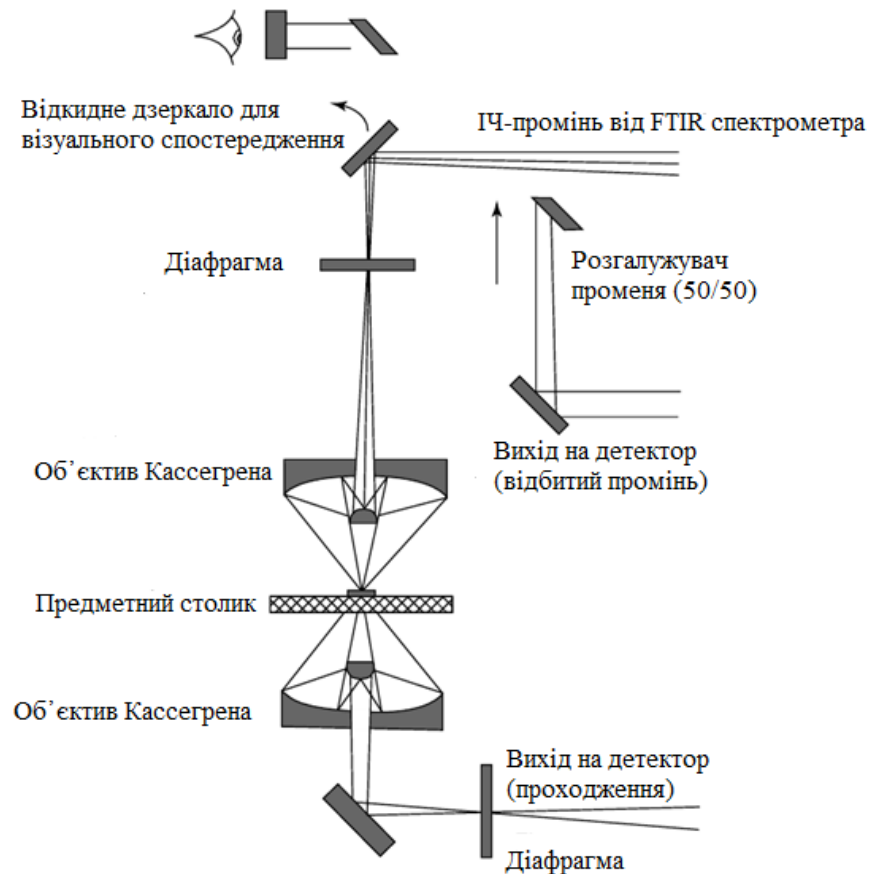


Рисунок 2.12 – Схема ІЧ-Фур'є мікроспектрометра. [99]

Далі промінь фокусується на малому детекторі з телуриду ртуті-кадмію за допомогою ще одного конденсора Кассегрена. Мікроскоп також оснащений скляними об'єктивами, які дають змогу візуально оглядати зображення.

2.5 Вимірювання твердості алмазного полікристалу

Твердість зразків визначали методом індентування. Значення твердості обчислювали за Мейєром [100] як відношення навантаження до площі проекції

відбитка на площину, перпендикулярну до напрямку прикладання навантаження.

Індентування та вимірювання розмірів відбитка здійснювали на приладі ПМТ-3. Для вимірювання твердості алмазних полікристалів використовували індентор Кнупа. Твердість за Кнупом визначають за формулою:

$$H = A \frac{P}{(0,3d)^2}, \quad (2.15)$$

де P - навантаження, Н; d - довжина діагоналі проекції відбитка в поділках шкали приладу МПТ-3, мкм; A - коефіцієнт, що залежить від геометричних параметрів індентора (для індентора, який використовували в даній роботі, $A = 13,9 \cdot 10^3$) [36].

2.8 Основні вимоги до захисних покриттів різальних інструментів.

Модифікування поверхні робочого елементу алмазним CVD-покриттям

Нанесення захисних покриттів на різальні інструменти є однією із ключових тенденцій їх вдосконалення. Ефективність покриттів залежить від їхньої здатності мінімізації коефіцієнта тертя в зоні контакту, запобігати хімічним взаємодіям, із оброблюваним матеріалом та утворенню з його компонентами хімічних сполук [101].

Для формування на поверхнях різальних полікристалічних пластин полікристалічного алмазного покриття застосовували CVD-метод, за допомогою оригінального обладнання, розробленого в Національному науковому центрі «Харківський фізико-технічний інститут» [102 – 106]. Схему обладнання представлено на рисунку 2.13).

Покриття було отримано у воднево-метановій суміші при концентрації 2% метану. Активація робочого газу здійснювалася за допомогою тліючого розряду постійного струму, що був стабілізований поперечним магнітним полем. Між катодом і кільцевим анодом утворювався струмовий канал. Завдяки магнітному

полю на нього діє сила, яка спричиняє обертання каналу навколо осі катод – анод. Обертання струмового каналу в магнітному полі забезпечує високу щільність струму (більше 1 А/см^2). Це дозволяє наносити алмазні плівки товщиною від декількох до сотень мікрон на значні площі. Різальні пластини, на яких формується покриття, розташовуються на аноді. Площа зростаючого алмазного покриття обмежується розмірами електродів і потужністю джерела живлення.

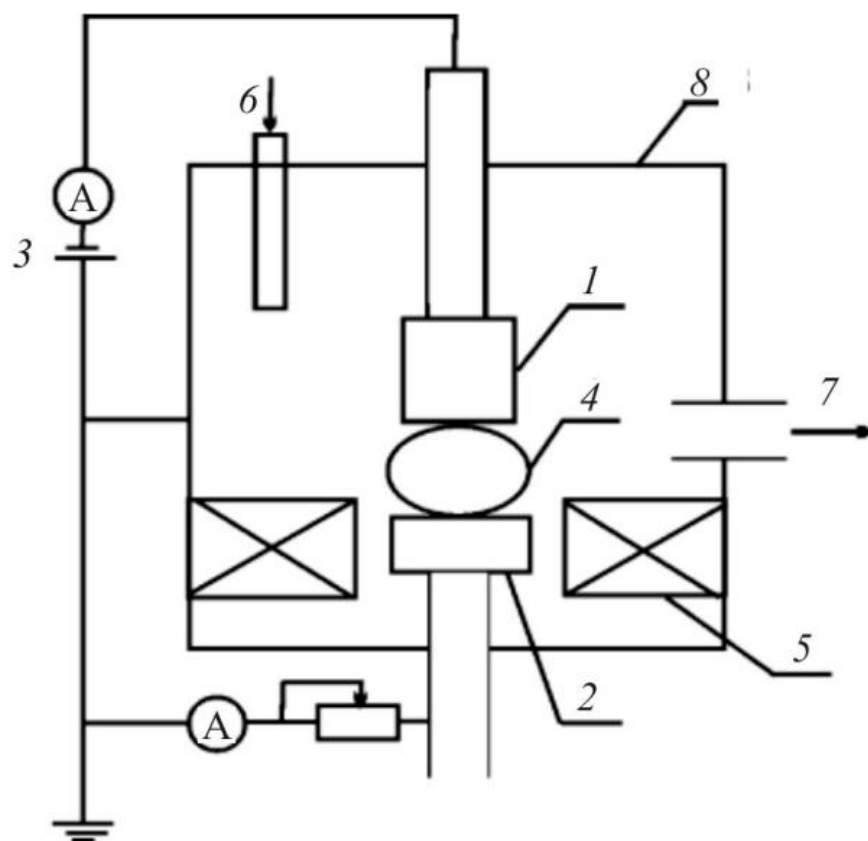


Рисунок 2.13 – Основні компоненти установки для нанесення CVD –покриттів:

- 1 – катод, який охолоджується водою; 2 – тримач пластин;
 2 – джерело живлення; 4 – розряд; 5 – кільцевий постійний магніт; 6 – напуск газу; 7 – відкачування газу; 8 – вакуумна камера [71]

При різних параметрах нанесення покриття відпрацьовано процеси осадження та створено партію різальних пластин із алмазним CVD-покриттями. Нанесення покриттів відбувалося при значеннях тиску робочого газу в

діапазоні від 11,3 кПа до 13,7 кПа, що відповідало парціальному тиску метану (P_{CH_4}) в межах $(2,2-2,7) \cdot 10^2$ Па. Потужність тліючого розряду (W) складала від 2,9 до 3,3 кВт.

Температура синтезу покриттів (T), виміряна під час нанесення покриття оптичним пірометром «Promin», варіювалась від 1060 до 1175 °С. Загальний час нанесення покриттів становив 8 – 9 год. Товщина отриманих покриттів становила 20–30 мкм [72].

2.9 Дослідження зносостійкості алмазних різальних пластин

Для визначення зносостійкості інструментів із різальними пластинами (без алмазних CVD – покриттів і з покриттями) використовували токарно-гвинторізний верстат ФТ11 в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України. Під час роботи було використано дві заготовки. Перша – з алюмінієвого сплаву АК12М2МгН, для якого характерна твердість 90 МПа та межа міцності на розтягнення 189 МПа. Друга – із технічної кераміки МК90 (Al_2O_3) з твердістю 13,7 ГПа, модулем Юнга 320 ГПа та відповідними границями міцності при стисканні та згинанні 2000 і 280 МПа. Обробку виконували за режимів: подача $S = 0,1$ мм/об; глибина різання $t = 0,1$ мм; швидкість різання під час обробки алюмінієвого сплаву 5 м/с, кераміки – $v = 3,5$ м/с. Для кожного різця виконували по три проходи вздовж оброблюваних зразків за 60 с. Зображення робочих поверхонь інструменту фіксували до та після обробки. Ширину фаски зносу визначали по задній поверхні за допомогою оптичного мікроскопа МБ9.

Для вимірювання шорсткості обробленої поверхні використовували профілометр-профілограф мод. 170311.

Кожен зразок проходив процес точіння три рази із періодом обробки ($t_{\text{обр}}$) 60 секунд. Було визначено параметри шорсткості поверхні – середнього арифметичного відхилення профілю (R_a) [61]:

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i|, \text{ де} \quad (2.16)$$

y_i – значення відхилення профілю.

i – висоти нерівностей профілю по 10 точках (R_z):

$$R_z = \frac{1}{5} (\sum_{i=1}^5 |H_{imax}| + \sum_{i=1}^5 |H_{imin}|), \text{ де} \quad (2.17)$$

H_{imax} – найвищі точки профілю поверхні;

H_{imin} – найнижчі точки профілю поверхні.

Значення параметрів руху подачі (s) і глибини різання (t), визначене в ході експерименту, наведено в таблицях 1, 2, 3 для кожного проходу оброблювального зразка.

Висновки до розділу 2

1. Наявне та доступне обладнання повною мірою відповідає вимогам проведення експериментальних досліджень, забезпечуючи необхідну точність, стабільність і відтворюваність результатів. Оптимальні технічні характеристики обладнання, зокрема його функціональні можливості та надійність, дозволяють ефективно реалізовувати поставлені наукові завдання без значних обмежень у параметрах процесу.

2. Забезпечення належних умов роботи, у тому числі точного контролю параметрів та стабільності експлуатації, сприяє отриманню достовірних і відтворюваних результатів.

РОЗДІЛ 3

КІНЕТИКА УЩІЛЬНЕННЯ АЛМАЗНИХ ПОРОШКІВ

3.1 Оцінка ущільнення алмазних порошків розміром < 40 мкм

Пластична деформація алмазних частинок, що проявляється шляхом генерування та ковзання дислокацій в зоні контакту зерен, вважається основним фактором ущільнення алмазних порошків під час спікання полікристалів за умов високого тиску. Робота [107] свідчить, що ущільнення алмазних порошків відбувається в два окремих етапи:

1. Основна усадка (відбувається протягом перших 5 – 7 с, після включення нагрівання, пористість компакта під час основної усадки зменшується з 20 до 6 %);

2. Додаткова усадка (відбувається після основного ущільнення порошку та діє протягом всього етапу спікання).

Обидва етапи усадки обумовлені різними механізмами ущільнення, тому особливо важливим для розуміння процесів залишається дослідження кінетики спікання.

Подрібнення фракцій зернистістю 80/50 та 50/40 до розміру < 40 мкм здійснювали за кімнатної температури в сталій прес-формі дією на порошок тиску 500 МПа. Після дії тиску алмазний порошок просівали через сито з розміром комірок 40 мкм, за потреби повторюючи процедуру. Наступним етапом було проведено хімічну обробку порошку для очищення від металевих домішок, що виділилися із включень сплаву – розчинника в кристалах алмазу під час їхнього руйнування.

На рисунку 3.1 представлено зовнішній вигляд досліджуваних алмазних порошків, а їхні морфометричні характеристики наведено в таблиці 3.1. Аналіз морфометричних характеристик показав, що частинки порошку, розміром менше 40 мкм (виділені з продукту синтезу ситовою класифікацією), суттєво

відрізняються від порошку, одержаного подрібненням частинок зернистості 80/50 і 50/40 до розміру < 40 мкм.

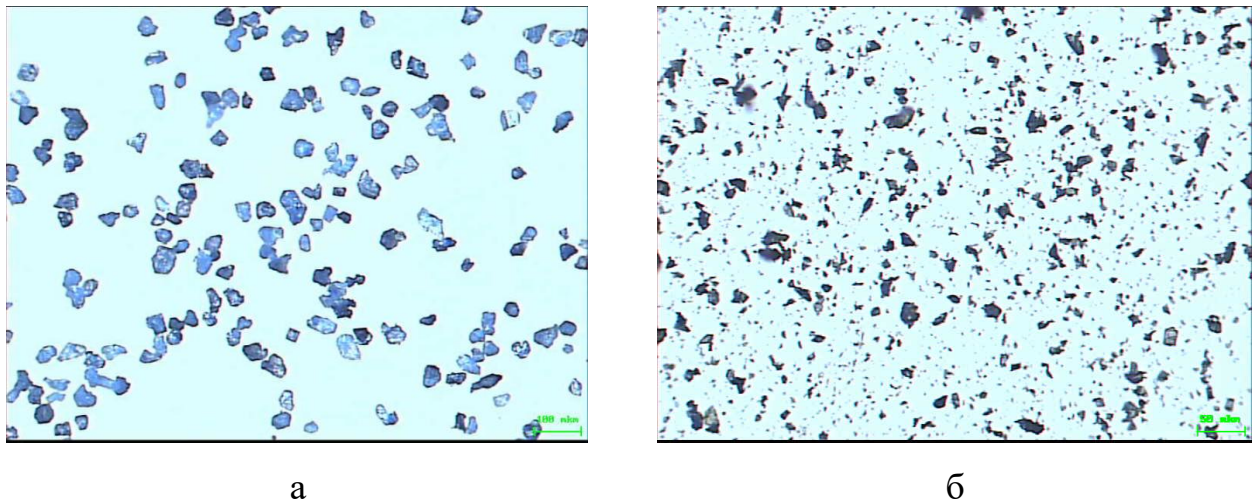


Рисунок 3.1 – Зображення проекцій зерен алмазного порошку розміром < 40 мкм, отриманого класифікацією продукту синтезу (а) та подрібненням фракцій 80/50 і 50/40 (б) за збільшення 150

Таблиця 3.1 – Морфометричні та технологічні властивості порошків, отриманих у ростовій системі Mg – Zn–Cr розміром < 40 мкм

Морфометричні характеристики	Особливості одержання			
	Після класифікації продукту синтезу		Порошок, подрібнений	
	I	II	I	II
Максимальний діаметр Feret F_{max} , мкм	25,10	0,553	6,26	0,361
Мінімальний діаметр Feret F_{min} , мкм	17,71	0,585	4,21	0,364
Feret-видовження F_e	1,461	0,435	1,47	0,484
Шорсткість зерен $Roughn.$	1,057	0,695	1,063	0,677
Середній розмір зерна d_m , мкм	21,45	0,57	5,24	0,364
Еквівалентний діаметр зерна d_e , мкм	20,11	0,609	4,96	0,383
Площа проекції зерна A_t , мкм ²	465,20	0,441	27,94	0,170
Периметр проекції зерна P , мкм	72,96	0,574	18,15	0,399

(I – середнє значення характеристики; II – однорідність порошку за цією характеристикою)

Результати показують, що середній та середній еквівалентний розмір зерна відсіяного порошку більше в 5 разів від показників порошку, отриманого подрібненням крупніших фракцій(80/50 та 50/40)продукту синтезу. Крім того, зовнішня питома поверхня подрібненого порошку майже в 10 разів більша, ніж у алмазного порошку, одержаного ситовою класифікацією.

На рисунку 3.2 показано розподіл зерен за максимальним діаметром Фере для двох типів алмазного порошку: розміром < 40 мкм, отриманого ситовою класифікацією (рисунок 3.2 а); отриманого подрібненням алмазних частинок фракцій 80/50 і 50/40 до розміру < 40 мкм (рисунок 3.2 б).

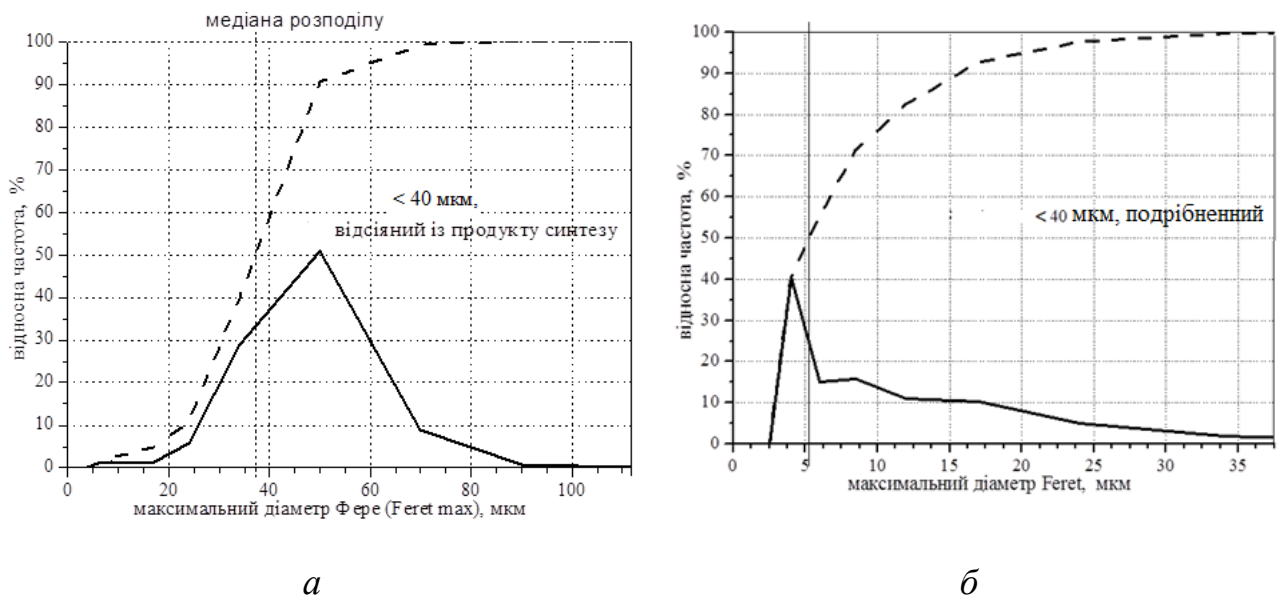


Рисунок 3.2 – Розподіл зерен за максимальним діаметром Фере алмазного порошку розміром < 40 мкм, одержаного ситовою класифікацією (а), та одержаного подрібненням частинок більших фракцій (б);
(суцільна лінія – диференціальна крива розподілу; пунктирна крива – інтегральна лінія розподілу)

На рисунку 3.3 наведено графіки залежності шорсткості алмазного порошку від середнього розміру їх частинок із розміром частинок < 40 мкм. В порівнянні із графіком (рисунок 3.3 б) – подрібненим частинкам із зернистістю 80/50 і 50/40, частинки (рисунок 3.3 а) є більш однорідними по результатам шорсткості. На графіку (рисунок 3.3 б) ми можемо спостерігати значно більш

широкий діапазон отриманих значень, що, можливо, відображає хаотичність форми частинок, отриманих шляхом механічного подрібнення. Це може бути зумовлене нерівномірністю розколу кристалів та утворенням частинок із різною геометрією.

