

41. Sumiya, H., & Hirano, K. (2016) Innovative Ultra-hard Materials: Binderless Nanopolycrystalline Diamond and Nano-polycrystalline Cubic Boron Nitride. *SEI Techn. Rev.*, 82, 21–26. Retrieved from [https://sumitomoelectric.com/sites/default/files/2020-12/download\\_documents/82-04.pdf](https://sumitomoelectric.com/sites/default/files/2020-12/download_documents/82-04.pdf).
42. Ueda A., Watanobe N., Ishida, Y., et al. (2021) SUMIBORON BINDERLESS Tools for Finishing Difficult-to-Cut Materials. *Sumitomo Electric Techn. Rev.*, 92, 20–26. Retrieved from [https://sumitomoelectric.com/sites/default/files/2021-04/download\\_documents/E92-04.pdf](https://sumitomoelectric.com/sites/default/files/2021-04/download_documents/E92-04.pdf).

УДК 621.921.34-492.2:666.233:539.89

DOI: 10.33839/2708-731X-24-1-237-249

**О. О. Бочечка, Г.А. Петасюк**, доктори технічних наук; **О. І. Чернієнко**, канд. техн. наук;  
**О. В. Куш**, аспірантка; **В. С. Гаврилова, І. О. Гнатенко**, кандидати техн. наук;  
**В. В. Гаращенко**, канд. фіз.-мат. наук

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська, 2,  
04074 м. Київ, Україна, e-mail: bochchka@ism.kiev.ua*

## **ВПЛИВ СКЛАДУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ АЛМАЗНИХ ПОРОШКІВ, СИНТЕЗОВАНИХ В СИСТЕМІ Mg–Zn–C, НА ФОРМУВАННЯ З НИХ ПОЛІКРИСТАЛІВ ПІД ЧАС СПІКАННЯ ЗА ВИСОКОГО ТИСКУ**

*В сталюму апараті високого тиску одержано сплав MgZn, в системі Mg–Zn–C синтезовано алмазні порошки за тиску 8 ГПа та температури 1700 °С, проведено хімічне очищення продукту синтезу та здійснено класифікацію одержаного алмазного порошку за зернистостями. Досліджено морфометричні властивості одержаних порошків, вплив співвідношення крупної і дрібної фракцій алмазного порошку та параметрів спікання на структуру та фізико-механічні властивості спечених алмазних полікристалів. Показано, що спікання суміші синтезованих алмазних порошків – зернистістю 100/80 (40 %) та дрібнодисперсного з розміром алмазних частинок менше 40 мкм – за температури 1800 °С та тиску 8 ГПа дозволяє зменшити в 2,46 рази залишкову пористість в порівнянні зі спіканням за такого ж тиску алмазних порошків, синтезованих в системах на основі металів групи заліза. Твердість одержаного полікристалу, визначена за навантаження на індентор Кнупа 9,8 Н, становить 50,7 ГПа, що складає 67 % від твердості монокристала природного алмазу типу Ia (грань (100)).*

**Ключові слова:** алмазний порошок, морфометричні характеристики, високий тиск, спікання, алмазний полікристал, твердість

### **Вступ**

Для синтезу алмазних порошків, які служать вихідною сировиною для одержання полікристалічних матеріалів, широко використовують сплави-розчинники карбону на основі металів групи заліза – Ni, Co, Fe, Mn. Це суттєво знижує температуру перекристалізації графіту в алмаз за високого тиску, що здешевлює собівартість виготовлення алмазних порошків. Досить поширеним є також застосування вказаних металів, зокрема кобальту, як активуючих добавок для спікання алмазних порошків під дією високого тиску. Проте їхня наявність в алмазних полікристалах та композитах як у вигляді домішок, що залишилися в алмазних кристалах, так і у вигляді активуючих добавок призводить до деградації алмазних полікристалічних матеріалів під час нагрівання за нормального тиску до температур понад 700 °С внаслідок різниці між коефіцієнтами теплового розширення та активної дифузійної взаємодії алмазу з вказаними металами чи їх сплавами.

Використання нетрадиційних розчинників вуглецю дозволяє підвищити ефективність синтезу та покращити властивості алмазу [1]. В 1975 р. співробітниками ІНМ НАН України було розроблено спосіб синтезу алмазу з використанням сплаву MgZn як розчинника [2].

Традиційно збільшення вмісту домішок призводить до того, що після нагрівання кристала алмазу зменшується його міцність. Втрату міцності пов'язують з дією двох чинників – невідповідності терморозширення алмазу і матеріалу включень при нагріванні та хімічною взаємодією між ними [3]. Для алмазних порошків, одержаних в системі Mg–Zn–B–C, термостабільність залежить лише від рівня внутрішніх напружень, які виникають внаслідок різниці коефіцієнтів терморозширення і об'ємного стиснення алмазу та матеріалу включень, оскільки не відбувається хімічної взаємодії компонент даної системи з вуглецем без тиску. Як було показано в роботі [4], термостабільність алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C, зростає на всьому діапазоні концентрацій бору.

В даній роботі описано оптичні та морфометричні властивості порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–C, вплив співвідношення крупної і дрібної фракцій алмазного порошку та параметрів спікання на структуру та фізико-механічні властивості спечених алмазних полікристалів.

### Методика експерименту

Сплав Mg–Zn готували в апараті високого тиску (АВТ) типу «ковадло з заглибленнями» шляхом дії температури 1250 °С за тиску 3 ГПа на суміш порошків компонентів даної системи.

За тиску 8 ГПа та температури 1700 °С в АВТ типу «тороїд» в системі Mg–Zn–C було здійснено перекристалізацію графіту в алмаз – синтезовано алмазний порошок. Після синтезу проведено хімічне очищення продукту синтезу та здійснено за допомогою вібростат класифікацію одержаного алмазного порошку за зернистостями.

Дослідження поглинання в інфрачервоній області алмазним порошком проводили на ІЧ-Фур'є спектрометрі Nicolet 7600.

Діагностику морфометричних характеристик алмазних порошків здійснювали, досліджуючи проекції зерен порошку на приладі DiaInspect, OSM. Однорідність і стабільність значень DiaInspect-характеристик порошку оцінювали за методиками [5–7]. Крім того, на основі отриманих в результаті діагностики даних проводили обрахунки зовнішньої питомої поверхні порошків з використанням розробленого в Інституті надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України екстраполяційно-геометричного методу [6]. 3D-форму проекцій зерен визначали системно аналоговим методом [8, 9]. Диференціальний показник формоподібності визначається шляхом встановлення відносної долі зерен з такою формою проекції у проаналізованій пробі [10].

Спікання порошків було проведено в апараті високого тиску типу «тороїд» з діаметром центрального заглиблення 20 мм. Силу струму нагрівання і напругу, що подається на нагрівач, фіксували за допомогою системи оцифрування сигналу і записували на персональному комп'ютері. Температуру оцінювали за визначеним експериментально співвідношенням між споживаною електричною потужністю і ерс термопари Pt6%Rh–Pt30%Rh. Тиск було визначено за кімнатної температури за відомим фазовим перетворенням в Ві. У центральну частину комірки високого тиску поміщали алмазний порошок, потім створювали тиск 8,0 ГПа, нагрівали до необхідної температури, витримували задану тривалість спікання, охолоджували до кімнатної температури і знімали тиск [11].

Після спікання отримані зразки були очищені від графіту і методом гідростатичного зважування у воді визначена їхня густина [12]. Довірчий інтервал визначення густини за надійності 95% становив 0,01 г/см<sup>3</sup>, температуру витримували з точністю ± 50 °С.

Пористість  $\theta$  обчислювали за формулою  $\theta = 1 - (\rho/\rho_m)$ , де  $\rho$  – густина зразків спечених полікристалів,  $\rho_m$  – густина монокристала алмазу.

Структуру синтезованого порошку та структуру одержаних полікристалів вивчали на оптичному мікроскопі «ХУМ 102».

Твердість зразків полікристалів визначали методом індентування за навантаження на індентор Кнупа 9,8 Н.

### Результати дослідження та їх обговорення

Кристалізацію алмазу проводили шляхом дії високого тиску та високої температури на суміш подрібненого сплаву з порошком графіту. Як показано в [13], за тиску 8 ГПа зі зростанням температури починає відбуватись взаємодія магнію з вуглецем, в результаті якої утворюється стабільний в умовах високого тиску карбід магнію. Фазовий аналіз продукту кристалізації показав, що після охолодження кристалізуються фаза  $MgZn_2$  та вільний цинк Zn, на відміну від сполуки  $Mg_{51}Zn_{20}$ , збагаченої магнієм, яка була присутня в вихідному сплаві. Це вказує на те, що не весь магній вступає у взаємодію – певна його частина залишається в розчині, при цьому його концентрація в розплаві Mg-Zn зменшується. Процес утворення карбіду магнію може продовжуватись до певної концентрації магнію в сплаві, за якої утворення карбіду магнію термодинамічно не вигідне. Таким чином, присутність цинку обмежує кількість магнію, яка приймає участь у взаємодії з вуглецем. Відповідно, за

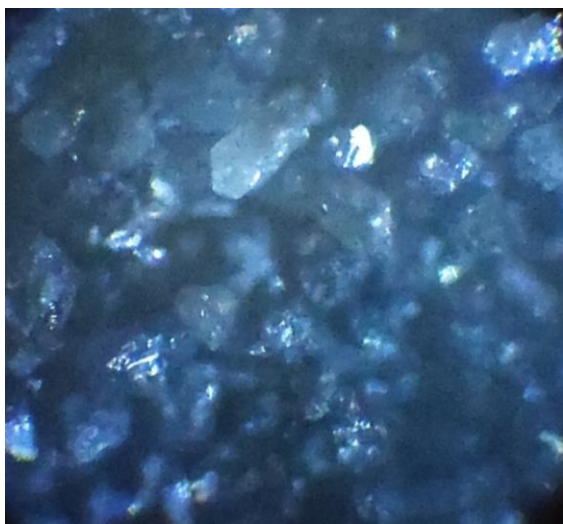


Рис. 1. Загальний вигляд алмазного порошку, синтезованого в системі Mg-Zn-C (зернистість 100/80)

температури розпаду карбіду магнію (перитектичне перетворення) зменшується кількість вуглецю, який виділяється в розчин після розпаду даного карбіду. Алмаз кристалізується через розпад карбіду магнію за перитектичним перетворенням  $MgC \rightarrow C_{алмаз} + \text{рідина}$  за температури 1800 °С [14]. Швидкість кристалізації алмазу залежить від пересичення розчину, відповідно, від кількості виділеного вуглецю. Отже, вона зменшується при зменшенні концентрації виділеного вуглецю в розплаві внаслідок наявності цинку.

На рис. 1 та в табл. 1 наведено результати синтезу алмазного порошку в системі Mg-Zn-C.

Як видно з рис. 1, синтезовані кристали алмазу, фотозйомка яких проводилася за денного освітлення, мають голубувате

забарвлення. Це свідчить, по-перше, про відсутність входження атомів азоту в ґратку алмазу як атомів заміщення і, по-друге, про те, що як атоми заміщення в ґратці присутні атоми бору, який наявний в ростовій системі як природня домішка в графіті.