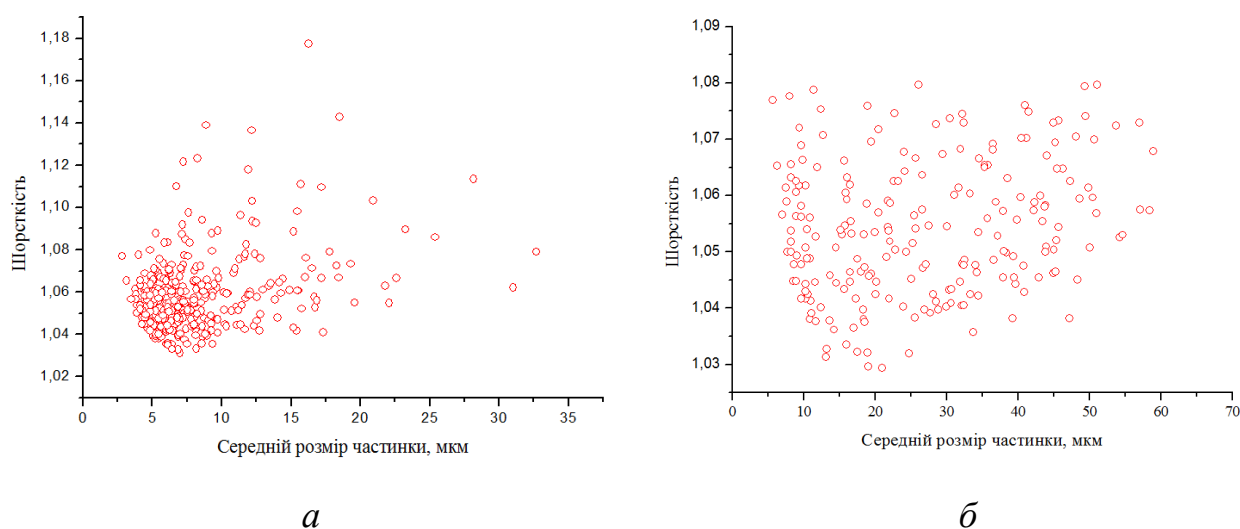


Рисунок 3.3 – Графіки залежності шорсткості від середнього розміру частинок порошку розміром < 40 мкм, одержаного класифікацією продукту синтезу (*a*), та одержаного подрібненням частинок зернистості 80/50 і 50/40 (*б*)

Залежність від тривалості спікання густини зразків полікристалів, спечених за тиску 8 ГПа та температури 1840°C з алмазних порошків, наведено на рисунку 3.4.

Кінетику усадки досліджуваних алмазних порошків найкраще ілюструє залежність логарифма пористості від тривалості спікання (рисунок 3.5). Аналіз отриманих експериментальних даних (рисунок 3.5) для порошку 1 дозволяє виділити три етапи:

I етап – протягом перших 10 сек після початку нагрівання, відбувається різке зменшення пористості зразка з 20% до 2,3%.

II етап – характеризується поступовим зменшенням пористості до 2,0%, протягом наступних 20 с.

III етап – зростання пористості (визначеної без урахування фазового переходу), що свідчить про інтенсивну частини алмазних зерен.

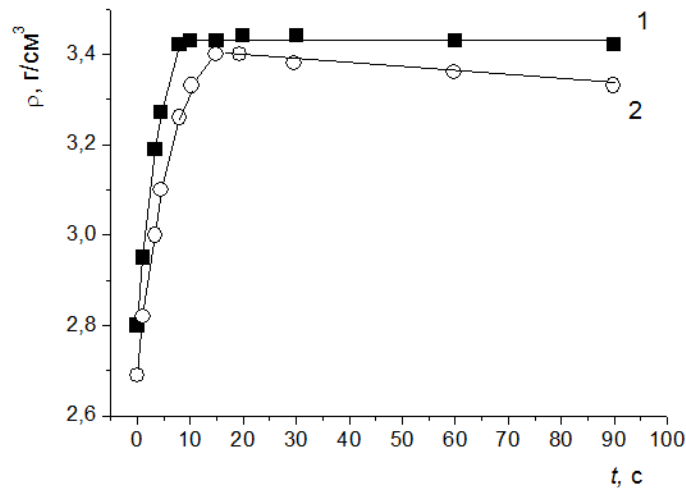


Рисунок 3.4 – Графік залежності густини зразків від тривалості спікання полікристалів, отриманих ситовою класифікацією (1) та внаслідок подрібнення більших фракцій (2)

На всіх етапах процесу ущільнення залежність пористості θ від тривалості спікання t можна описати рівнянням виду:

$$\theta = \theta_0 \exp(-k t), \quad (3.1)$$

де θ_0 – значення початкової пористості, k – коефіцієнт (наведено в таблиці 3.2).

Варто зазначити, що ущільнення порошків з розміром частинок менше 40 мкм, одержаних двома описаними способами, суттєво відрізняються. Алмазний порошок, отриманий шляхом ситової класифікації (№ 1 на рисунку 3.5), демонструє кращий рівень ущільнення за тиску 8 ГПа порівняно з порошком, отриманим дробленням (№ 2 на рисунку 3.5). Ця різниця помітна як за кімнатної температури ($\theta = 20,2$ % в порівнянні з 23,3 %), так і наприкінці першого етапу спікання ($\theta = 2,3$ % проти 3,1) %. Крім того, ущільнення порошку № 2 практично не має другого (високотемпературного) етапу.

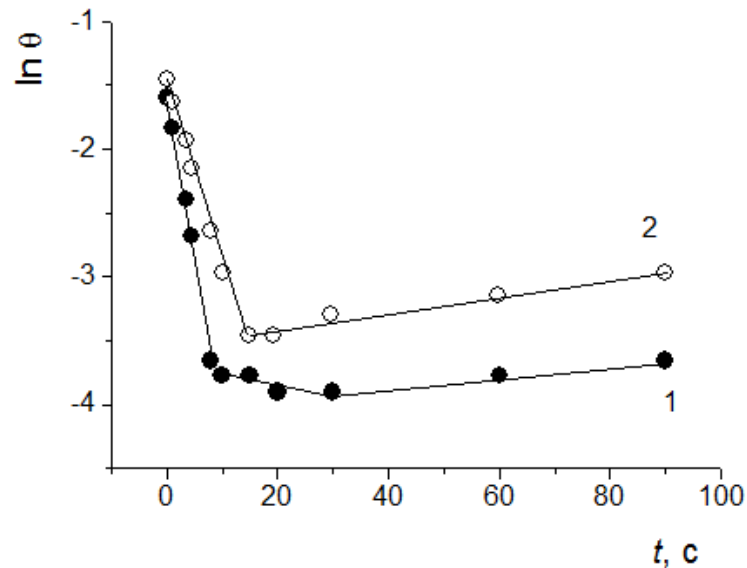


Рисунок 3.5 – Графік залежності логарифма пористості від тривалості спікання зразків, одержаних ситовою класифікацією (1) та внаслідок подрібнення (2), спечених за тиску 8 ГПа та температури 1840°C

Згідно з моделлю Маккензі – Шатлворса, [108] що описує пластичну течію під час гарячого пресування, процес ущільнення можна описати:

$$k = 3p/\eta, \quad (3.2)$$

де p – прикладений тиск, η – в'язкість (або коефіцієнт внутрішнього тертя).

Як видно з таблиці 3.3, коефіцієнт внутрішнього тертя частинок порошку № 2, на першому етапі, майже в 2 рази перевищує аналогічний показник для порошку № 1. Ступінь ущільнення під дією високого тиску за кімнатної температури має особливо важливе значення, оскільки, він залежить від сил тертя між частинками та ступенем подрібнення порошку в процесі взаємного переміщення.

Зі зменшенням розміру частинок знижується ступінь їхнього подрібнення [107], а питома поверхня і, відповідно, сили тертя, зростають. Це призводить до зменшення загального ступеня ущільнення. Крім того, для порошоків з розміром частинок менше 5 мкм проявляється ефект протидії капілярних сил, що виникають за рахунок дії зовнішнього тиску [109].

Як свідчать дані з таблиці 3.3 – сили тертя між частинками за кімнатної температури і коефіцієнт внутрішнього тертя в порошку № 2 вищі від вказаних величин для порошку № 1. Це, очевидно, зумовлено меншим розміром частинок порошку №2.

Таблиця 3.2 – Значення коефіцієнтів, використаних у формулі (3.1)

№	Спосіб виділення порошку	θ_0			k, c^{-1}		
		Етап 1	Етап 2	Етап 3	Етап 1	Етап 2	Етап 3
1	Ситова класифікація	0,211	0,0246	0,0176	0,259	$7,63 \cdot 10^{-3}$	$-4,19 \cdot 10^{-3}$
2	Подрібнення	0,226	—	0,0290	0,139	—	$-6,45 \cdot 10^{-3}$

Згідно з [110] у процесі усадки компактів під дією всебічного стиску можна розглядати 2 граничні випадки перенесення речовини:

- 1) ковзання частинок порошку вздовж їхніх меж;
- 2) зміна об'єму пор, що досягається за рахунок зміни форм частинок.

Швидкість усадки за першим механізмом вища, ніж за другим. Реальний процес ущільнення має змішаний характер, але із перевагою одного із зазначених вище механізмів. Так, наприклад, гальмування ковзання порошинок відбувається внаслідок пластичного зім'яття нерівностей на поверхні зерен[110]. На основі отриманих даних можна припустити, що перший етап ущільнення відбувається за основним механізмом ковзання частинок під дією високого тиску. Це ковзання викликане зменшенням величини критичного напруження зсуву під час нагрівання і пов'язане зі зміною форми частинок порошку, зім'яттям нерівностей поверхні, пластичною деформацією і взаємним індентуванням частинок, утворенням дислокацій, а також пересічних тонких двійників [111].

На другому етапі, коли практично припиняється проковзування частинок, відбувається подальший розвиток процесів пластичної деформації.

Основною причиною зниження густини зразків на третьому етапі є графітизація алмазних частинок. Основними причинами графітизації є зменшення тиску в робочому об'ємі внаслідок фазових перетворень матеріалів елементів комірки високого тиску, що призводить до їхньої усадки [112], відповідність термодинамічній зоні стабільності графіту термобаричних параметрів на поверхні частинок алмазних порошків, що межують з порами [36], та взаємодія з оксигенвмісними функціональними крупами, що присутні як в об'ємі пор [3], так і на поверхні алмазних частинок [113].

3.2 Оцінка ущільнення сумішей крупнодисперсного та дрібнодисперсного алмазних порошків

Щоб оцінити ступінь ущільнення сумішей алмазних порошків було досліджено вплив співвідношення крупної і дрібної фракцій алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–C, до та після дії високого тиску при кімнатній температурі. Для подальшого формування досліджуваних зразків було відібрано чотири типи фракційної суміші синтетичного алмазного порошку. Фракційний склад кожного наведено у таблиці 3.3. Було визначено морфометричні характеристики всіх чотирьох типів фракційної суміші на приладі DiaInspect OSM.

Таблиця 3.3 – Фракційний склад зразків алмазних порошків, отриманих у ростовій системі Mg–Zn–C

№	Вміст фракцій, % (мас.)				
	< 40 мкм після ситової класифікації	< 40 мкм після подрібнення	100/80	125/100	>125мкм
1	100,0	—	—	—	—
2	—	100,0	—	—	—
3	60,0	—	25,0	11,1	3,9
4	—	60,0	25,0	11,1	3,9

На рисунку 3.6 показано вигляд алмазних частинок в зразках сумішей алмазних порошків. Перш за все звертає на себе увагу різниця між фракціями дрібнодисперсної складової суміші, частинки якої просіяні через сито з розміром комірки 40 мкм. В продукті синтезу незначна кількість частинок має розмір в кілька мікрон, тоді як у фракції, одержаній подрібненням порошків зернистістю 80/50 та 50/40, такі частинки становлять переважну більшість.

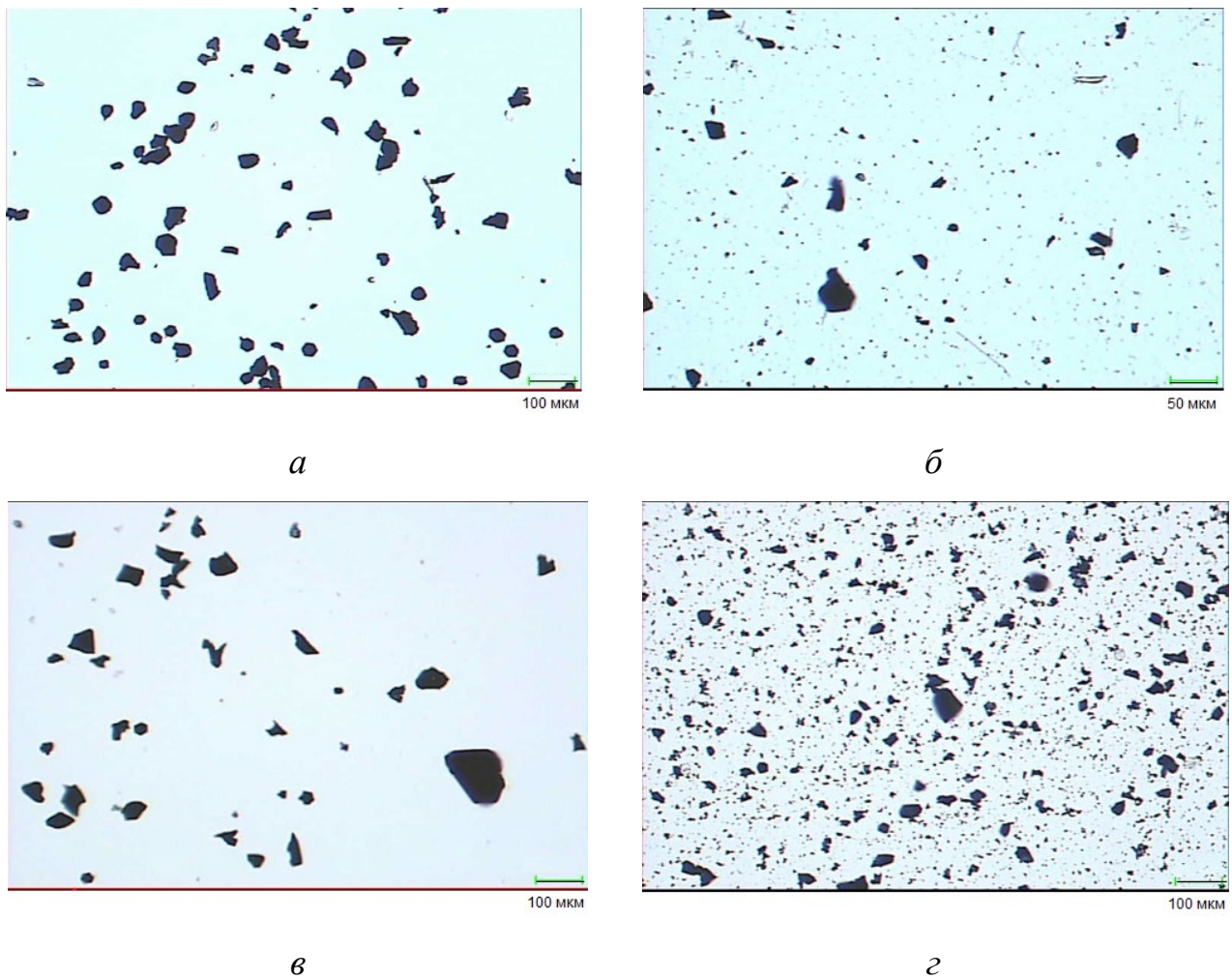


Рисунок 3.6 – Загальний вигляд проекцій зерен зразків (таблиця 3.4) сумішей алмазних порошків, отриманих в системі Mg–Zn–C: 1 (*a*), 2 (*б*), 3(*в*), 4 (*г*)

Дослідження проекцій зерен порошку на приладі DiaInspect OSM дає змогу більш детально описати зерновий склад зразків (таблиця 3.4). Як видно з таблиці, за кількістю частинок найбільш дрібним порошком є зразок № 2, одержаний подрібненням більш крупних порошків, найбільш крупним – суміш

відсіяного через сито 40 мкм продукту синтезу з порошками, розмір зерен яких перевищує 80 мкм (зразок № 3).

Таблиця 3.4 – Зерновий склад зразків сумішей алмазних порошків

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

Це відображається на морфометричних характеристиках досліджених зразків (таблиця 3.5). Що стосується форми зерен досліджених порошків, то на основі значень Фере - видовження можна стверджувати, що зерна всіх зразків сумішей близькі за формою.

Таблиця 3.5 – Морфометричні характеристики алмазних порошків до дії високого тиску.

Морфометричні характеристики	Номер зразка			
	1	2	3	4
F_{max} , мкм	25,1	6,26	35,62	13,32
F_{min} , мкм	17,71	4,21	24,88	9,04
F_e	1,4608	1,4700	1,4543	1,4725
R_g	1,0579	1,0634	1,0634	1,0658
d_m , мкм	21,45	5,24	30,25	11,18
d_e , мкм	20,11	4,96	27,93	10,55
A_t , мкм ²	465,20	27,94	790,20	147,41
p , мкм	72,96	18,15	103,51	38,81

Це підтверджують результати визначення їхньої формоподібності. В усіх зразках сумішей порошків найчастіше зустрічаються зерна в формі прямокутника (36–54 %), овалу (14–29 %), трикутника (6–12 %) та ромба (2–4%). В сумішах порошків, які не піддавалися дробленню (зразки 1 і 3) виділяються зерна в формі трапеції (20 і 31%, відповідно). Графіки залежності шорсткості від середнього розміру частинок сумішей фракцій порошків до дії на них високого тиску наведено на рисунку 3.7.

Дія високого тиску за кімнатної температури, перш за все, суттєво змінює розмір зерен порошків, в яких у вихідних зразках переважають крупні зерна (зразки №1 і №3) внаслідок їхнього подрібнення. Про це свідчать як зображення порошків (рисунок 3.8), так і їхній зерновий склад (таблиця 3.6)

Кількісно ступінь подрібнення (grinding degree) d_g можна оцінювати за зміною середнього розміру зерна d_m :

$$d_g = \frac{d_m^s}{d_m^p}, \quad (3.3)$$

де d_m^s – середній розмір зерна вихідної суміші, d_m^p – середній розмір зерна після дії високого тиску.

В таблиці 3.7 наведено морфологічні характеристики алмазних порошків після дії високого тиску та ступінь подрібнення d_g .