Таблиця 1. Розподіл по зернистостях алмазного порошку, синтезованого в системі Mg-Zn-C

Зернистість	Маса, г	Маса, %
> 125 мкм	0,489	3,9
125/100	1,397	11,0
100/80	3,151	24,9
80/50	5,649	44,7
50/40	0,696	5,5
< 40 мкм	1,264	10,0
Разом	12,646	100

Входження атомів бору в ґратку алмазу також впливає на поглинання алмазом електромагнітного випромінювання в інфрачервоному діапазоні. Дослідження поглинання електромагнітного випромінювання в інфрачервоній області синтезованим алмазним порошком показали, що спектрі наявні піки  $2820 \text{ см}^{-1}$ , які відповідають центрам поглинання, утвореним внаслідок заміщення в ґратці алмазу атомів вуглецю атомами бору (рис. 2). Таким чином, синтезовано порошок алмазу типу Пв.

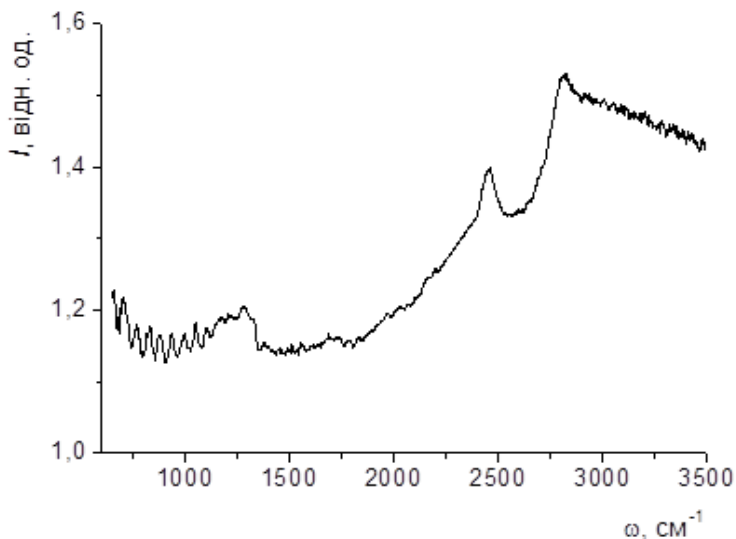


Рис. 2. Спектр поглинання інфрачервоного випромінювання порошком алмазу зернистості 125/100, синтезованим в системі Mg–Zn–C

Кількісна характеристика інтенсивності кристалізації алмазу – це коефіцієнт перетворення графіту в алмаз, який в даному випадку складає 64 %. Основними факторами, які визначають вказану величину, є термобаричні параметри і склад компонентів кристалізації. Так, для системи кристалізації алмазу Mg–Zn–B–C коефіцієнт перетворення змінюється зі зміною вмісту бору в шихті [13]. Його максимальне значення

становить 56% за концентрації бору 10 % (ат.) в шихті, а максимальна кількість алмазного порошку відповідає зернистості 125/100, тоді як в досліджуваному випадку майже половина синтезованого порошку відповідає зернистості 80/50.

На рис. 3 показано зображення частинок алмазу крупних зернистостей та розміром < 40 мкм за однакового збільшення оптичного мікроскопа.

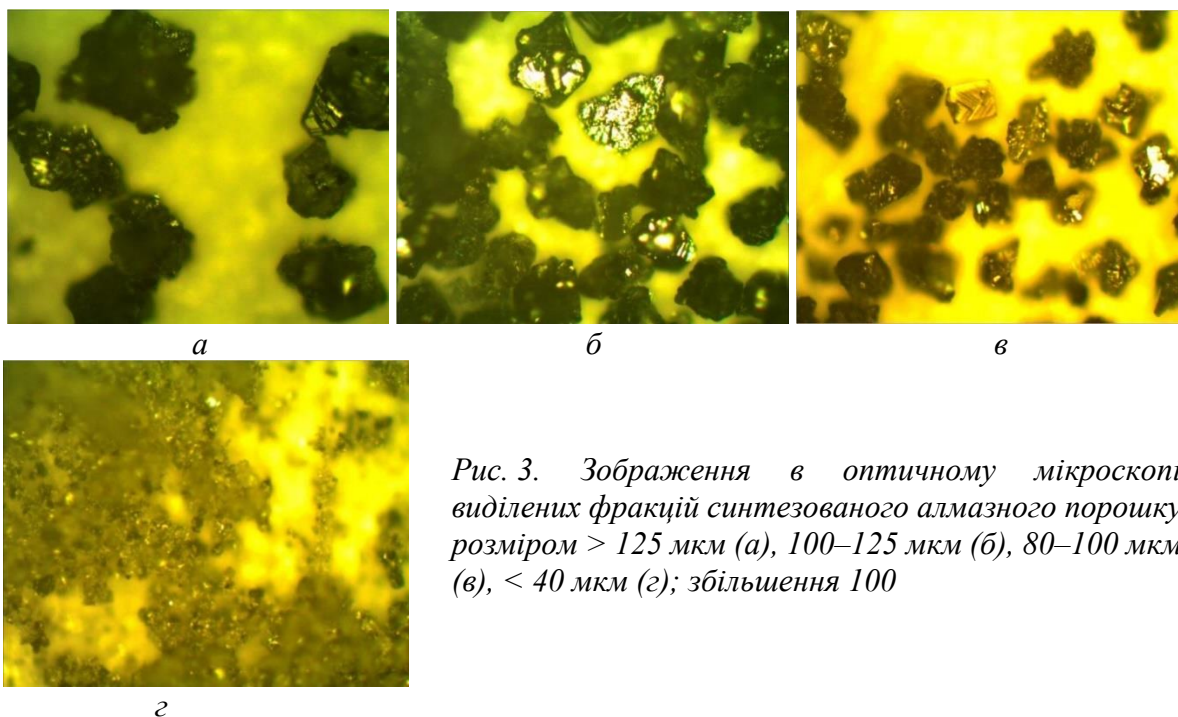


Рис. 3. Зображення в оптичному мікроскопі виділених фракцій синтезованого алмазного порошку розміром > 125 мкм (а), 100–125 мкм (б), 80–100 мкм (в), < 40 мкм (г); збільшення 100

Як видно з рис. 3, алмазне зерно розміром  $> 125$  мкм являє собою кілька зрощених монокристалів. Із зменшення розміру зерен зменшується кількість монокристалів в одному зерні та збільшується кількість монокристалічних зерен. Так, зерна фракції  $< 40$  мкм в більшості є монокристалами.

Для подальшого формування полікристалів та композитів із синтезованого порошку було проведено подрібнення фракцій зернистістю 80/50 та 50/40 до розміру  $< 40$  мкм. Подрібнення здійснювали за кімнатної температури в сталій прес-формі дією тиску 500 МПа. Після подрібнення було проведено хімічну обробку порошку для очищення від домішок металів, які виділилися із включень сплаву-розчинника в кристалах алмазу під час їхнього руйнування.

Загальний вигляд зерен алмазних порошоків показано на рисунках 4, 5.

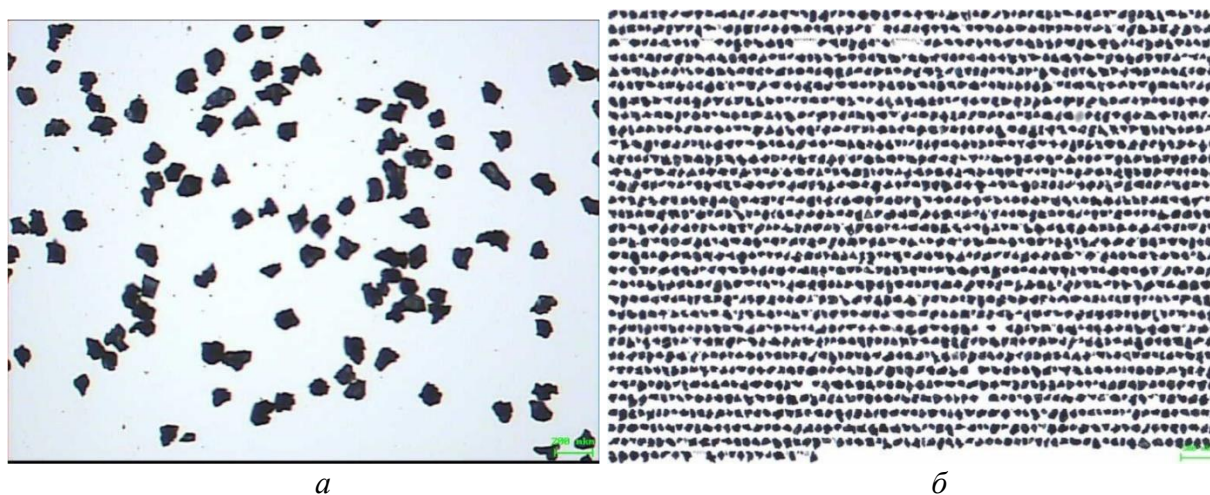


Рис. 4. Загальний вигляд проекцій зерен алмазного порошку зернистістю 100/80, синтезованого в системі Mg–Zn–C за збільшення 25 (а) та 10 (б)

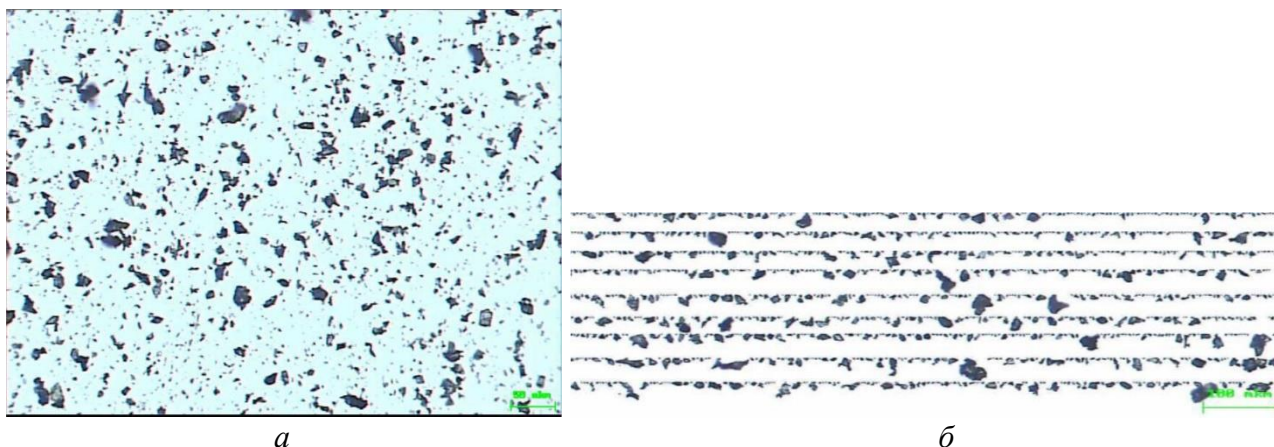


Рис. 5. Загальний вигляд проекцій зерен алмазного порошку, одержаного подрібненням частинок зернистістю 80/50 та 50/40 до розміру  $< 40$  мкм, за збільшення 150 (а) та 100 (б)

Результати діагностики морфометричних характеристик порошоків (таблиці 2, 3) свідчать про те, що зерна порошку зернистістю 100/80 більш однорідні за розміром (коефіцієнт однорідності середнього розміру зерна  $d_m$  становить 0,68, тоді як у подрібненого порошку він складає всього 0,36). Наочно це демонструють графіки розподілу зерен за максимальним діаметром Фере (рис. 6).