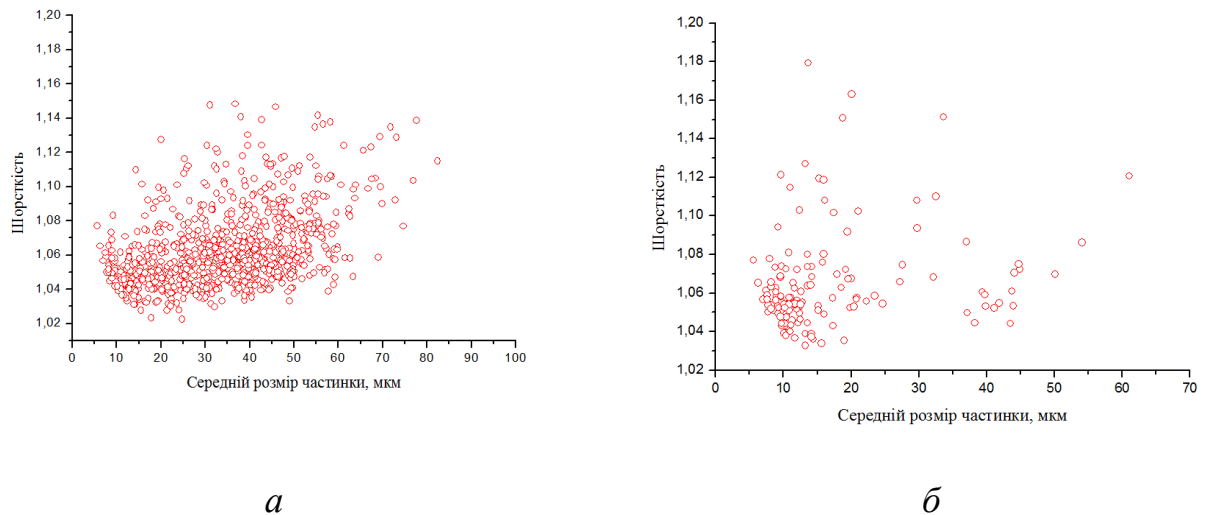


Рисунок 3.7 – Графіки залежності шорсткості від середнього розміру частинок сумішей фракцій порошків, до дії на них високого тиску зразок №3 (а), та зразок №4 (б)

Як видно з таблиць 3.5 і 3.7, порошок, середній розмір зерна якого складає 5,24 мкм, зазнає мінімального дроблення. Із збільшенням розміру зерна вихідного порошку зростає ступінь його подрібнення (рисунок 3.9). Внаслідок подрібнення під дією тиску збільшилися значення Фере – видовження в усіх досліджених зразках. Зросла кількість зерен в формі прямокутника (52–56 %), трикутника (13–16 %) і ромба (3–8 %). В зразках №1 і №3 різко зменшилася кількість зерен в формі трапеції (0,6 і 0,3 %). За виключенням зразка №3 дещо зменшилась кількість зереновалоподібної форми (19–24 %). Оскільки дія високого тиску на алмазні порошки викликає як крихке руйнування зерен, так і їхнє взаємне переміщення, то подрібнення порошків пов'язане з їхнім ущільненням за вказаних умов.

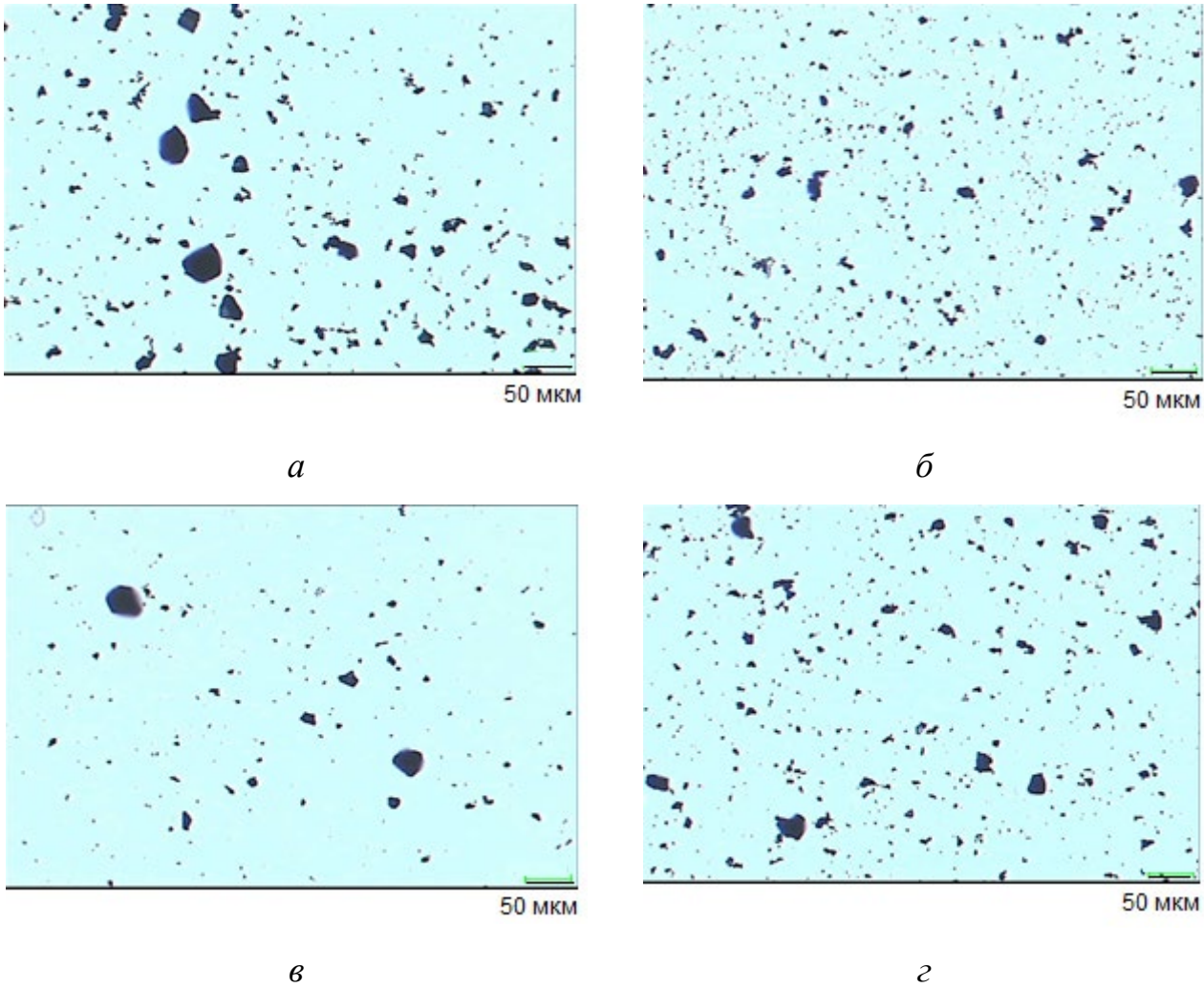


Рисунок 3.8 – Загальний вигляд проекцій зерен зразків (таблиця 3.6) сумішей алмазних порошків, отриманих у системі Mg–Zn–C, після дії тиску 8 ГПа за кімнатної температури: 1 (*a*), 2 (*б*), 3(*в*), 4 (*г*).

Таблиця 3.6 – Зерновий склад зразків сумішей алмазних порошків після дії тиску 8 ГПа за кімнатної температури

Номер фракції	Межі розмірного інтервалу, мкм		Середина розмірного інтервалу, мкм	Вміст фракції за кількістю частинок, %			
				Номер зразка			
	права	ліва		1	2	3	4
1	1,0	3,0	2,0	15,39	20,54	23,81	17,34
2	3,0	5,0	4,0	36,84	45,58	45,39	41,39
3	5,0	7,0	6,0	20,5	17,61	15,49	20,13

4	7,0	10,0	8,5	14,03	9,75	7,45	10,41
5	10,0	14,0	12,0	7,23	4,57	4,14	4,72
6	14,0	20,0	17,0	3,51	1,4	2,36	3,12
7	20,0	28,0	24,0	1,95	0,37	0,8	1,55
8	28,0	40,0	34,0	0,45	0,13	0,43	1,02
9	40,0	60,0	50,0	0,1	0,05	0,13	0,31
10	60,0	80,0	70,0	0	0	0	0,01
11	80,0	100,0	90,0	0	0	0	0
12	100,0	125,0	112,5	0	0	0	0
13	125,0	160,0	142,5	0	0	0	0

Таблиця 3.7 – Морфометричні характеристики алмазних порошків після дії тиску 8 ГПа за кімнатної температури.

Морфометричні характеристики	Номер зразка			
	1	2	3	4
F_{max} , мкм	7,63	6,11	6,20	7,29
F_{min} , мкм	5,00	4,09	4,17	4,87
F_e	1,5222	1,4864	1,4848	1,5005
R_g	1,0661	1,0637	1,0640	1,0645
d_m , мкм	6,32	5,10	5,19	6,08
d_e , мкм	5,84	4,81	4,91	5,67
A_t , мкм ²	39,33	24,05	29,31	42,21
p , мкм	21,98	17,71	18,03	21,13
d_g	3,39	1,03	5,83	1,84

З іншого боку, рівень пористості компактів, сформованих на етапі навантаження АВТ до робочого тиску перед включенням нагрівання, визначає початкові умови подальшого ущільнення алмазних порошків під дією високої температури. Ступінь подрібнення алмазного порошку, досягнутий внаслідок дії високого тиску за кімнатної температури, суттєво впливає на результат його

спікання за високого тиску та високої температури.

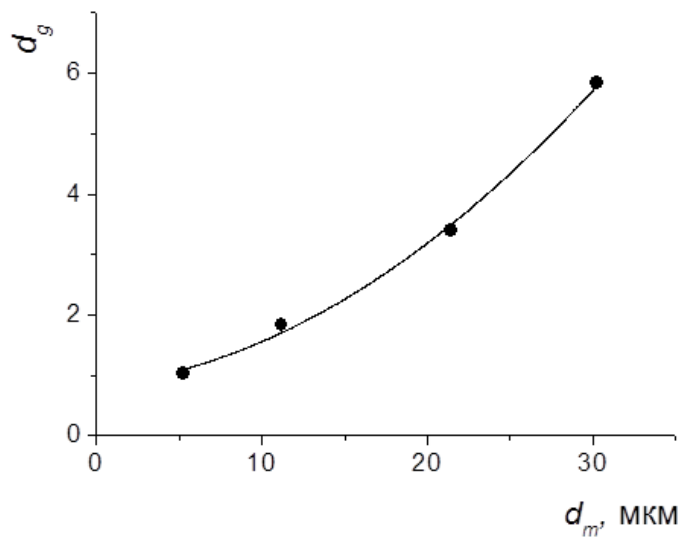


Рисунок 3.9 – Залежність ступеня подрібнення алмазного порошку внаслідок дії тиску 8 ГПа за кімнатної температури від середнього розміру зерна порошку до дії тиску.

Фракційний розподіл алмазних порошків від середнього розміру частинок до та після дії тиску 8 ГПа за кімнатної температури, одержаних після ситової класифікації (рисунок 3.10а) та внаслідок подрібнення крупніших фракцій зернистістю 80/50 та 50/40 (рисунок 3.10б) наведено на графіку нижче.

Ми можемо спостерігати незначне збільшення кількості частинок розмірів 5/3 та 7/5 після дії тиску. Зменшення фракції 3/1 може бути поясненим втратою частинок під час процесу дроблення налипанням на внутрішні стінки елементів комірki високого тиску. Ми можемо стверджувати, що не зважаючи на незначні відмінності у значеннях результатів фракцій 3/1, 5/3 та 7/5 під час дії тиску 8 ГПа за кімнатної температури порошки, отримані у ростовій системі Mg-Zn-C розміром < 40 мкм не піддаються значному дробленню, на відміну від порошків, наведених на рисунку 3.11.

Цілком логічно, що під час дроблення крупних частинок вони розпадаються на складові дрібніших фракцій. Цікавим для нашого дослідження є той результат, що більшість дроблених частинок мають розмір 5/3 мкм. Також

спостерігається істотне збільшення кількості частинок розміром 3/1 та 7/5. Графіки залежності шорсткості частинок від їх середнього розміру після дії тиску 8 ГПа за кімнатної температури наведено на рисунку 3.12.

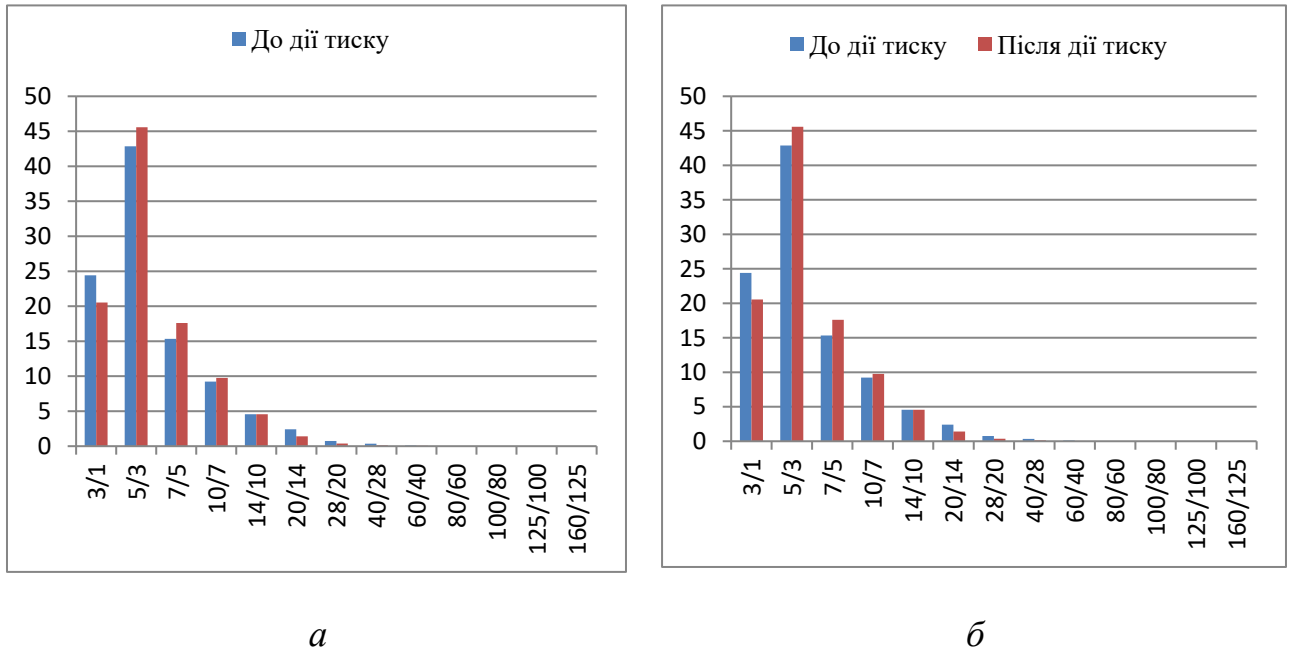


Рисунок 3.10 – Фракційний розподіл алмазних порошків до та після дії тиску 8 ГПа за кімнатної температури (зразок №1 – а; зразок №2 - б)

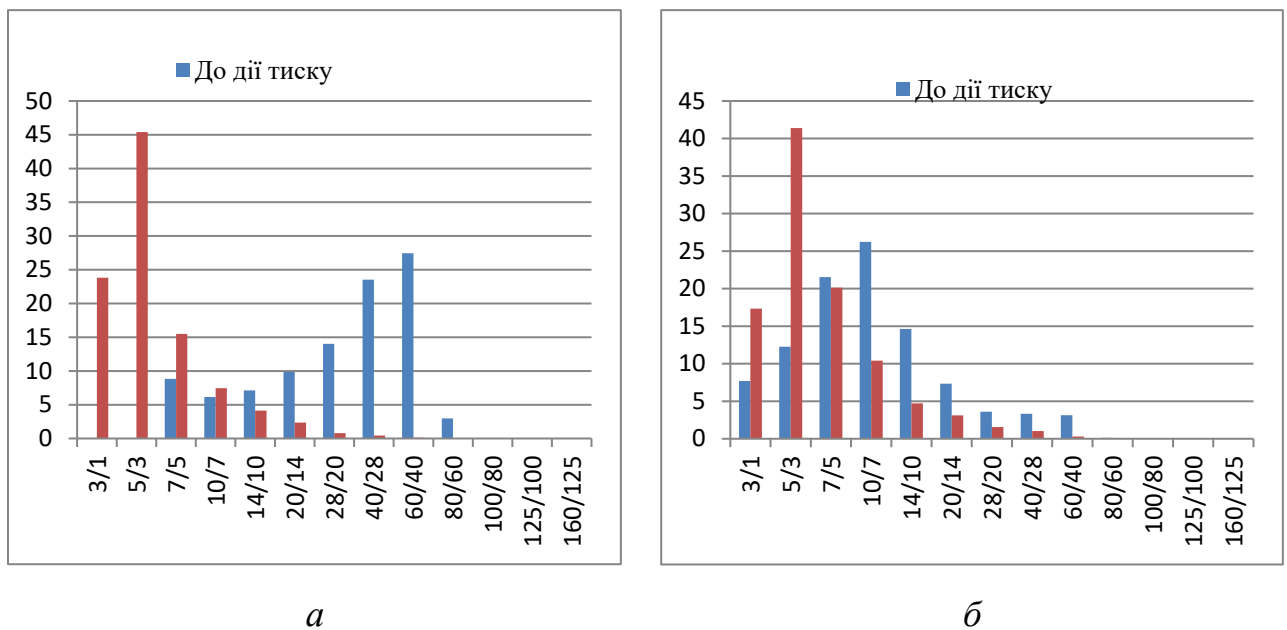
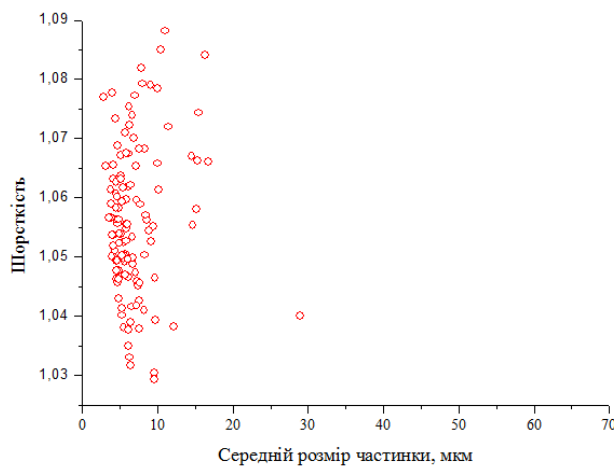
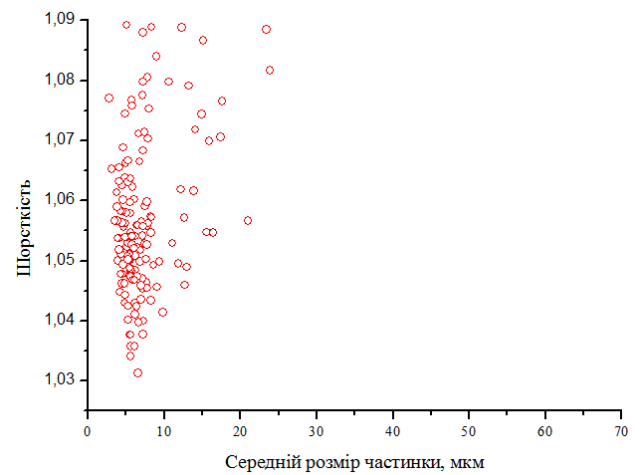


Рисунок 3.11 – Фракційний розподіл до та після дії тиску 8 ГПа за кімнатної температури сумішей фракцій алмазних порошків від середнього розміру частинок (зразок №3 - а; зразок №4 - б)

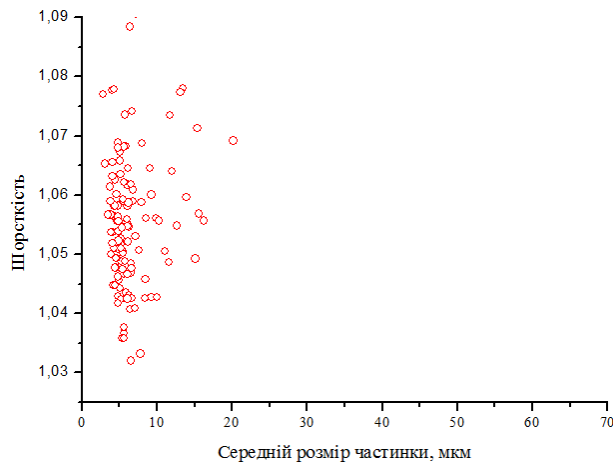
Графіки шорсткості поверхні демонструють подібний характер для всіх досліджуваних зразків, що демонструє схожість механізмів їхнього руйнування. Така картина, ймовірно, зумовлена процесом дроблення, під час якого алмазні частинки розколюються та зазнають впливу від тертя внаслідок взаємодії із іншими дробленими частинками. Унаслідок цього у всіх досліджуваних зразків формується подібна нерівна шорстка поверхня.