Таблиця 2. Морфометричні характеристики та окремі технологічні властивості порошків

Морфометричні характеристики	Особливості одержання			
	Порошок зернистістю 100/80		Порошок, подрібнений до розміру < 40 мкм	
	I	II	I	II
Максимальний діаметр Feret $F_{max}$ , мкм	144,08	0,6845	8,74	0,3605
Мінімальний діаметр Feret $F_{min}$ , мкм	105,60	0,6795	5,66	0,3641
Компактність (форм-фактор окружності фактичної поверхні проекції зерна) $f_c$	1,3938	0,6016	1,4191	0,6439
Еліптичність $El$	1,3720	0,4589	1,4833	0,4323
Feret-видовження (аналог коефіцієнта форми за ДСТУ 3292) $F_e$	1,3800	0,5332	1,5337	0,4838
Шорсткість зерен $Roughn.$	1,0753	0,6451	1,0703	0,6772
Середній розмір зерна $d_m$ , мкм	124,84	0,6751	7,20	0,3643
Еквівалентний діаметр зерна $d_e$ , мкм	115,58	0,6794	6,56	0,3829
Площа проекції зерна $A_t$ , мкм <sup>2</sup>	10858	0,5964	50,04	0,1700
Периметр проекції зерна $P$ , мкм	428,25	0,6750	25,27	0,3987
Питомий периметр $P_{sp}$ , 1/м	0,0440	0,4913	0,9721	0,6161
Зовнішня питома поверхня, м <sup>2</sup> /кг	27,06		891,87	

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

Таблиця 3. Розподіл зерен за формою прийнятих можливих базових фігур-аналогів (БФА) їх проекції

Назва БФА	Особливості одержання			
	Порошок зернистістю 100/80		Порошок, подрібнений до розміру < 40 мкм	
	$f_k^{(д)}$	$\Delta_k^{(д)}$	$f_k^{(д)}$	$\Delta_k^{(д)}$
Овалоподібні фігури (коло, еліпс)	0,00	23,14	0,00	21,94
Прямокутник	13,16	10,91	1,29	11,25
Ромб	0,05	61,84	0,30	57,78
Трапеція	30,11	43,71	38,68	37,81
Квадрат	8,07	67,69	0,00	85,00
Правильний п'ятикутник	0,00	85,75	0,00	85,76
Правильний шестикутник	45,64	9,21	37,68	10,91
Правильний восьмикутник	0,00	14,94	0,30	18,35
Трикутник	1,56	30,88	6,75	38,77
Паралелограм	1,41	60,62	3,00	48,57
Однорідність за диференціальною формоподібністю проекції зерен	34,19		25,50	

$f_k^{(д)}$ , % – диференціальний показник формоподібності,  $\Delta_k^{(д)}$ , % – відносна похибка формозаміни

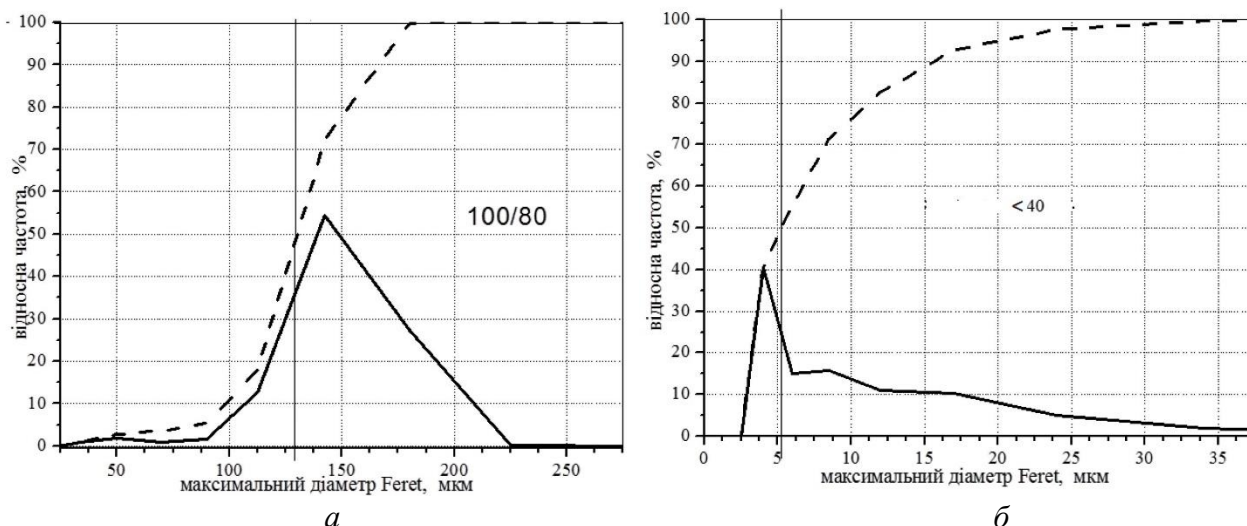


Рис. 6. Розподіл зерен за максимальним діаметром Фере алмазного порошку зернистості 100/80 (а) та одержаного подрібненням частинок зернистості 80/50 і 50/40 до розміру < 40 мкм (суцільна лінія – диференціальна крива розподілу; пунктирна крива – інтегральна лінія розподілу)

В обох порошках форма більшості зерен найбільш близька до правильного шестикутника та трапеції, проте в подрібненому порошку переважають зерна трапецієдальної форми, тому показник Feret-видовження, який є аналогом коефіцієнта форми за ДСТУ 3292, в них більший (1,53 проти 1,38).