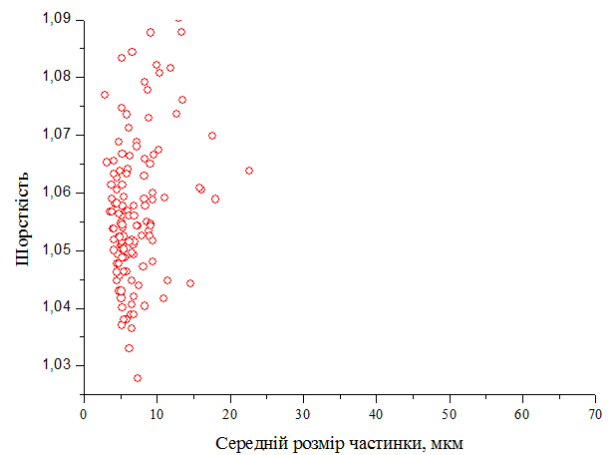
a



б



в



г

Рис 3.12 – Графіки залежності шорсткості від середнього розміру частинок сумішей фракцій порошків після дії на них високого тиску за кімнатної температури; зразок №1 (*a*), зразок №2 (*б*), зразок №3 (*в*), зразок №4 (*г*)

Висновки до розділу 3

1. Проведено діагностику морфометричних характеристик сумішей крупнодисперсного та дрібнодисперсного алмазних порошків. Показано, що в дрібнодисперсній складовій сумішей, частинки якої просіяні через сито з розміром комірки 40 мкм з продукту синтезу, незначна кількість частинок має розмір в кілька мікрон, тоді як у фракції, одержаній подрібненням порошків зернистістю 80/50 та 50/40 і просіяній через таке ж сито, такі частинки становлять переважну більшість.

2. Встановлено, що ступінь подрібнення алмазного порошку, досягнутий внаслідок дії високого тиску за кімнатної температури, безпосередньо впливає на результат спікання за дії високого тиску та високої температури.

РОЗДІЛ 4. ДОСЛІДЖЕННЯ ПОЛІКРИСТАЛІВ АЛМАЗУ З НАНЕСЕНИМ НА НЬОГО ПОЛІКРИСТАЛІЧНИМ АЛМАЗНИМ CVD – ПОКРИТТЯМ

Досліджувані алмазні порошки, отримані в ростовій системі Mg-Zn-C , було спечено в умовах високого тиску та високої температури в апараті високого тиску (АВТ) типу «Тороїд-20». Спікання відбувалося за дії тиску 8 ГПа та температури 1750 °C впродовж 20 с.

Умовне позначення зразків, запроваджене для алмазних порошків різного фракційного складу (таблиця 3.3), збережено і для відповідних полікристалічних матеріалів після спікання. Це забезпечує послідовність та зручність у порівнянні властивостей вихідних порошків та спечених з них полікристалів.

4.1 Формування алмазного CVD – покриття.

Вибір оптимальних умов для його нанесення

Для CVD-синтезу алмазних покриттів у плазмі тліючого розряду на різальні пластини алмазного полікристалу потрібно дотримуватися балансу між швидкістю осадження та якістю покриття. Окрім цього, при нанесенні покриття на полікристалічні алмазні пластини необхідно брати до уваги можливий вплив домішок від компонентів ростової системи. Тому для забезпечення стабільного та якісного процесу синтезу, критично важливою є попередня обробка поверхні пластини перед нанесенням покриття [114]. Дійсно, на етапі нагрівання заготовок різальних пластин за допомогою тліючого розряду у водневому середовищі, з'ясувалося, що починаючи з температури 600 °C, тліючий розряд переходить у дуговий. Це обумовлено випаровуванням домішок, наявних у полікристалі, що провокує утворення мікродуг. Тому перед нанесенням алмазного покриття необхідно провести попередню термічну обробку різучих пластин. Вона полягає у тривалому відпалі із поступовим підвищенням тиску та температури до робочих параметрів, щоб уникнути перегрівання.

Рисунок 4.1 ілюструє, як морфологія поверхні різальних пластин впливає на середній розмір кристалів алмазу в покритті.

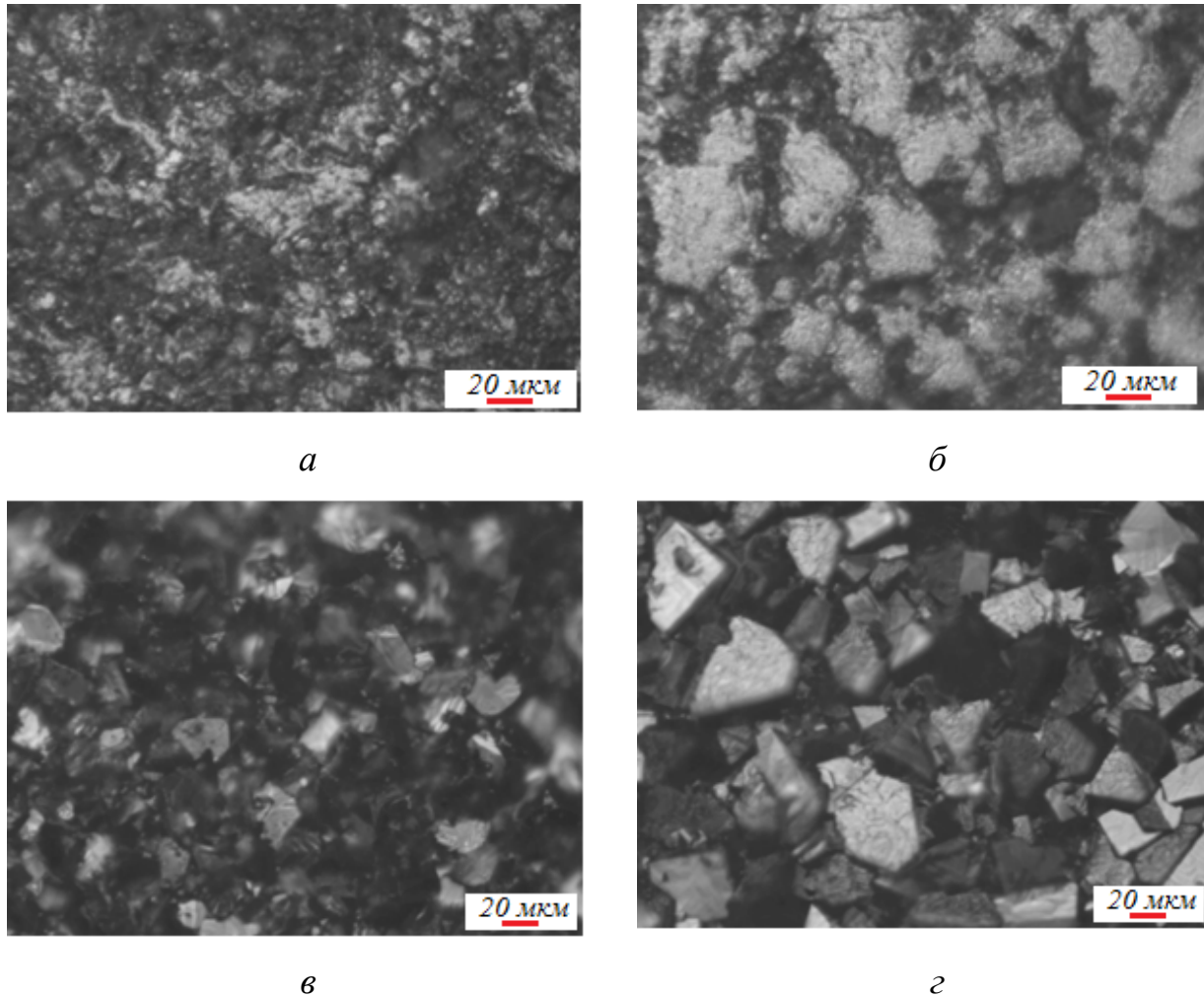


Рисунок 4.1 – Вихідні поверхні різальних пластин (*а, б*) та поверхонь полікристалічних алмазних CVD-покриттів, осаджених на ці поверхні (*в, г*).

На поверхні різальних пластин синтезується суцільне покриття товщиною до 30 мкм, яке має однорідну структуру, як на краях, так і в центрі пластини. Схожість морфології поверхні є критично важливою, оскільки температурні градієнти під час росту можуть негативно вплинути на однорідність кінцевого алмазного покриття [115]. Середній розмір кристалів алмазу у покритті перебуває в межах 5 – 30 мкм. З'ясовано, що середній розмір кристалів алмазу в покритті в першу чергу визначається структурою застосованої полікристалічної алмазної заготовки різальної пластини.

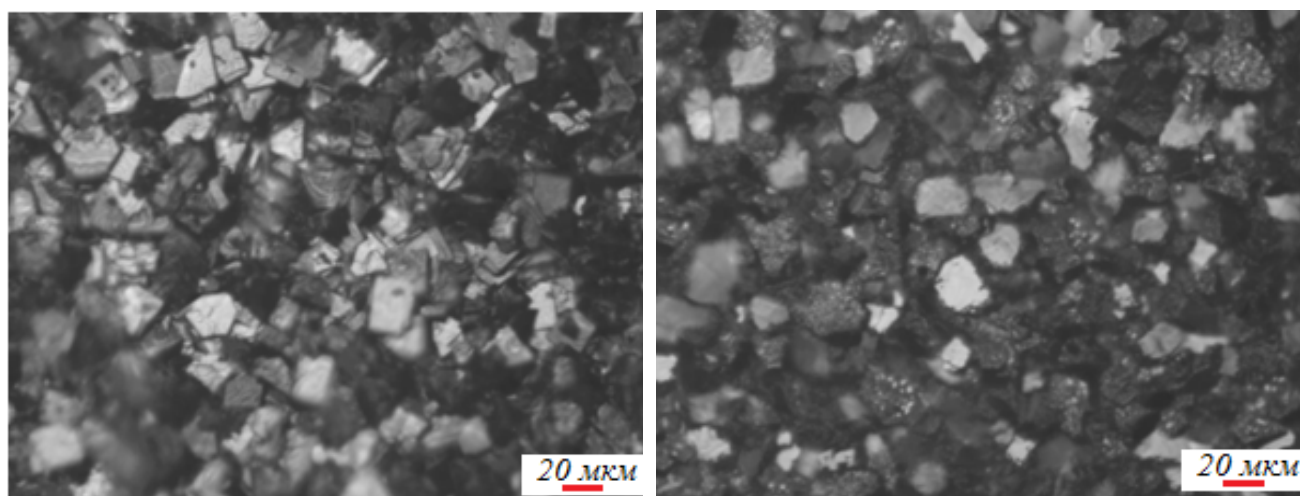
На рисунку 4.1 *а, б* показано морфологію двох типів застосованих різальних пластин, а на рисунку 4.1 *в, г* наведено відповідні структури покриттів, які були синтезовані на їх поверхнях. Як видно з (рисунок 4.2 *б*) та (рисунок 4.2 *г*), для основи, сформованої із крупніших частинок, розмір зерна в алмазному покритті є суттєво більшим. Це пояснюється тим, що морфологія покриття визначається можливістю епітаксійного росту алмазу на поверхні кристалів. Використання полікристала синтетичного алмазу усуває найповільніший етап зростання алмазу у покритті – процес утворення двовимірних зародків і необхідність попередньої обробки поверхні росту з метою посилення енуклеації [71, 116, 117].

Основними параметрами, що обумовлюють процес росту та структуру CVD-покриття, є: тиск газової суміші, потужність збудження (яка визначає температуру газу), частка вуглеводнів у газовій суміші і температура підкладки [118, 119]. Згідно з аналізом морфології покриттів, середній розмір та переважна орієнтація кристалів алмазу залежать від параметрів осадження. Встановлено, що вплив температури є значно сильнішим, ніж вплив парціального тиску метану. Наприклад, за температури поверхні різальних пластин у діапазоні 1060–1150°C, утворюються чітко ограновані кристали алмазу з прямокутними або трикутними гранями мікрометрових розмірів (рисунок 4.2, *а*).

Внаслідок підвищення температури синтезу вище 1150 °C великі кристаліти оточуються менш впорядкованими дрібними складовими (рисунок 4.2, *б*), що може бути пов'язано як із вторинним зародкоутворенням алмазу, так і формуванням графітних форм вуглецю [114, 120].

Для проведення випробувань на зносостійкість було обрано зразки різальних пластин з алмазним покриттям товщиною біля 30 мкм різної морфології: крупнокристалічної (рисунок 4.1, *г*), дрібнокристалічної (рисунок 4.2, *в*) та дрібнокристалічної з вторинними зародками (рисунок 4.2, *б*). Зразок №1, спечений з алмазного порошку ростової системи Mg-Zn-C (розмір

частинок < 40 мкм, отриманих після ситової класифікації продукту синтезу), зазнав руйнування полікристалічної пластини безпосередньо в процесі точіння.



a

б

Рисунок 4.2 – Поверхні алмазних покриттів, отриманих за температури 1070 °C (*a*) та 1175 °C (*б*)

Руйнування зразка, ймовірно, було спричинене внутрішніми напруженнями, які могли виникнути під час синтезу покриття, охолодження полікристалічної пластини після модифікування його поверхні або під впливом механічних навантажень під час обробки. Внаслідок повного руйнування, оцінити механічні і експлуатаційні характеристики зразка №1 не виявилось можливим.

4.2SEM-мікроскопія та картування за елементами отриманих алмазних полікристалів та алмазного полікристалічного CVD-покриття

Дослідження структури та картування за елементами алмазних полікристалів дозволяє ідентифікувати розподіл хімічних елементів, що є критично важливим для розуміння процесів формування цієї структури, а також розуміння впливу домішок на характеристики отриманих матеріалів. Для

забезпечення високої точності та деталізації отриманих результатів, в ході дослідження було використано електронний мікроскоп Zeiss EVO 50 XVP.

Представлена на рисунках (4.3, 4.4, 4.5) SEM-мікроскопія та зображення картування за хімічними елементами поверхонь досліджуваних зразків, дозволяють порівняти їх морфології.

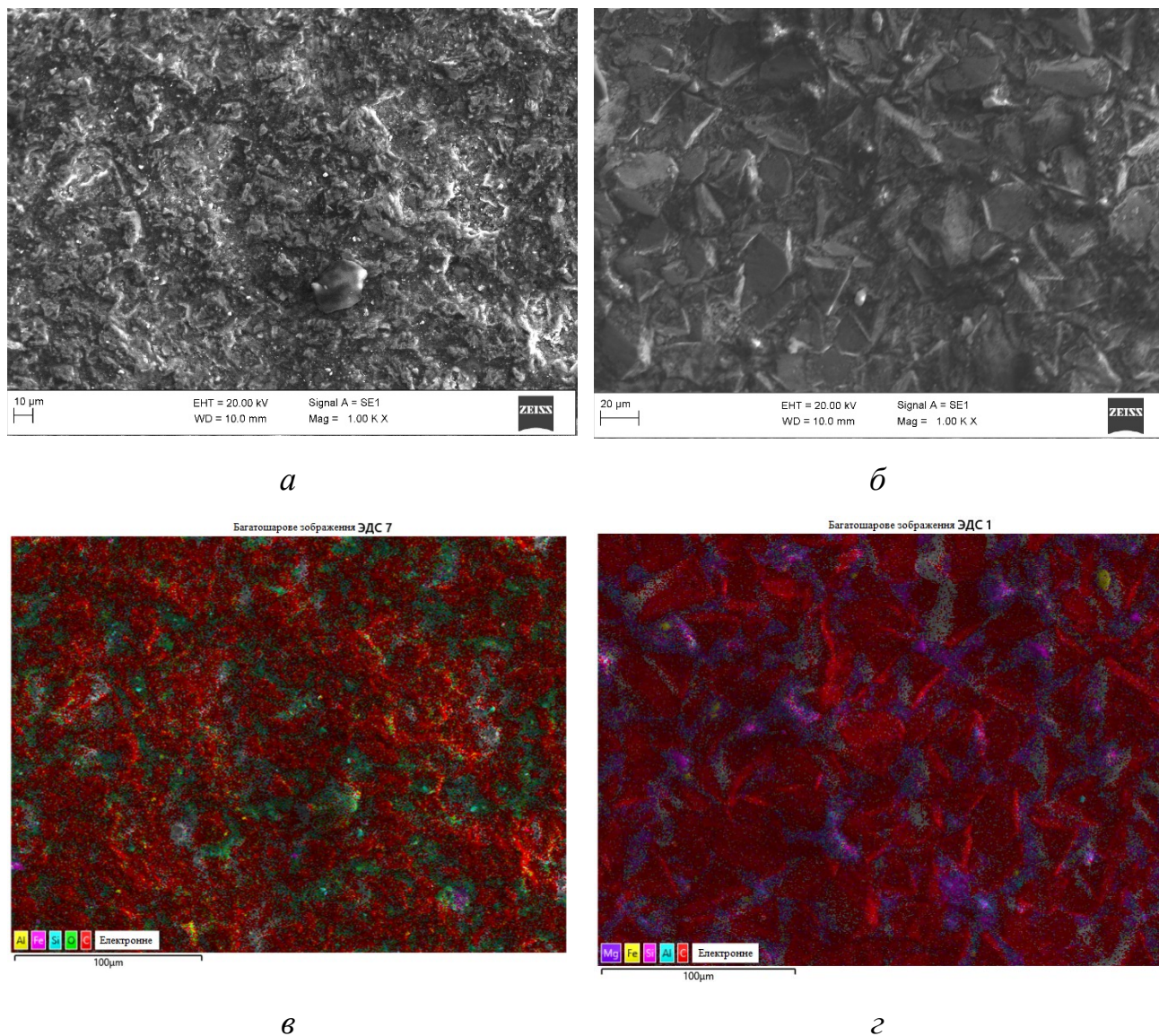


Рисунок 4.3 – Зображення поверхні (а) та багатошарове картування за хімічними елементами (в) алмазної полікристалічної пластини «Зразок №2» - спеченої з порошку ростової системи Mg-Zn-C (фракції 80/50 та 50/40 подрібнені до < 40 мкм). Зображення поверхні (б) та картування за елементами(г) алмазного полікристалічного CVD-покриття.

На поверхні алмазної полікристалічної пластини №2 (спеченої з подрібненого до < 40 мкм алмазного порошку системи Mg-Zn-C), яка наведена на рисунку (4.3 а), простежується нерівномірний рельєф із вираженими «вершинами» та «низинами». Така морфологія поверхні свідчить про підвищену шорсткість поверхні, що, можливо, обумовлена процесом спікання дрібнодисперсного алмазного порошку. Це може впливати на такі функціональні властивості матеріалу, як, наприклад, адгезія заготовки до поверхні робочої пластини.

Зображення (рисунок 4.3 б) демонструє поверхню алмазного полікристалічного CVD-покриття, яке було отримане за температури підкладки 1150°C та особливо зазначає чітко виражені кристалічні грані зразку.

На рисунку (4.4 а) представлено поверхню алмазної полікристалічної пластини «зразок №3», який був отриманий шляхом спікання із сумішей фракцій алмазного порошку, отриманого у системі Mg-Zn-C.

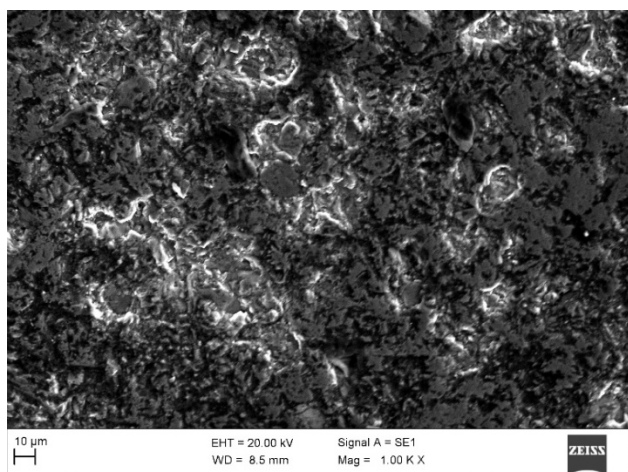
Склад суміші: 60% дрібнодисперсної фракції (розміром < 40 мкм, отриманої після ситової класифікації) + 25% (100/80 мкм) + 11,1% (125/100 мкм) + 3,9% (>125 мкм).

Помітними на поверхні полікристалу є світлі та темні області, що, ймовірно, утворилися внаслідок спікання неоднорідного фракційного складу. Морфологію поверхні алмазного полікристалічного CVD-покриття, синтезованого за температури підкладки 1110°C , зображено на рисунку 4.4 б. Порівнявши його з зображенням (рисунок 4.3 б), можна побачити утворення значної кількості дрібних кристалічних складових.

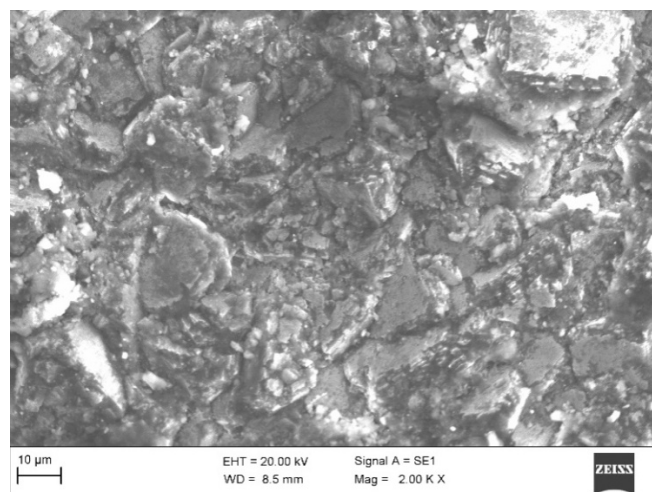
Аналіз картування (рисунок 4.4 в, г) виявляє високу кількість кисню на поверхні зразка. Ця присутність кисню може бути зумовлена результатом адсорбції кисню із навколишнього середовища, що, в свою чергу, може свідчити про наявність великої кількості поверхневих функціональних груп.

На рисунку (4.5 а) зображено поверхню алмазної полікристалічної пластини «зразок № 4», що був отриманий шляхом спікання із суміші алмазного порошку, отриманого у ростовій системі Mg-Zn-C.

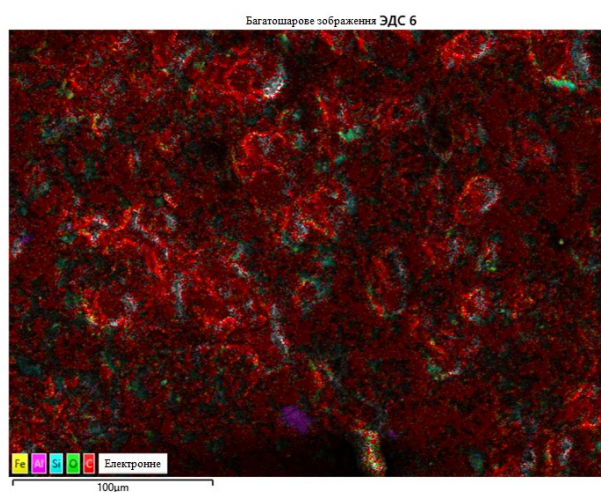
Склад суміші: 60% дрібнодисперсної фракції (розміром < 40 мкм, отриманої подрібненням зерен 80/50 та 50/40) + 25% (100/80 мкм) + 11.1% (125/100 мкм) + 3.9% (>125 мкм).



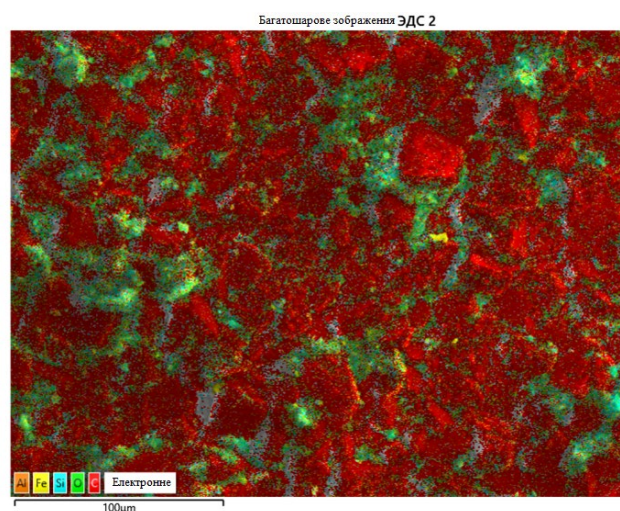
а



б



в

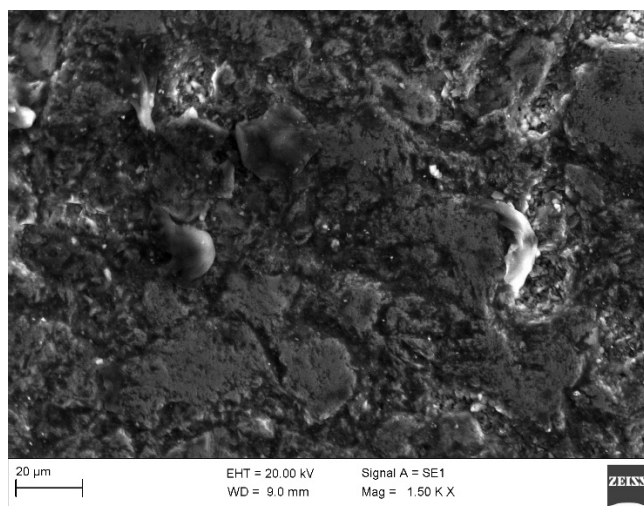


г

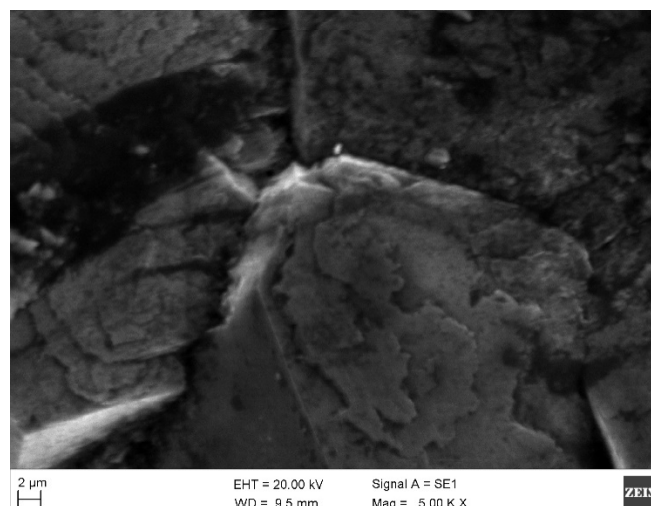
Рисунок 4.4 – Зображення поверхні (а) та багатошарове картування за хімічними елементами (в) алмазної полікристалічної пластини «Зразок №3» - спеченої із суміші крупнодисперсної та дрібнодисперсної ($60\% < 40$ мкм після ситової класифікації) фракцій порошку ростової системи Mg-Zn-C. Зображення алмазного CVD-покриття (б) та його картування за елементами (г).

Поверхню алмазного полікристалічного CVD-покриття, яке було отримане за температури підкладки 1175°C , зображено на рисунку (4.5 б). На

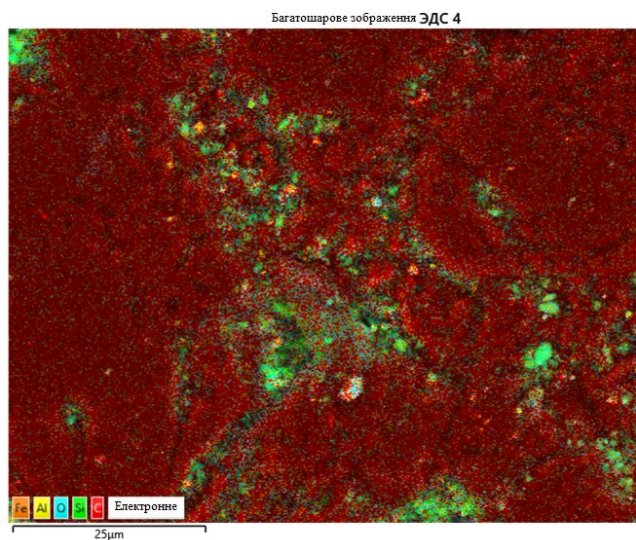
зображенні ми можемо спостерігати лінії росту кристалів, що свідчить про їх пошаровий механізм росту. Пошаровий механізм росту вважається характерним для процесу хімічного осадження із газової фази.



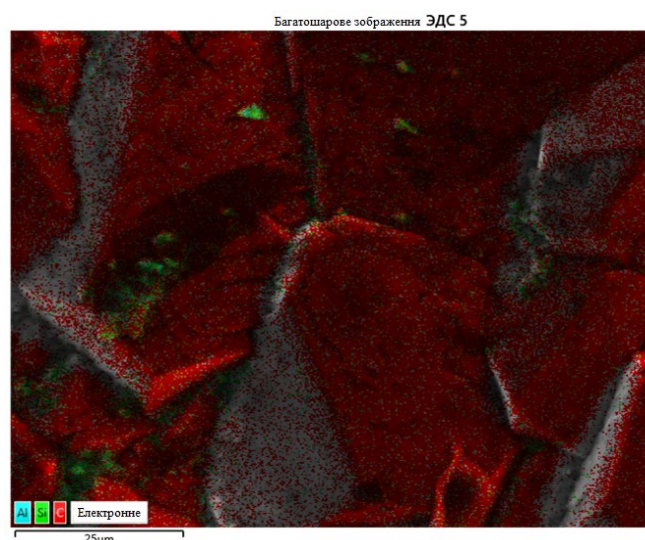
a



б



в



г

Рисунок 4.5 – Зображення поверхні (*a*) та багатошарове картування за хімічними елементами (*в*) алмазної полікристалічної пластини «Зразок №4» - спеченої із суміші крупнодисперсної та дрібнодисперсної (60% < 40 мкм після дроблення) фракцій. Зображення поверхні (*б*) та картування за елементами (*г*) алмазного полікристалічного CVD-покриття.

Зображення алмазного полікристалічного CVD-покриття, яке було нанесене на поверхню алмазної полікристалічної пластини «зразок №2» (отриманої шляхом спікання подрібнених до <40мкм фракцій 80/50 та 50/40 мкм), наведено на рисунку (4.6).

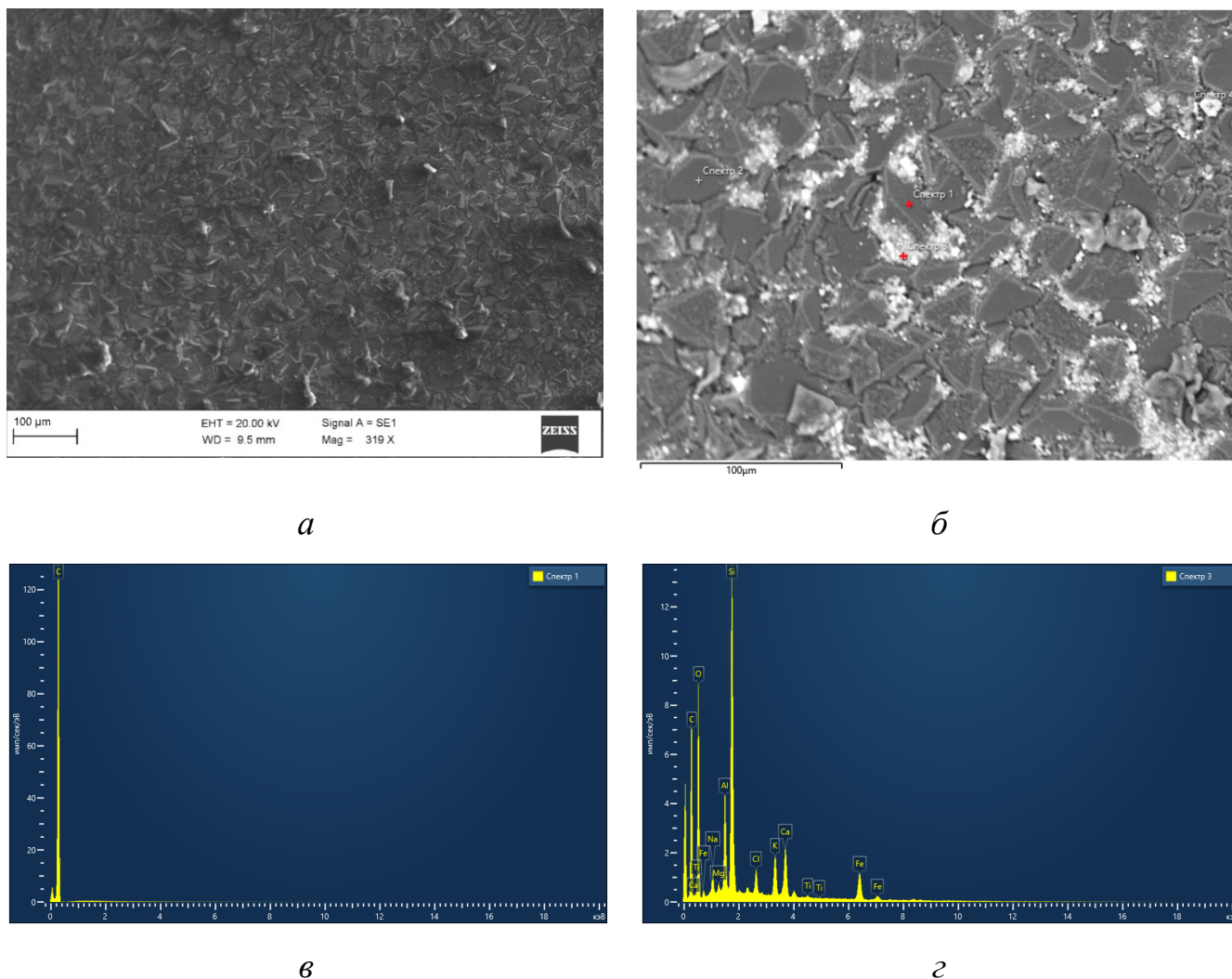


Рисунок 4.6 – Загальний вид (*a*, *б*) та аналіз спектрів №1 і 3 (*в*, *г*), відповідно, на поверхні алмазного полікристалічного CVD-покриття, нанесеного на алмазну полікристалічну пластину «Зразок №2»

Отримані дані ЕДС – аналізу спектра №1, що був направлений на кристалічну складову (рисунок 4.6 *в*), показує майже 100% вміст вуглецю у структурі. Такі результати є підтвердженням високої чистоти алмазної природи покриття.

Спектр №3 (рисунок 4.6 з) був направлений на світлу область структури поверхні CVD-покриття (рисунок 4.6 б), дані результати ілюструють значну кількість металевих елементів у міжкристалічній фазі. Зокрема, виявлено високий вміст магнію, алюмінію, кисню, кальцію і кремнію (таблиця 4.1). Наявність великої кількості магнію у структурі CVD-покриття була особливо цікавою для дослідження, оскільки потрапити із ростової системи Mg-Zn-C робочої пластини в даній кількості неможливо. Ймовірно, цей магній був нанесений під час точіння алюмінієвого сплаву АК12М2МгН, що проводилося незадовго до проведення ЕДС-аналізу зразка. Наявність вище перерахованих металевих складових на поверхні алмазного покриття також може бути обґрунтована цим процесом.

Таблиця 4.1 Статистичні дані елементного складу за результатами ЕДС-аналізу поверхні алмазного полікристалічного CVD-покриття зразка №2, мас.%

Елементи	C	O	Na	Mg	Al	Si	Cl	K	Ca
Максимальне значення	100.00	36.77	1.30	0.31	8.93	17.67	1.00	2.11	2.84
Мінімальне значення	31.45	34.26	0.62	0.31	3.14	9.94	0.28	1.94	0.49

4.3 Визначення твердості отриманих алмазних полікристалів та алмазного полікристалічного CVD-покриття

Вимірювання твердості зразка №2 із застосуванням індентора Кнупа при навантаженні 9,8 Н складає 50,7 ГПа, що досягає 67 % від твердості монокристала природного алмазу типу Ia, вимірюної на грані (100).

Потрібно зауважити, що отримане значення не можна назвати достовірним через низку об'єктивних складнощів, що супроводжували процес під час вимірювання.

По-перше, у випадку полікристалічного матеріалу надзвичайно складно забезпечити контакт індентора саме з полікристалічною складовою, а не окремим монокристалічним зерном.

По-друге, через твердість алмазного полікристалу можливо перевищення значень твердості зразка в порівнянні із твердістю індентора. В свою чергу, це призводить до руйнування індентора, деформації отриманого відбитку та, як наслідок недостовірною результату вимірювання. Таким чином, отримані значення слід розглядати як орієнтовні.

4.4 Інфрачервона (ІЧ) Фур'є-спектроскопія отриманих полікристалів алмазу та полікристалічного алмазного CVD-покриття

Середній інфрачервоний спектр ($4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$) приблизно розділяють на чотири області так, що характер групової частоти може визначатися областю, в якій спектр розташований. Ці області узагальнюються таким чином: область валентних зв'язків Х–Н ($4000\text{--}2500\text{ см}^{-1}$), область потрійних зв'язків ($2500\text{--}2000\text{ см}^{-1}$), область подвійних зв'язків ($2000\text{--}1500\text{ см}^{-1}$) та область «відбитків пальців» ($1500\text{--}600\text{ см}^{-1}$) [98]. Досі вважалося, що кожен смугу в інфрачервоному спектрі можна віднести до певної деформації молекули, руху групи атомів, або вигину чи розтягування певного зв'язку. Це можливо для багатьох смуг, зокрема валентних коливань кількох зв'язків, які є «добре керованими». Однак багато коливань не є такими добре керованими і можуть відрізнятися на сотні хвилових чисел навіть для подібних молекул [98]. Це стосується більшості коливань в області $1500\text{--}650\text{ см}^{-1}$, для яких невеликі електронні ефекти в молекулі призводять до великих зсувів. Цю область називають «областю відбитків пальців» (англ. «*finger print area*») [98].