Слід зазначити, що середній розмір зерна подрібненого порошку менший, ніж у порошку зернистості 100/80, в 17 разів (124,84 та 7,20 мкм, відповідно).

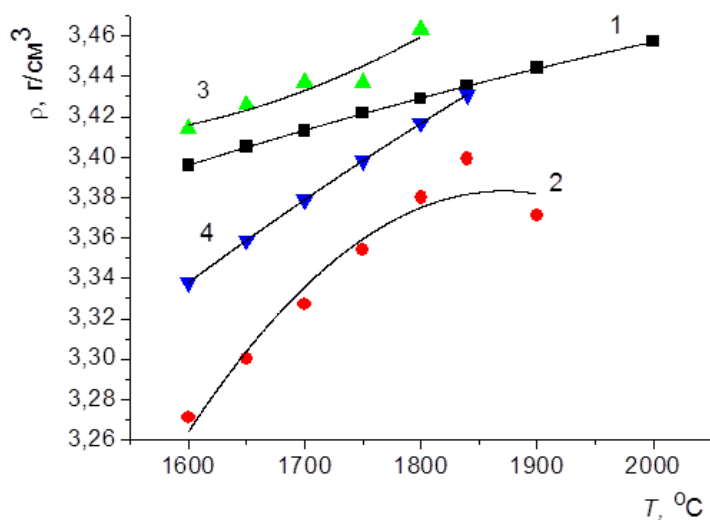


Рис. 7. Залежність від температури спікання густини зразків полікристалів, спечених за тиску 8 ГПа з алмазних порошоків різного складу за розміром частинок, синтезованих в системі Mg–Zn–C. Позначення відповідають нумерації в табл. 4

В інтервалі температур 1600–2000 °С за тиску 8 ГПа та тривалості спікання 20 с проведено дослідження температурних залежностей ущільнення алмазних порошоків з розміром частинок < 40 мкм, одержаних після ситової класифікації продукту синтезу та внаслідок подрібнення фракцій зернистістю 80/50 та 50/40, а також їхніх сумішей з порошками крупних фракцій зернистістю 100/80, 125/100 та >125 мкм (рис. 7). Розмірні характеристики та склад вихідних сумішей для спікання наведено в табл. 4.

Перш за все у вічі впадає суттєва різниця між ущільненням порошоків з розміром частинок менше 40 мкм. Як уже відзначалось, порошок № 1, одержаний класифікацією продукту синтезу, ущільнюється краще, ніж порошок № 2, одержаний після подрібнення фракцій 80/50 та 50/40.

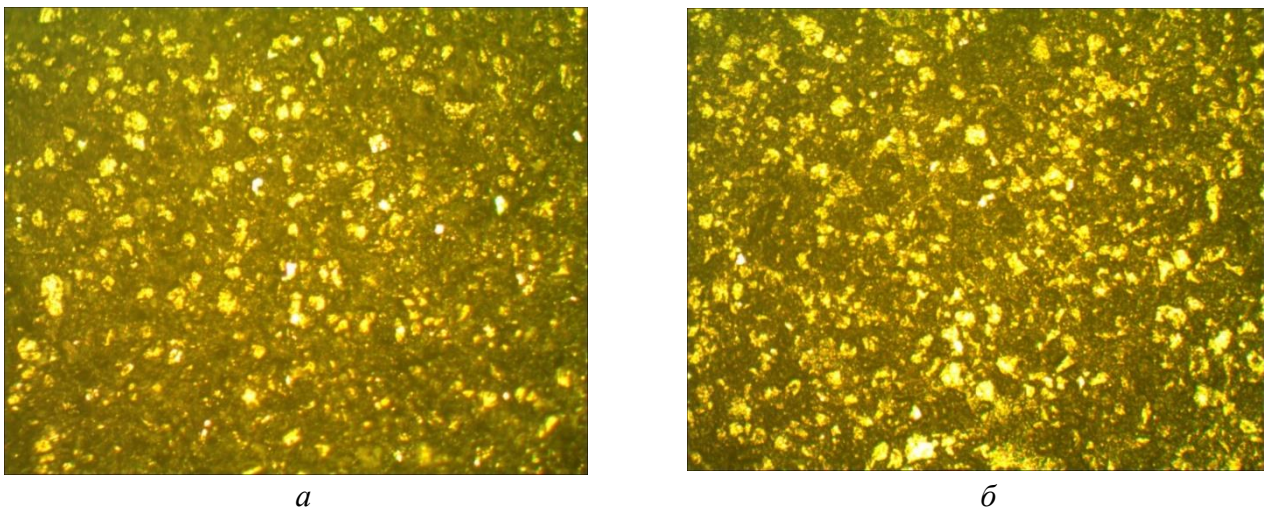
Таблиця 4. Склад вихідних алмазних порошоків для спікання полікристалів

№	Вміст фракцій, % (мас.)				
	<40 мкм після ситової класифікації продукту синтезу	<40 мкм після подрібнення фракцій 80/50 та 50/40	100/80	125/100	>125 мкм
1	100,0	–	–	–	–
2	–	100,0	–	–	–
3	60,0	–	25,0	11,1	3,9
4	–	60,0	25,0	11,1	3,9

Максимальне значення густини зразка полікристалу з порошку № 1 складає 3,457 г/см<sup>3</sup>, зразка полікристалу з порошку № 2 – 3,399 г/см<sup>3</sup>. Це відповідає пористості 1,5 та 3,2 %, відповідно. Таким чином, наявність більш крупних частинок у вихідному порошку < 40 мкм сприяє його кращому ущільненню під дією високого тиску та високої температури.