У спектрі поглинання інфрачервоного випромінювання (рисунк 4.8) полікристалічної пластини спостерігаються піки поглинання в області $\sim 1500\text{ см}^{-1}$ (табл. 4.2), що відповідають коливанням зв'язків C=C (таблиця 4.2).

Це може вказувати на наявність графітоподібних включень або неалмазних форм вуглецю в міжзерновому просторі. Піки в області $\sim 3000\text{ см}^{-1}$ (C–H) свідчать про присутність водню, пов'язаного з вуглецем, що може бути результатом взаємодії з атмосферними газами або залишковим воднем від процесів синтезу. Відсутність піків в областях $\sim 1650\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ (C=O) та $\sim 3600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$ (O–H) вказує на відносну відсутність значної кількості карбонільних або гідроксильних груп на цій поверхні.

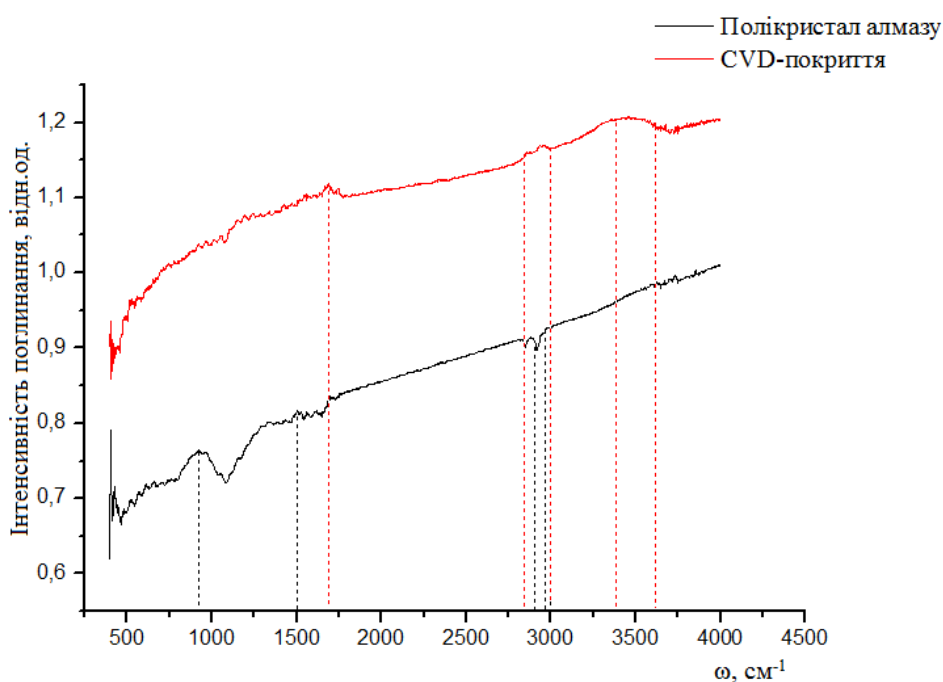


Рисунок 4.7 – Спектр поглинання інфрачервоного випромінювання пластини «Зразок №2», спеченої з порошку ростової системи Mg-Zn-C (фракції 80/50 та 50/40 подрібнені до $< 40\text{ мкм}$)

Для полікристалічного CVD-покриття також спостерігаються піки: C–H в області $\sim 3000\text{ см}^{-1}$, C=O у діапазоні $\sim 1650\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ та O–H у діапазоні $\sim 3600\text{--}3700\text{ см}^{-1}$. Ці піки свідчать про наявність карбонільних та гідроксильних груп на поверхні CVD-покриття. Їх присутність може бути зумовлена адсорбцією вологи з повітря, а також утворенням оксидних функціональних груп під час або після процесу CVD-синтезу.

Таблиця 4.2 – Ідентифіковані функціональні групи в ІЧ-спектрах алмазних полікристалічних матеріалів [98]

Зразок №2		Зразок №3		Зразок №4	
Основа					
«finger print area»					
~ 1500	C = C	C = C	C = C	C = C	C = C
~ 1650 – 1750	–	C = O	C = O	C = O	C = O
~ 3000	C – H	C – H	C – H	C – H	C – H
~ 3600 – 3700	–	–	–	O – H	O – H
Покриття					
~ 1500	–	C = C	C = C	C = C	C = C
~ 1650 – 1750	C = O	C = O	C = O	C = O	C = O
~ 2800 – 3000	C – H	C – H	C – H	C – H	C – H
~ 3600 – 3700	O – H	O – H	O – H	O – H	O – H

Спектр поглинання інфрачервоного випромінювання полікристалічної пластини зразка №3 (рисунок 4.8) демонструє піки C=C ($\sim 1500 \text{ см}^{-1}$), C=O ($\sim 1650\text{-}1750^{-1}$) та C–H ($\sim 3000^{-1}$). Присутність карбонільних груп (C=O) може вказувати на певну ступінь окислення поверхні або внутрішніх дефектів, а також на можливі органічні залишки.

Спектр CVD-покриття на цьому зразку схожий на покриття на зразку №2 за наявності піків C=C ($\sim 1500 \text{ см}^{-1}$), C=O ($\sim 1650\text{-}1750 \text{ см}^{-1}$), C–H ($\sim 2800\text{-}3000 \text{ см}^{-1}$) та O–H ($\sim 3600\text{-}3700 \text{ см}^{-1}$). Це підтверджує тенденції щодо алмазних CVD-покриттів, що стосуються насичення їх поверхні воднем та взаємодію з киснем.

У спектрі полікристалічної основи зразка №4 (рисунок 4.9) фіксуються піки C=C ($\sim 1500 \text{ см}^{-1}$) та C–H ($\sim 3000 \text{ см}^{-1}$). Відсутність піків C=O та O–H може свідчити про інший рівень чистоти модифікації поверхні або вплив різниці температур осадження покриттів порівняно зі зразком №3.

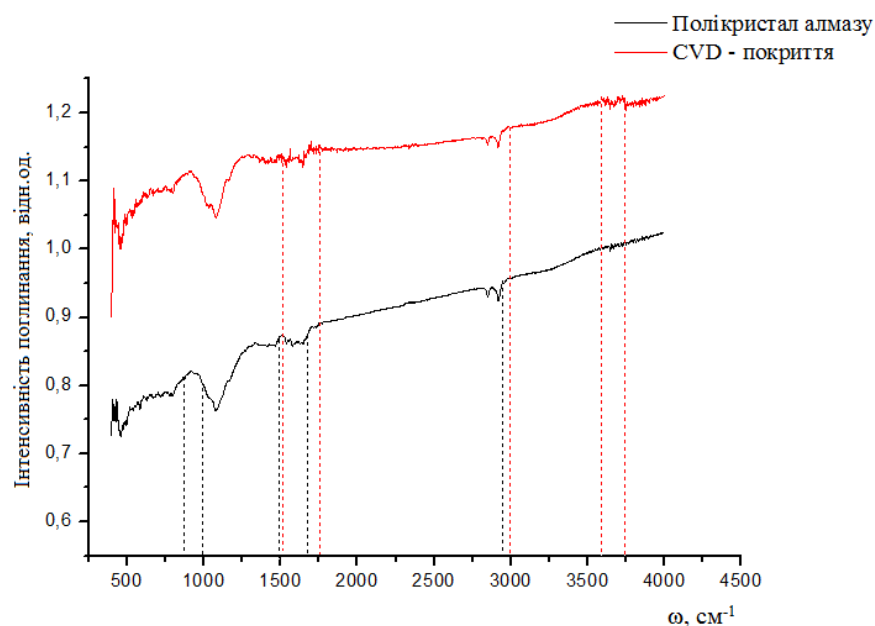


Рисунок 4.8 – Спектр поглинання інфрачервоного випромінювання пластини «Зразок №3», спеченої із суміші крупнодисперсної та дрібнодисперсної (60% < 40 мкм після ситової класифікації) фракцій порошку ростової системи Mg-Zn-C

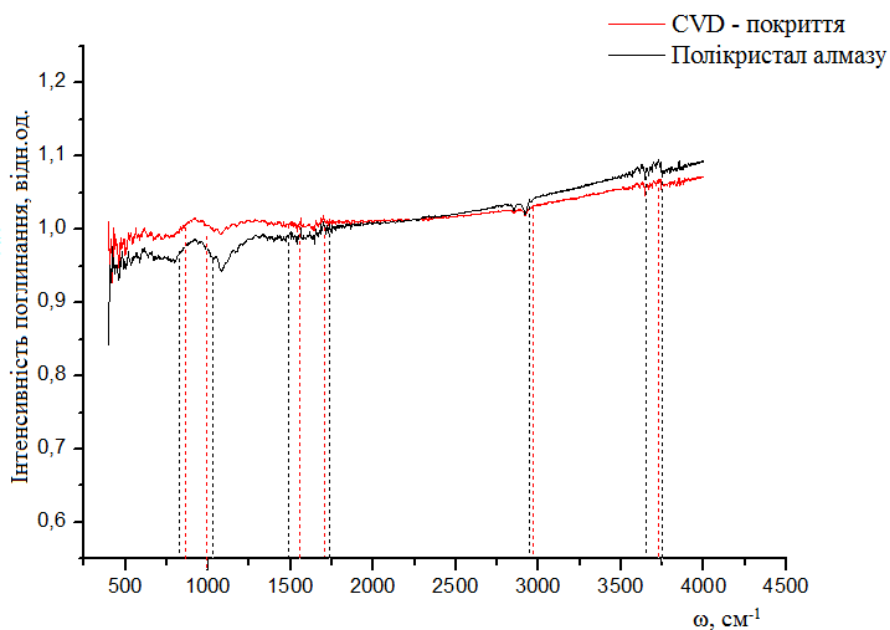


Рисунок 4.9 – Спектр поглинання інфрачервоного випромінювання пластини «Зразок №4», спеченої із суміші крупнодисперсної та дрібнодисперсної (60% < 40 мкм після дроблення) фракцій порошку ростової системи Mg-Zn-C

Спектр CVD-покриття демонструє характерні піки C=C ($\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$), C=O ($\sim 1650\text{-}1750 \text{ cm}^{-1}$), C–H ($\sim 2800\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$) та O–H ($\sim 3600\text{-}3700 \text{ cm}^{-1}$). Ці піки є стабільними для всіх досліджених CVD-покриттів, що може вказувати на їхню типову поверхневу хімію, а також на наявність функціональних груп, які утворюються при контакті з киснем та воднем на поверхні утворених під час CVD-напилення кристалів алмазу.

4.5 Змочування алмазних полікристалів ростової системи Mg-Zn-C та алмазного полікристалічного CVD-покриття

Змочування твердих поверхонь рідинами є одним із ключових процесів, які вступають у взаємодію між матеріалом і середовищем. Для полікристалічних матеріалів характер змочування може істотно впливати на їх функціонування в умовах експлуатації.

На рисунках 4.10 та 4.11 наведено зображення краплі дистильованої води на поверхні полікристалічного алмазу, отриманого в ростовій системі Mg-Zn-C, та на поверхні алмазного полікристалічного покриття, відповідно.

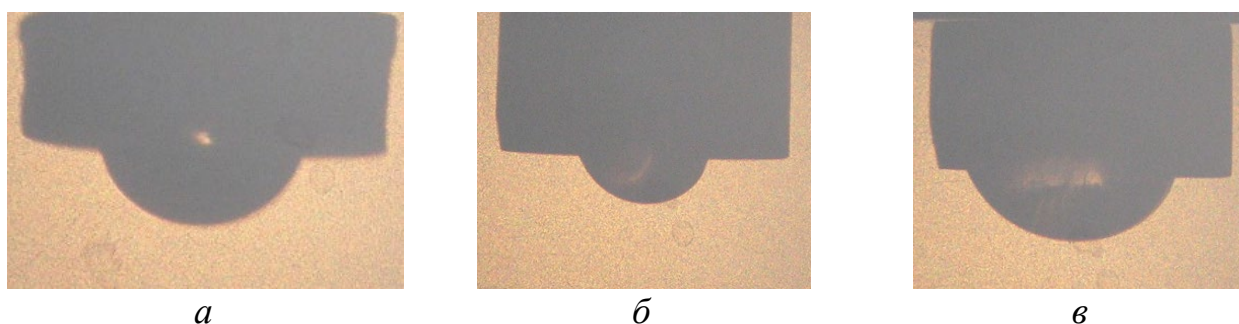


Рисунок 4.10 – Зображення краплі дистильованої води на поверхні полікристалічного алмазу, отриманого в ростовій системі Mg-Zn-C;
(а – зразок №2; б – зразок №3; в – зразок №4)

Вихідна поверхня полікристалів системи Mg-Zn-C, які складають основу робочої пластини, змочується майже однаково. Це можна пояснити приблизно однаковими результатами шорсткості поверхні R_a (таблиця 4.2).

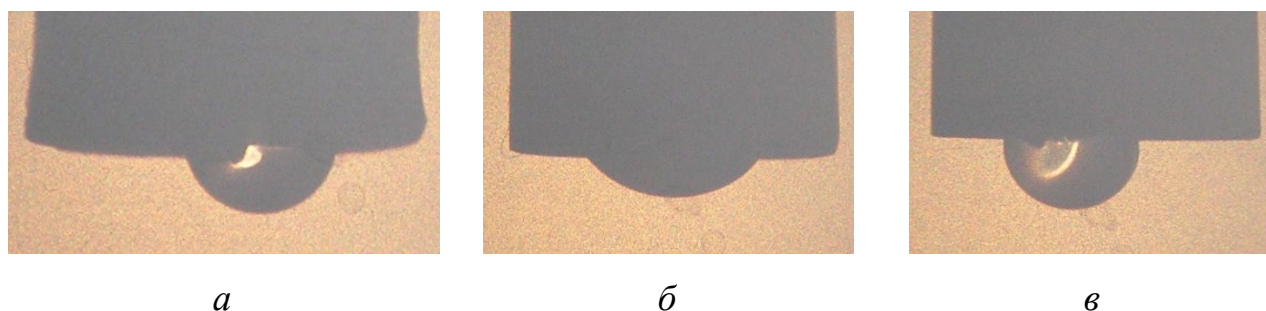


Рисунок 4.11 – Зображення краплі дистильованої води на поверхні полікристалічного алмазного покриття

(*a* – зразок №2; *б* – зразок №3; *в* – зразок №4)

Таблиця 4.3 – Результати шорсткості R_a поверхонь досліджуваних зразків

№ зразка	Шорсткість R_a полікристалічної алмазної основи пластини	Шорсткість R_a полікристалічного алмазного покриття
2	1,914	1,234
3	1,946	1,891
4	1,922	1,490

Проте, збільшення шорсткості зразків із покриттям повинно було б привести до покращення змочування їх поверхні водою, але для зразків №2 та №3 ми спостерігаємо погіршення змочування.

Погіршення змочування водою поверхні полікристалів з покриттям для зразків №2 та №3 по відношенню до полікристалів основи робочої пластини можна пояснити збільшеним вмістом вуглецю у складі зразка після нанесення покриття (рисунок 4.4 та 4.5) та меншою кількістю поверхневих гідроксильних груп (рисунок 4.7), що в свою чергу, пов'язано з умовами дії високих температур на склад поверхневих груп в процесі точіння кераміки.

Зменшення кутів змочування полікристалу з покриттям для зразка №2 після процесу точіння алюмінієвого сплаву може бути пояснена присутністю у складі покриття певної кількості алюмінію, про що свідчать дані таблиці 4.1.

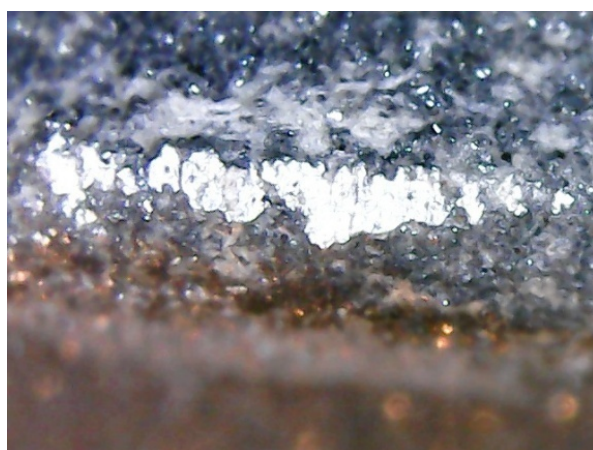
4.6 Точіння алюмінієвого сплаву АК12М2МгН алмазною полікристалічною пластиною з алмазним полікристалічним CVD-покриттям

Під час чистового безударного точіння алюмінієвого сплаву АК12М2МгН виконувалися наступні режими обробки: подача $s = 0,1$ (мм/об); глибина різання $t = 0,1$ (мм); швидкість різання $v_c = 5$ (м/с). У таблиці (4.4) наведено елементний склад алюмінієвого сплаву АК12М2МгН.

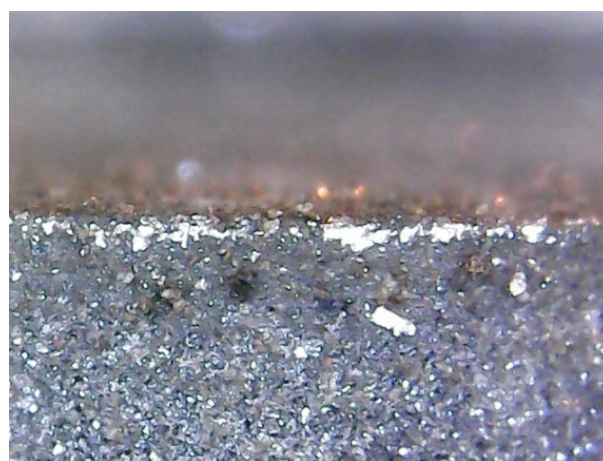
Таблиця 4.4 – Елементний склад алюмінієвого сплаву АК12М2МгН, % [121]

Fe	Si	Mn	Ni	Cr	Ti	Al	Cu	Pb	Mg	Zn	Sn
до 0,8	11 – 13	0,3 – 0,6	0,8 – 1,3	до 0,2	0,05 – 0,2	79,5 – 85,55	1,5 – 3	до 0,1	0,8 – 1,3	до 0,5	до 0,02

Нажаль, під час точіння не вдалося визначити величину зносу інструмента, як і для інструмента з наявністю покриття, так і з його відсутністю (рисунок 4.12).



a



б

Рисунок – 4.12 Задні поверхні інструмента, оснащеного різальними пластинами
без покриття (*a*) та з алмазним покриттям (*б*), після обробки алюмінієвого
сплаву, ($\times 200$)

Це пов'язано із суттєвим налипанням оброблювального матеріалу до робочого елемента та, як наслідок, підвищення температури у зоні різання. У той же час, має місце різний стан контактних ділянок інструмента.

В області робочої кромки інструменту без покриття формується виражений шар перенесеного оброблюваного матеріалу, що обумовлено різницею морфології поверхонь вихідних різальних пластин і алмазного покриття.

Різальний інструмент з покриттям дозволяє отримати меншу шорсткість обробленої поверхні виробів. Наприклад, для зразка №2 шорсткість R_a поверхні склала 1,2 і 1,9 (таблиця 4.3) з покриттям та без покриття, відповідно.

4.7 Точіння технічної кераміки на основі Al_2O_3 – МК90 алмазною полікристалічною пластиною з алмазним полікристалічним CVD-покриттям

Під час чистового безударного точіння технічної кераміки на основі Al_2O_3 виконувалися наступні режими обробки: подача $s = 0,1$ (мм/об); глибина різання $t = 0,1$ (мм); швидкість різання $v_c = 3,5$ (м/с).

Хімічний склад оброблювальної технічної кераміки на основі Al_2O_3 наведено у таблиці 4.4.

Таблиця 4.4 – Хімічний склад технічної кераміки МК90, % [122]

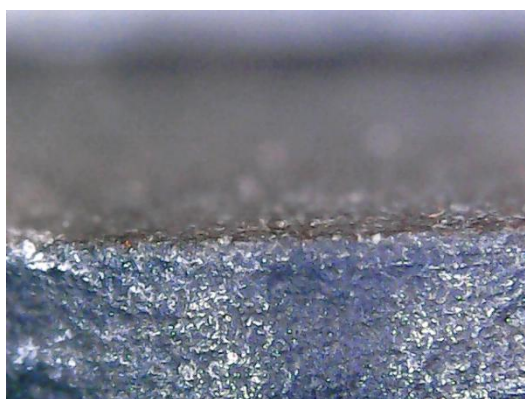
Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	Fe_2O_3	CaO, MgO, TiO_2 , Na_2O_3 , K_2O
≥ 90	3,2 – 5	2,6 – 3,5	$\leq 1,0$	$\leq 0,2 - 3$

Після чистового безударного точіння на задній поверхні інструменту спостерігалась фаска зносу значної величини (таблиця 4.5). Зображення задньої поверхні інструментів наведено на рисунку 4.13.

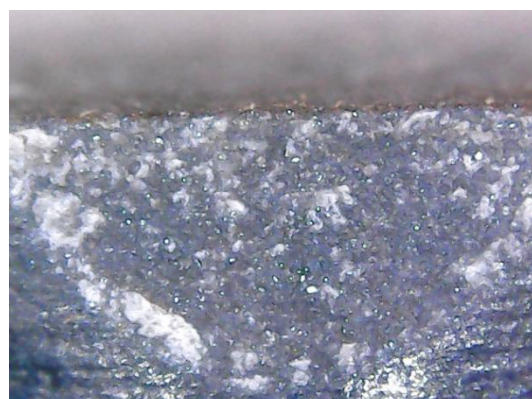
Таблиця 4.5 – Параметри осадження та результати випробувань на зносостійкість інструменту із алмазним покриттям різної морфології

№	Параметри осадження			Морфологія покриття	Ширина фаски зносу по задній поверхні Інструменту h_z , мм	
	P_{CH4} , 10^2 П а	W , Вт	T , °C		без покриття	з покриттям
2	2,7	3,3	1150	Дрібнокристалічна	0,87	0,57
3	2,2	3,0	1110	Крупнокристалічна	0,98	0,56
4	2,2	3,0	1175	Дрібнокристалічна з вторинними зародками	0,77	0,83

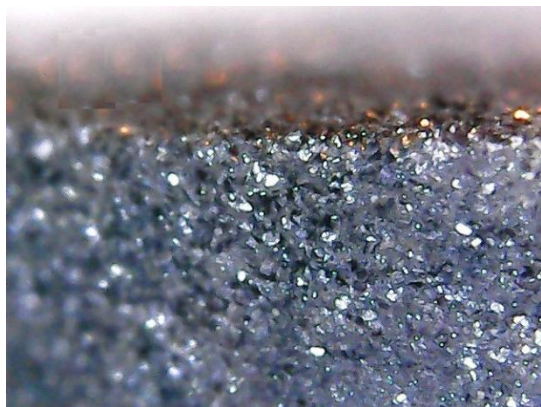
Інструменти з покриттям за межами контактної ділянки зберігають свою цілісність без тріщин або сколів, що свідчить про достатню міцність покриттів. Середні значення ширини фаски зносу по задній поверхні інструменту наведено рисунку 4.14, а графік залежності зносу пластин від залишкової пористості після точіння кераміки на рисунку 4.15.



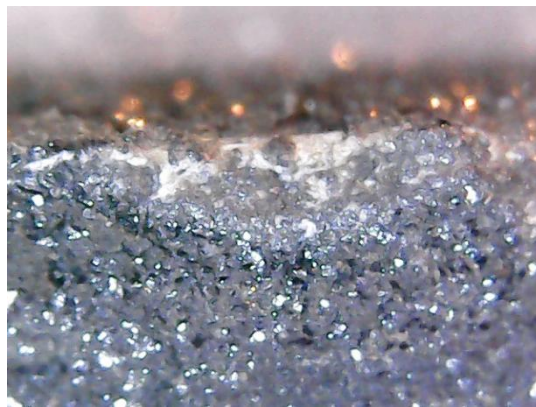
а



б



а



б

Рисунок 4.13 – Задні поверхні різального інструменту без покриття (а, б) та з алмазним покриттям (в, г) до (а, в) і після точіння кераміки (б, г), ($\times 200$)

Результати випробувань свідчать про ідентичний характер зносу всіх інструментів – знос є рівномірним та однорідним без викришування та сколів. Для різальних пластин без покриття ширина зносу фаски складає значення в діапазоні від 0,77 до 0,98 мм. Для різальних пластин із покриттям (зразок №1 та зразок №2) ширина фаски зносу становить 0,56 та 0,57 мм, відповідно.

Результати для зразків із покриттям виявилися в 1,52 – 1,75 рази нижчими, ніж для пластин без покриття, однак для інструменту №3 наявність покриття практично не вплинула на величину зносу різця.

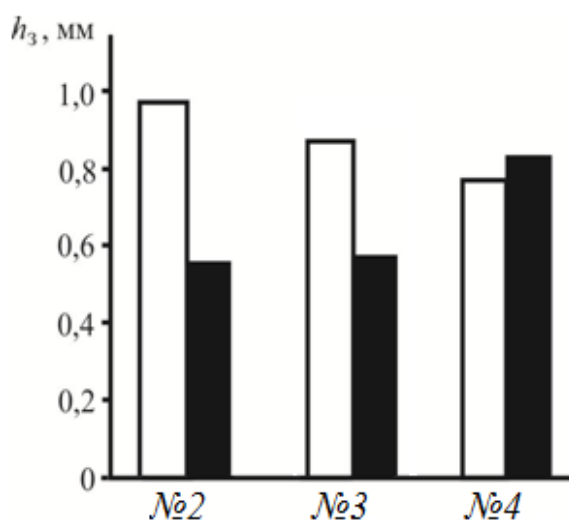


Рисунок 4.14 Діаграма середніх значень зносу інструментів після точіння кераміки ($\square$ – без покриття, $\blacksquare$ – з покриттям)

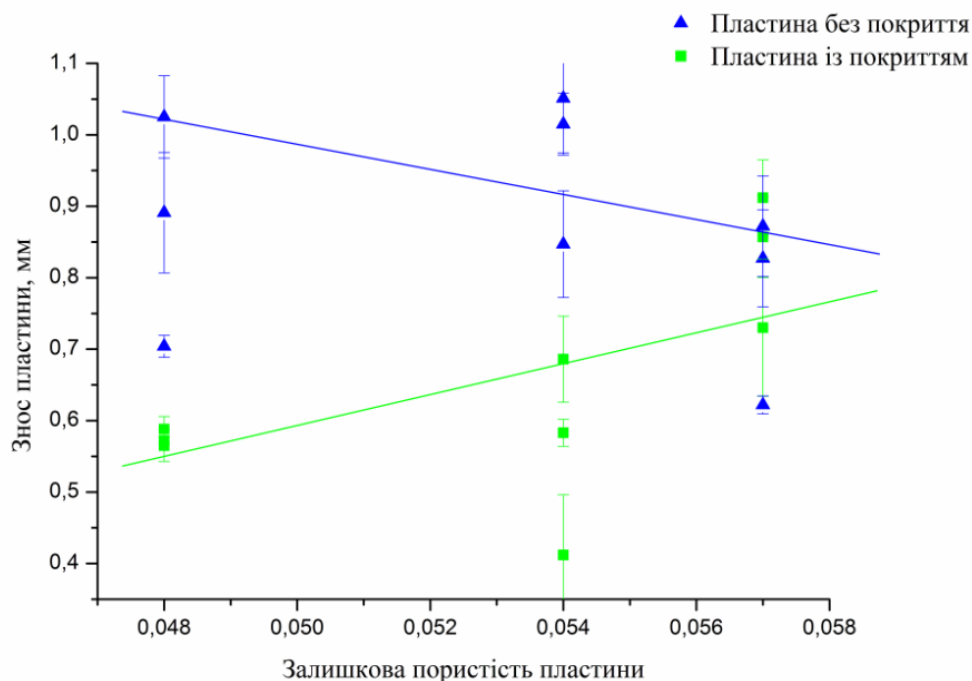


Рисунок 4.15 – Графік залежності зносу пластин від залишкової пористості після точіння кераміки

Отримані результати свідчать, що підвищення працездатності інструменту, оснащеного різальними пластинами з полікристалічного алмазу, при обробці важкооброблювальної кераміки досягається шляхом нанесення на поверхню пластин полікристалічного CVD-покриття. Ефективними є як крупно-, так і дрібнокристалічна морфології покриттів, що були отримані за температури 1110 – 1150°C.

Було встановлено, що підвищення температури до 1175°C не призводить до аналогічного покращення зносостійкості робочого елемента.

Висновки до розділу 4

1. Досліджено процеси CVD синтезу полікристалічних алмазних покриттів на поверхню різальних пластин з полікристалічного матеріалу на основі синтетичного алмазу. Покриття отримували в плазмі тліючого розряду постійного струму, який стабілізувався поперечним магнітним полем.

Осадження покриттів відбувалося з воднево-метанової суміші за парціального тиску CH_4 в інтервалі $(2,2-2,7) \cdot 10^2$ Па.

2. За температури поверхні пластин в межах $1060-1150^\circ\text{C}$ формуються покриття з чітко огранованими кристалами алмазу мікрометрових розмірів з прямокутними або трикутними гранями. В результаті подальшого збільшення температури великі алмазні кристали починають оточуватися менш впорядкованими дрібними структурами.

3. Були проведені порівняльні випробування інструментів з надтвердого матеріалу на основі полікристалічного синтетичного алмазу – як у вихідному стані, такі з нанесеними покриттями. Алмазні покриття, нанесені за температури $1110-1150^\circ\text{C}$ і товщиною 30 мкм, забезпечили покращення якості оброблених поверхонь виробів для алюмінієвого сплаву та зменшення зносу робочого елемента для важкооброблюваної кераміки на основі Al_2O_3 у 1,52–1,75 рази. Це розширює сферу застосування та підвищує його ефективність. При цьому було встановлено, що підвищення температури осадження покриттів до 1175°C призводить до формування покриття з гіршими експлуатаційними властивостями.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. В дрібнодисперсній складовій сумішей, частинки якої просіяні через сито з розміром комірки 40 мкм з продукту синтезу, незначна кількість частинок має розмір в кілька мікрон, тоді як у фракції, одержаній подрібненням порошків зернистістю 80/50 та 50/40 і просіяній через таке ж сито, такі частинки становлять переважну більшість.

2. На основі значень $\Phi_{\text{Фере}}$ – видовження та характеристик формоподібності можна стверджувати, що зерна всіх зразків сумішей близькі за формою. Найчастіше зустрічаються зерна в формі прямокутника, овалу, трикутника та ромба. В сумішах порошків, які не піддавалися дробленню, виділяються зерна в формі трапеції. Дія високого тиску за кімнатної температури, перш за все, суттєво змінює розмір зерен порошків, в яких у вихідних зразках переважають крупні зерна внаслідок їхнього подрібнення.

3. Внаслідок подрібнення під дією тиску збільшується значення $\Phi_{\text{Фере}}$ – видовження в усіх досліджених зразках та зростає кількість зерен в формі прямокутника. Ступінь ущільнення алмазного порошку, в якому подрібнення мінімальне, не перевищує 96,5 % за тиску 8 ГПа і оптимальних температурі і тривалості спікання. Збільшення середнього розміру вихідного порошку з 5 до 30 мкм викликає збільшення ступеня його подрібнення в 6 разів.

4. За температури поверхні пластин в межах 1060 – 1150°C формуються покриття з чіткоогранованими кристалами алмазу мікрометрових розмірів з прямокутними або трикутними гранями. Внаслідок подальшого підвищення температури синтезу великі алмазні кристали оточуються менш впорядкованими дрібними складовими.

5. Алмазні покриття товщиною 30 мкм, осаджені на робочі поверхні різальних пластин за температури 1110 – 1150°C забезпечують під час точіння алюмінієвого сплаву покращення якості оброблених поверхонь виробів, а важкооброблюваної кераміки на основі Al_2O_3 – зменшення зносу інструменту, оснащеного різальною пластиною з полікристалу синтетичного алмазу у 1,52 –

1,75 рази, що поширює область використання та забезпечує підвищення ефективності використання такого інструменту. Підвищення температури синтезу покриттів до 1175°C сприяє формуванню покриття з гіршими експлуатаційними властивостями.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. DataIntel. (2023). *Polycrystalline diamond tool market trends & forecast (2023–2032)*. <https://dataintel.com>
2. QYResearch. (2023). *Global polycrystalline diamond cutting tool market report 2023*. <https://www.marketresearch.com>
3. Шульженко, А. А., Гаргин, В. Г., Шишкин, В. А., & Бочечка, А. А. (1989). *Поликристаллические материалы на основе алмаза* (отв. ред. Н. В. Новиков). АН УССР, Ин-т сверхтвёрдых материалов. Наукова думка.
4. Yasuyuki, K. A. N. D. A., Tomohiro, F. U. K. A. Y. A., Junichi, S. H. I. R. A. I. S. H. I., & Tetsuo, N. A. K. A. I. (1999). Development of a tougher grade of polycrystalline diamond cutting tool. *International journal of the Japan Society for Precision Engineering*, 33(1), 6-9.
5. Bailey, M. W., & Cook, M. W. (2000). The future of ultrahard machining in the aerospace industry. *Industrial Diamond Association of America, INTERTECH 2000(USA)*, A. 1-A. 18, July 2000, 2000.
6. Tso, P. L., & Liu, Y. G. (2002). Study on PCD machining. *International Journal of machine tools and manufacture*, 42(3), 331-334.
7. Hamade, R. F., Manthri, S. P., Pusavec, F., Zacny, K. A., Taylor, L. A., Dillon Jr, O. W., ... & Jawahir, I. S. (2010). Compact core drilling in basalt rock using PCD tool inserts: Wear characteristics and cutting forces. *Journal of Materials Processing Technology*, 210(10), 1326-1339.
8. Su, H., Liu, P., Fu, Y., & Xu, J. (2012). Tool life and surface integrity in high-speed milling of titanium alloy TA 15 with PCD/PCBN tools. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 25(5), 784-790.
9. Lindvall, R., Lenrick, F., Persson, H., M'Saoubi, R., Ståhl, J. E., & Bushlya, V. (2020). Performance and wear mechanisms of PCD and pcBN cutting tools during machining titanium alloy Ti6Al4V. *Wear*, 454, 203329.

10. Ren, Z., Qu, S., Zhang, Y., Sun, F., Li, X., & Yang, C. (2019). Machining performance of PCD and PCBN tools in dry turning titanium alloy Ti-6Al-0.6 Cr-0.4 Fe-0.4 Si-0.01 B. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 102(5), 2649-2661.
11. Schrock, D. J., Kang, D., Bieler, T. R., & Kwon, P. (2014). Phase dependent tool wear in turning Ti-6Al-4V using polycrystalline diamond and carbide inserts. *Journal of manufacturing science and engineering*, 136(4), 041018.
12. Проценко, І. Ю., & Шумакова, Н. І. (2008). *Технологія одержання і застосування плівкових матеріалів: Навчальний посібник*. Сумський державний університет, Вид-во СумДУ.
13. Новиков, Н. В., Федосеев, Д. В., Шульженко, А. А., & Богатырева, Г. П. (1987). *Синтез алмазов* (под ред. Н. В. Новикова). Наукова думка.
14. Seal, M. (1963). The effect of surface orientation on the graphitization of diamond. *physica status solidi (b)*, 3(4), 658-664.
15. Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография в 6 томах. Том 2: Структура и свойства СТМ, методы исследования (под общ. ред. Н. В. Новикова; отв. ред. В. М. Перевертайло). (2004). Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ «Алкон» НАН Украины.
16. Найдич, Ю. В., & Колесниченко, Г. А. (1967). Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. *Киев: Наукова думка*, 89.
17. Cannon, P., & Conlin, E. T. (1971). Formation of diamond. IV. Behavior of the diamond-forming reaction with respect to catalyst composition. *The Journal of Physical Chemistry*, 75(14), 2158-2163.
18. Rooney, M. L. T. (1992). Growth in boron-doped synthetic diamonds. *Journal of crystal growth*, 116(1-2), 15-21.
19. Свищев, А. М. (1992). Влияние содержания меди в ростовой системе на процесс выращивания монокристаллов алмаза методом Т – градиентов. *Новые разработки в области сверхтвердых материалов и покрытий*, Киев: ИСМ АН УССР, 8 – 11.

20. Berman, R., & Simon, S. F. (1955). On the graphite-diamond equilibrium. *Zeitschrift für Elektrochemie, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 59(5), 333-338.
21. Новиков, Н. В., Кочержинский, Ю. А., Шульман, Л. А., Оситинская, Т. Д., & Малооголовец, В. Г. (1987). Физические свойства алмаза: справочник; под ред. Н. В. Новикова.
22. Bundy, F. P., Bassett, W. A., Weathers, M. S., Hemley, R. J., Mao, H. U., & Goncharov, A. F. (1996). The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994. *Carbon*, 34(2), 141-153.
23. Bundy, F. P., Bovenkerk, H. P., Strong, H. M., & Wentorf Jr, R. H. (1961). Diamond-graphite equilibrium line from growth and graphitization of diamond. *The Journal of Chemical Physics*, 35(2), 383-391.
24. Шульженко, А. А., Игнатъева, И. Ю., Осипов, А. С., и др. (2000). Диаграмма состояния системы Zn–C при давлении 7,7 ГПа. *Сверхтвердые материалы*, (4), 10–13.
25. Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография в 6 томах. Том 1: Синтез алмаза и подобных материалов (под общ. ред. Н. В. Новикова; отв. ред. А. А. Шульженко). (2003). Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ «Алкон» НАН Украины.
26. Туркевич, В. З. (2000). Термодинамический расчет диаграммы состояния системы Zn–C при давлениях до 8 ГПа. *Сверхтвердые материалы*, (4), 14–18.
27. Шульженко, А. А., Игнатъева, И. Ю., & Осипов, А. С. (2000). Особенности синтеза алмазов в ростовых системах, содержащих цинк и магний. *Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов* (с. 12–19). Ин-т сверхтвердых материалов НАН Украины.
28. Олійник, Н. О., Ільницька, Г. Д., Боримський, О. І., Сороченко, В. Г., Шатохін, В. В., Петасюк, Г. А., Сизоненко, О. М., Базалій, Г. А., Тімошенко, В. В., & Пюра, Г. Г. (2016). Переробка тонковкрапленого продукту синтезу алмазу з ультразвуковою дезінтеграцією. В *Породоразрушающий и*

металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения (Вип. 19, с. 276–283).