Як відомо [15], мінімальна залишкова пористість під час спікання за такого ж тиску алмазних порошоків, синтезованих в системах на основі металів групи заліза, складає саме 3,2 %. Таким чином, застосування алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–C, з розміром частинок менше 40 мкм, відібраних за допомогою ситової класифікації продукту синтезу, дозволяє більш ніж в 2 рази зменшити залишкову пористість спеченого полікристала в порівнянні як з полікристалами, спеченими з алмазних порошоків, синтезованих в системах на основі металів групи заліза, так і з полікристалами, спеченими з алмазного порошку, синтезованого в системі на основі магнію, але виділеного шляхом класифікації порошку, одержаного подрібненням фракцій порошоків розміром більше 80 мкм.

На рис. 8 показано структуру одержаних полікристалів.



а

б

Рис. 8. Структура полікристалів, спечених під дією тиску 8 ГПа, температури 1840 °С (а) та 1900 °С (б), з порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–C, з розміром частинок менше 40 мкм, виділених з продукту синтезу ситовою класифікацією (а) та подрібненням фракцій порошоків розміром більше 80 мкм (б); збільшення 100

Як видно з рис. 8, розмір зерен в полікристалі, спеченому з порошку № 1 (див. табл. 4), менший в порівнянні з розміром зерен полікристалу, спеченого з порошку № 2. Це свідчить, перш за все, про більший ступінь подрібнення порошку № 1 під дією високого тиску за кімнатної температури, а отже, і про більший ступінь ущільнення за рахунок цього системи

алмазних частинок розміром менше 40 мкм, виділених з продукту синтезу шляхом ситової класифікації.

Додавання крупної фракції до дрібної веде до подальшого підвищення ступеня ущільнення. Цьому сприяють, принаймні, два фактори. По-перше, зменшується вплив взаємного тертя під час ущільнення за рахунок взаємного проковзування частинок внаслідок зменшення загальної площі поверхні системи. По-друге, збільшується вклад подрібнення частинок в ущільнення системи. Як видно з рис. 9, цей фактор сильніше проявляється для суміші № 3, оскільки за рівних початкових співвідношень крупної і дрібної фракцій в полікристалі, спеченому з суміші № 3, кількість крупних зерен менша порівняно з полікристалом на основі суміші № 4.

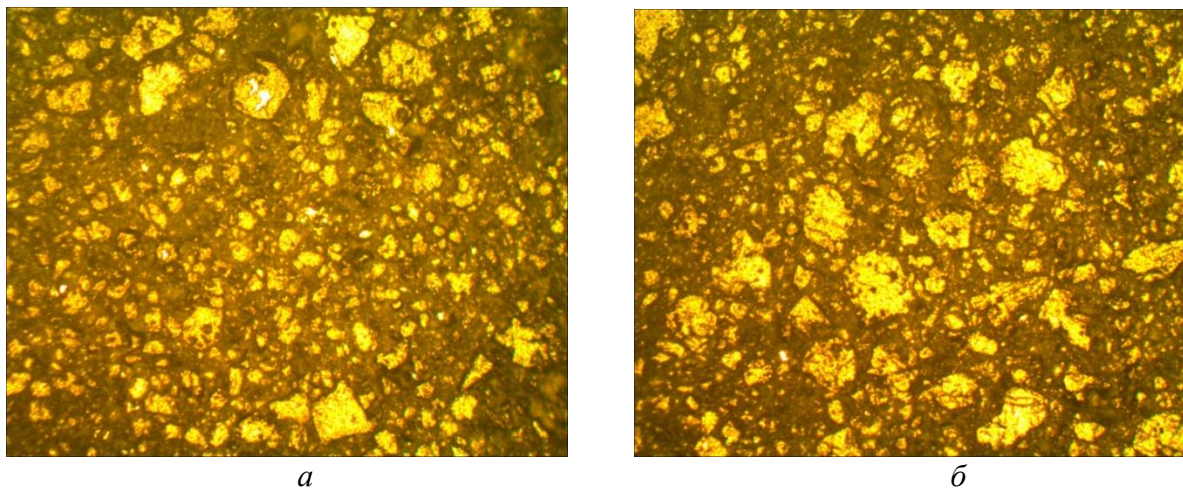


Рис. 9. Структура полікристалів, спечених під дією тиску 8 ГПа, температури 1750 °С (а) та 1840 °С (б), з сумішею дрібної і крупної фракцій; дрібну фракцію одержано ситовою класифікацією (а, № 3 в табл. 4) та подрібненням (б, № 4 в табл. 4); збільшення 100

У таблиці 5 наведено густину та твердість зразків полікристалів, спечених з досліджених алмазних порошків за різних температур.

Таблиця 5. Густина та твердість зразків полікристалів, спечених за різних температур з алмазних порошків, склад яких наведено в табл. 4

Номер порошку в табл. 4	Температура спікання, °С	Густина, г/см <sup>3</sup>	Твердість, ГПа
1	1840	3,44	47,6
1	2000	3,46	47,0
2	1840	3,40	31,2
2	1900	3,37	34,5
3	1750	3,44	46,7
3	1800	3,46	50,7
4	1700	3,38	37,5
4	1840	3,43	40,8

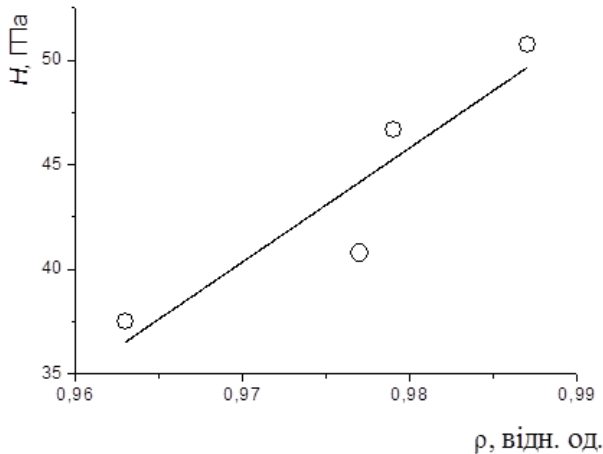


Рис. 10. Кореляція між твердістю та відносною густиною полікристалів, спечених із сумішшю алмазних порошоків дрібної та крупної фракцій

Твердість одержаного полікристалу, визначена за навантаження на індентор Кнупа 9,8 Н, становить 50,7 ГПа, що складає 67 % від твердості монокристала природного алмазу типу Ia (грань (100) [16].