29. Пуятин, А. А., Никольская, А. В., & Калашников, Я. Н. (1982). Химические методы извлечения алмазов из продуктов синтеза. *Сверхтвердые материалы*, (2), 34-44.
30. Исаев, Р. Н. (1989). Способы извлечения алмазов из различных материалов и методы их очистки. *Сверхтвердые материалы*, (2), 30-34.
31. Кучель, Т. У., & Иванова, М. Л. (1982). Извлечение алмазов из продукта синтеза (обзор патентов). *Алмазы и сверхтвердые материалы*, (8), 12–13.
32. Никитин, Ю. И., Уман, С. М., Коберниченко, Л. В., & Мартынова, Л. М. (1992). Порошки и пасты из синтетических алмазов. *Киев: Наук. думка*, 284.
33. Бочечка, О. О., Романко, Л. О., Куш, В. І., Ткач, В. М., Чернієнко, О. І., & Гаврилова, В. С. (2020). Дослідження електрофізичних властивостей порошків алмазу. *Інструментальне матеріалознавство*, 23(1), 217-227.
34. Свирид, К. А., Петасюк, Г. А., Романко, Л. О., Гаврилова, В. С., Чернієнко, О. І., & Бочечка, О. О. (2010). Властивості алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C. Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: сб. науч. тр. (с. 86 – 91). Киев: Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, Логос.
35. Малоголовец, В. Г. (1983). Примесный непарамагнитный Д-центр в кристаллах синтетического алмаза. *Влияние высокого давления на структуру и свойства материалов* (с. 26 – 29). ИСМ АН УССР.
36. Бочечка, О. О. (2019). Фізико-хімічні основи спікання алмазних порошків під дією високого тиску та високої температури. *К.: Наукова думка*.
37. Бакуль, В. Н., Шульженко, А. А., & Гетьман, А. Ф. (1975). *Способ синтеза алмаза* (Патент № 1377104, Англия). Заявлено 08.08.1972; Опубликовано 29.09.1975.
38. Устинцев, В. М., & Крук, В. Б. (1976). Свойства алмазов, легированных бором. *Синтетические алмазы*, (2), 21 – 25.

39. Лаптев, В. А., Новожилов, А. И., & Самойлович, М. И. (1977). Влияние состава шихты на содержание парамагнитного азота в алмазах марки САМ. *Синтетические алмазы*, (4), 16 – 18.
40. Кацай, М. Я., & Сакович, Ю. Н. (1997). Влияние условий роста на вхождение бора в кристаллы при спонтанном алмазообразовании. *Сверхтвердые материалы*, (4), 6 – 15.
41. Мазур, М. П., Внуков, Ю. М., Доброскок, В. Л., Залого, В. О., Новосьолов, Ю. К., & Якубов, Ф. Я. (2011). *Основи теорії різання матеріалів* (2-ге вид., перероб. і доп.). Новий світ-2000.
42. Коломийцев, А. И., Смирнов, В. Е., & Овчинников, А. А. (1980). Изменение зернового состава алмазных порошков под действием высокого давления. *Алмазы и сверхтвердые материалы*, (7), 4 – 5.
43. Бочечка, А. А. (1990). Изучение факторов, определяющих кинетику миграции жидкой фазы при спекании алмазных порошков методом пропитки. *Поликристаллические материалы на основе синтетического алмаза и кубического нитрида бора*. – К.: Изд-во ИСМ АН УССР, 15-24.
44. Андреев, О. Н., & Бочечка, А. А. (1985). Влияние пористости спрессованного алмазного микропорошка на спекание поликристаллов методом пропитки. *Влияние высоких давлений на структуру и свойства сверхтвердых материалов* (с. 45–52). ИСМ АН УССР.
45. Ковальченко, М. С. (1980). Теоретические основы горячей обработки пористых материалов давлением. Киев: Наукова думка.
46. Шведков, Е. Л., Денисенко, Э. Т., & Ковенский, И. И. (1982). Словарь-справочник по порошковой металлургии. Киев: Наукова думка.
47. Hall, H. T. (1970). Sintered diamond: a synthetic carbonado. *Science*, 169(3948), 868-869.
48. Шульженко, А. А., Бочечка, А. А., Романко, Л. А., Кацай, А. М., & Гаргин, В. Г. (2000). Особенности спекания нанометричных алмазных порошков, термообработанных в вакууме. *Сверхтв. материалы*, 6, 50-56.
49. Field, J. E. (Ред.). (1979). *Properties of diamond*. Akad. Press.

50. Никитин, Ю.И., Куцовская, А.М., Волошин, М. Н., & Рогозинская, Л.В. (1972). Термостойкость микропорошков из синтетических алмазов. *Синтетические алмазы*, (2), 28 – 31.
51. Пугач, Е. А., Андреев, В. Д., Огородник, В. В., та ін. (1980). Высокотемпературное окисление алмазов АВ. *Сверхтвердые материалы*, (5), 23–26.
52. Данилова, Л. М., Лапковський, С. В., & Приходько, В. П. (2023). *Різальний інструмент* [Електронний ресурс] : навч. посіб. для студ. спеціальності 131 «Прикладна механіка», спеціалізації «Технологія машинобудування». КПІ ім. Ігоря Сікорського.
53. International Organization for Standardization. (2017). *ISO 1832:2017 - Indexable inserts for cutting tools — Designation*.
<https://cdn.standards.iteh.ai/samples/69202/2c2fc914eec64de0a093ca7175749223/ISO-1832-2017.pdf>
54. Soares, R. B., De Jesus, A. M. P., Neto, R. J. L., Chirita, B., Rosa, P. A. R., & Reis, A. (2017). Comparison between cemented carbide and PCD tools on machinability of a high silicon aluminum alloy. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 26(9), 4638-4657.
55. Santos Jr, M. C., Machado, A. R., Sales, W. F., Barrozo, M. A., & Ezugwu, E. O. (2016). Machining of aluminum alloys: a review. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 86(9), 3067-3080.
56. Василенко, А. С., & Мельник, О. О. (2024). Особливості оброблення алюмінієвих сплавів. У *Матеріали XV Міжнародної науково-технічної конференції молодих вчених та студентів «Інновації молоді в машинобудуванні»*. КПІ ім. Ігоря Сікорського.
<https://imm-mmi.kpi.ua/imm2024/paper/viewFile/30683/17690>
57. Добрянський, С. С., Малафєєв, Ю. М., & Пуховський, Є. С. (2014). *Проектування і виробництво заготовок*. К.: НТУУ «КПІ»

58. Xiao, X., Lev, L. C., & Lukitsch, M. J. (2009). Material transfer during machining of aluminum alloys with polycrystalline diamond cutting tools. *Journal of Materials Processing Technology*, 209(17), 5760-5765.
59. Kang, J., Zhang, J., Wang, K., Zhang, D., Bai, T., Zhang, H., & Song, W. (2023). Analysis of wear mechanism and sawing performance of carbide and PCD circular saw blades in machining hard aluminum alloy. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 116, 106362.
60. Bai, Q., Li, K., Liang, Y., & Cheng, K. (2015). Wear and breakage behaviors of PCD small-diameter end-mill: a case study on machining 2A12 aluminum alloy. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 77(5), 839-846.
61. Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография в 6 томах. Том 5: Обработка материалов лезвийным инструментом (под общ. ред. С. А. Клименко). (2006). Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ «Алкон» НАН Украины.
62. Ferraris, E., Mestrom, T., Bian, R., Reynaerts, D., & Lauwers, B. (2012). Machinability investigation on high speed hard turning of ZrO_2 with PCD tools. *Procedia Cirp*, 1, 500-505.
63. Петраков, Ю. В., Сохань, С. В., Фролов, В. К., & Кореньков, В. М. (2020). *Технології виготовлення деталей складної форми. Частина 1* [Електронний ресурс]: навч. посіб. для студ. спеціальності 131 «Прикладна механіка» освітньо-професійної програми «Технології машинобудування» та освітньо-наукової програми «Технології машинобудування». КПІ ім. Ігоря Сікорського.
64. Everitt, P., & Doggett, I. (2009, December). Advanced Ceramics in demands. *Ceramic Industry Report*, 13, 13–16.
65. Xu, J., Li, L., Chen, M., & Paulo Davim, J. (2022). An experimental investigation on milling features of fully-sintered zirconia ceramics using PCD tools. *Materials and Manufacturing Processes*, 37(3), 318-326.

66. Yan, J., Zhang, Z., & Kuriyagawa, T. (2009). Mechanism for material removal in diamond turning of reaction-bonded silicon carbide. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 49(5), 366-374.
67. Bian, R., Ferraris, E., Qian, J., Li, L., He, N., & Reynaerts, D. (2011, November). Surface Quality in Meso Scale Milling of ZrO₂ Ceramics with Diamond Coated End Mills. In *7th International Conference on Multi-Material Micro Manufacture* (Vol. 7, pp. 117-120). RESEARCH PUBLISHING SERVICES.
68. Xu, J., Li, L., Jiang, C., & Pan, S. (2023). Study on milling performances of 3Y-TZP ceramics using PCD and PCBN tools. *Materials and Manufacturing Processes*, 38(12), 1495-1513.
69. Balmer, R. S., Brandon, J. R., Clewes, S. L., Dhillon, H. K., Dodson, J. M., Friel, I., ... & Woollard, S. M. (2009). Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(36), 364221.
70. Martineau, P. M., Lawson, S. C., Taylor, A. J., Quinn, S. J., Evans, D. J., & Crowder, M. J. (2004). Identification of synthetic diamond grown using chemical vapor deposition (CVD). *Gems & Gemology*, 40(1), 2-25.
71. Koshevoy, K. I., Volkov, Y. Y., Strel'nitskij, V. E., & Reshetnyak, E. N. (2021). Structure of polycrystalline diamond coatings deposited by CVD method in the plasma of glow discharge with the use of pulse power supply. *Вопросы атомной науки и техники*.
72. Nasieka, I. M., Strelnitskij, V. E., Opalev, O. A., Gritsina, V. I., Koshevyi, K. I., Horobei, O. Y., ... & Boyko, M. I. (2024). Difference in the structure and morphology of CVD diamond films grown on negatively charged and grounded substrate holders: Optical study. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 27(1), 079-089.
73. Butler, J. E., & Sumant, A. V. (2008). The CVD of nanodiamond materials. *Chemical Vapor Deposition*, 14(7-8), 145-160.
74. Silva, F., Achard, J., Bonnin, X., Michau, A., Tallaire, A., Brinza, O., & Gicquel, A. (2006). 3D crystal growth model for understanding the role of plasma

pre-treatment on CVD diamond crystal shape. *physica status solidi (a)*, 203(12), 3049-3055.

75. Sawada, H., & Ichinose, H. (2005). Atomic structure of fivefold twin center in diamond film. *Diamond and related materials*, 14(1), 109-112.

76. Ando, Y., Tobe, S., Saito, T., Sakurai, J. I., Tahara, H., & Yoshikawa, T. (2004). Enlargement of the diamond deposition area in combustion flame method by traversing substrate. *Thin Solid Films*, 457(1), 217-223.

77. Schwander, M., & Partes, K. (2011). A review of diamond synthesis by CVD processes. *Diamond and related materials*, 20(9), 1287-1301.

78. Cen, H. A. O., Fu-ming, D. E. N. G., Zhenhai, G., Xiang, B., & Shuang, W. (2023). Study of preparation and cutting performance of a chemical vapor deposition diamond coated cutting tool. *Thin Solid Films*, 771, 139801.

79. Tang, C., et al. (2013). Enhancement of adhesion strength of CVD diamond coating on WC-Co substrate. *Journal of Materials Engineering and Performance*.

80. Wang, G., et al. (2023). *Study of preparation and cutting performance of a CVD diamond coated cutting tool* [Preprint]. ResearchGate.

81. List, E., Frenzel, J., & Vollstaedt, H. (2006). A new system for single particle strength testing of grinding powders. *IDR. Industrial diamond review*, (1).

82. Safonova, M. N., Petasyuk, G. A., Syromyatnikova, A. S., & Fedotov, A. A. (2011). The study of grain size distribution and morphometric characteristics of synthetic and natural diamond grinding powders. *Journal of Superhard Materials*, 33(4), 274-282.

83. Петасюк, Г. А. (2015). *Наукові основи комплексного оцінювання якості порошків синтетичного алмазу та КНБ для створення абразивного інструменту* [Автореферат дисертації на здобуття наукового ступеня доктора наук]. ІВЦ АЛКОН.

84. Петасюк, Г. А., Бочечка, О. О., Лавріненко, В. І., Чернієнко, О. І., Ільницька, Г. Д., Білоченко, В. П., & Смирнова, А. В. (2017). Дослідження впливу елементного складу систем кристалізації на технологічні властивості, морфометричні характеристики, форму проекції зерен та однорідність

шліфпорошків синтетичного алмазу. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения*, (20), 182–190.

85. Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України. (н.д.). *Головна сторінка*. Отримано з <http://www.ism.kiev.ua/index.php?i=17>

86. Stokes, D. (2008). *Principles and practice of variable pressure/environmental scanning electron microscopy (VP-ESEM)*. John Wiley & Sons.

87. Burany, S. (2003). *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. j. goldstein, d. newbury, d. joy, c. lyman, p. echlin, e. lifshin, l. sawyer, and j. michael. kluwer academic, plenum publishers, new york; 2003, 688 pages (hardback, \$75.00) isbn 0-306-47292-9. *Microscopy and Microanalysis*, 9(5), 484.

88. Герасимович, А. В. (1975). Влияние толщины заусенца на характеристики сжатия и прочность камер высокого давления. *Синтетические алмазы*, (1), 10-14.

89. Левитас, В. И., & Душинская, Г. В. (1982). Исследование напряженного состояния деформируемого уплотнения АВД типа «тороид». *Сверхтвердые материалы*, (5), 7–11.

90. Риттель, Ю. Г., Шульженко, А. А., Чипенко, Г. В., & Гетьман, А. Ф. (1977). Особенности создания высокого давления в камере типа «тороид». У *Влияние высокого давления на вещество* (с. 109–112). ИПМ АН УССР.

91. Бакуль, В. Н., Герасимович, А. В., & Ивахненко, С. А. (1976). Зависимость напряжений сдвига литографского камня и пирофиллита. *Синтетические алмазы*, (2), 25–30.

92. Кивилис, С. С. (1980). *Плотномеры*. Энергия.

93. Адам, Н. К. (1947). *Физика и химия поверхностей*. Госхимиздат.

94. Адамсон, А. (1979). *Физическая химия поверхностей*. Мир.

95. Товбин, М. В. (1975). *Физическая химия*. Вища школа.

96. Никольский, Б. П. (Ред.). (1987). *Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство*. Химия.

97. Островская, Л. Ю., Перевертайло, В. М., Логинова, О. Б., Ральченко, В. Г., & Дементьев, А. П. (2001). Смачивание алмазных пленок: влияние гидрогенизации и окисления поверхности. *Сверхтвердые материалы*, (1), 64–76.
98. Stuart, B. H. (2004). *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. John Wiley & Sons.
99. Katon, J. E., Sommer, A. J., & Lang, P. L. (1989). Applied Spectroscopy Reviews. *Applied Spectroscopy Reviews*, 25, 173–211.
100. Григорович, В. К. (1976). *Твердость и микротвердость металлов*. Наука.
101. Манохін, А. С., Клименко, С. А., Береснєв, В. М., Клименко, С. Ан., Копейкіна, М. Ю., Столбовой, В. О., & Литовченко, С. В. (2023). *Різальні інструменти з композитів на основі кубічного нітриду бору з покриттям*. Наукова думка.
102. Gritsyna, V. I., Dudnik, S. F., Opalev, O. A., & Strel'nitskij, V. E. (2018). Using DC glow discharge for diamond coatings synthesis. *Problems of Atomic Science and Technology*, (1), 93–95.
103. Gritsyna, V. I., Dudnik, S. F., Opalev, O. A., et al. (2018). Peculiarities of diamond film synthesis by the glow discharge. *Problems of Atomic Science and Technology*, (1), 96–100.
104. Opalev, O. A., Pashnev, V. K., Kovalchuk, I. K., et al. (2000). Synthesis of diamond coatings in a glow discharge stabilized by a magnetic field. *Problems of Atomic Science and Technology*, (4), 158–164.
105. Pashnev, V. K., Opalev, O. A., Grytsyna, V. I., et al. (2003). Deposition of diamond coatings using a glow discharge stabilized by a magnetic field. *Physical Surface Engineering*, 1(1), 49–55.
106. Pashnev, V. K., Strel'nitskij, V. E., Opalev, O. A., et al. (2004). Influence of a transverse magnetic field on the characteristics of a DC gas discharge. *Plasma Physics Reports*, 30(9), 15–20.
107. Бочечка, А. А. (1999). Формирование поликристаллов из алмазных микропорошков в условиях высоких давлений и температур. *Сверхтвердые материалы*, (6), 18–25.

108. Mackenzie, J. K., & Shuttleworth, R. (1949). A phenomenological theory of sintering. *Proceedings of the Physical Society. Section B*, 62(12), 833.
109. Бочечка, А. А. (2009). Анализ движущих сил процесса спекания алмазных порошков микро- и нанодиапазонов при высоком давлении. *Сверхтвердые материалы*, (5), 12–21.
110. Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля. (2024). *Формування структури полікристалів та композитів спіканням за високих тисків алмазних порошків, синтезованих в системах на основі магнію* (Звіт про науково-дослідну роботу за темою III-10-22). ІНМ ім. Бакуля.
111. Britun, V. F., Oleynik, G. S., & Semenenko, N. P. (1992). Deformation processes during high-pressure sintering of the diamond powders produced by catalytic synthesis. *Journal of materials science*, 27(16), 4472-4476.
112. Бочечка, А. А., & Гаргин, В. Г. (1998). Оценка изменения величины давления при спекании алмазно-твердосплавных пластин в аппарате высокого давления типа «тороид». *Сверхтвердые материалы*, (3), 31–39.
113. Бочечка, А. А., Романко, Л. А., Гаврилова, В. С., Коновал, С. М., & Назарчук, С. Н. (2007). Особенности спекания алмазных порошков различной дисперсности в условиях высокого давления. *Сверхтвердые материалы*, (1), 24–31.
114. Haubner, R., & Kalss, W. (2010). Diamond deposition on hardmetal substrates—Comparison of substrate pre-treatments and industrial applications. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 28(4), 475-483.
115. Mallik, A. K., Bysakh, S., Sreemany, M., Roy, S., Ghosh, J., Roy, S., ... & Datta, S. (2014). Property mapping of polycrystalline diamond coatings over large area. *Journal of Advanced Ceramics*, 3(1), 56-70.
116. Vyrovets, I. I., Gritsyna, V. I., Dudnik, S. F., et al. (2008). X-ray diffraction study of the structure and stress state of diamond coatings obtained in a glow discharge. *Problems of Atomic Science and Technology*, (1), 142–146.

117. Vyrovets, I. I., Gritsyna, V. I., Opalev, O. A., et al. (2007). Using micro- and nanodispersive diamond for deposition of polycrystalline diamond films in glow discharge. *Physical Surface Engineering*, 5(1-2), 87–93.
118. Balmer, R. S., Brandon, J. R., Clewes, S. L., Dhillon, H. K., Dodson, J. M., Friel, I., & Woollard, S. M. (2009). Chemical vapour deposition synthetic diamond: materials, technology and applications. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21(36), 364221.
119. Suzuki, K., Sawabe, A., Yasuda, H., & Inuzuka, T. (1987). Growth of diamond thin films by dc plasma chemical vapor deposition. *Applied physics letters*, 50(12), 728-729.
120. Hartmann, P., Haubner, R., & Lux, B. (1996). Deposition of thick diamond films by pulsed dc glow discharge CVD. *Diamond and related materials*, 5(6-8), 850-856.
121. ДСТУ EN 1676:2022. (2022). *Алюміній та алюмінієві сплави. Зливки легованого алюмінію для переплавлення. Технічні умови* (EN 1676:2020, IDT).
122. ДСТУ ISO 834-1:2023. (2023). *Випробування на вогнестійкість. Елементи будівельних конструкцій. Частина 1. Загальні вимоги* (ISO 834-1:1999/Amd 1:2012, IDT).