### Висновки

1. Коефіцієнт перетворення графіту в алмаз, який є кількісною характеристикою інтенсивності кристалізації алмазу, для дослідженої системи Mg–Zn–C складає 64 %, а максимальна кількість алмазного порошку (біля 50 %) відповідає зернистості 80/50. Із зменшенням розміру зерен зменшується кількість монокристалів в одному зерні та збільшується кількість монокристалічних зерен. Так зерна фракції < 40 мкм в більшості є монокристалами.

2. Проведено діагностику морфометричних характеристик алмазного порошку зернистості 100/80 (а) та одержаного подрібненням частинок зернистості 80/50 і 50/40 до розміру < 40 мкм. Показано, що зерна порошку зернистості 100/80 більш однорідні за розміром. В обох порошках форма переважної більшості зерен найбільш близька до правильного шестикутника та трапеції, проте в подрібненому порошку переважають зерна трапецієдальної форми, тому показник Feret-видовження, який є аналогом коефіцієнта форми за ДСТУ 3292, в них більший (1,53 проти 1,38). Середній розмір зерна подрібненого порошку менший від порошку зернистості 100/80 в 17 разів (124,84 та 7,20 мкм, відповідно).

3. В інтервалі температур 1600–2000 °C за тиску 8 ГПа та тривалості спікання 20 с проведено дослідження температурних залежностей ущільнення алмазних порошоків з розміром частинок < 40 мкм, одержаних після ситової класифікації продукту синтезу та внаслідок подрібнення порошоків більш крупних зернистостей. Встановлено, що застосування алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–C, з розміром частинок менше 40 мкм, відібраних за допомогою ситової класифікації продукту синтезу, дозволяє більш ніж в 2 рази зменшити залишкову пористість спеченого полікристала в порівнянні як з полікристалами, спеченими з алмазних порошоків, синтезованих в системах на основі металів групи заліза, так і з полікристалами, спеченими з алмазного порошку, синтезованого в системі на основі магнію, але виділеного шляхом класифікації порошку, одержаного подрібненням фракцій порошоків розміром більше 80 мкм.

4. Додавання крупної фракції до дрібної веде до подальшого підвищення ступеня ущільнення: спікання суміші синтезованих алмазних порошоків – зернистістю 100/80 (40 %) та

дрібнодисперсного з розміром алмазних частинок менше 40 мкм, одержаного класифікацією продукту синтезу, за температури 1800 °С та тиску 8 ГПа дозволяє зменшити в 2,46 рази залишкову пористість в порівнянні зі спіканням за такого ж тиску алмазних порошків, синтезованих в системах на основі металів групи заліза. Твердість цього полікристалу, визначена за навантаження на індентор Кнупа 9,8 Н, становить 50,7 ГПа, що складає 67 % від твердості монокристала природного алмазу типу Ia (грань (100)).

**О. О. Bochekha, G. A. Petasyuk, O. I. Chernienko, O. V. Kushch,  
V. S. Havrylova, I. O. Hnatenko, V. V. Garashchenko**

*V.N. Bakui Institute for superhard materials NAS Ukraine*

### **INFLUENCE OF THE COMPOSITION AND PROPERTIES OF DIAMOND POWDERS SYNTHESIZED IN THE Mg–Zn–C SYSTEM ON THE FORMATION OF POLYCRYSTALS FROM THEM DURING HIGH PRESSURE SINTERING**

*An MgZn alloy was obtained in a steel high-pressure apparatus. Diamond powders were synthesized in the Mg–Zn–C system at a pressure of 8 GPa and a temperature of 1700 °C. The synthesis product was chemically purified, and the obtained diamond powder was classified by grain size. The morphometric properties of the obtained powders, the effect of the ratio of coarse-grained and fine fractions of diamond powder and sintering parameters on the structure and physicomachanical properties of sintered diamond polycrystals have been investigated. It has been shown that sintering a mixture of synthesized diamond powders – with a grain size of 100/80 (40 %) and a finely dispersed one with a diamond particle size of less than 40 μm – at a temperature of 1800 °C and a pressure of 8 GPa makes it possible to reduce the residual porosity by 2.46 times compared to sintering of diamond powders synthesized in systems based on metals of the iron group at the same pressure. The hardness of the obtained polycrystal, determined with a load on the Knoop indenter of 9.8 N, is 50.7 GPa, which is 67 % of the hardness of a single crystal of natural diamond of type Ia (face (100)).*

**Key words:** *diamond powder, morphometric characteristics, high pressure, sintering, diamond polycrystal, hardness*

**А.А. Бочечка, Г.А. Петасюк, А.И. Черниенко, О.В. Куш,  
В.С. Гаврилова, И.А. Гнатенко, В.В. Гаращенко**

*Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины*

### **ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В СИСТЕМЕ Mg–Zn–C, НА ФОРМИРОВАНИЕ ИЗ НИХ ПОЛИКРИСТАЛЛОВ ПРИ СПЕКАНИИ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ**

*В стальном аппарате высокого давления получено сплав MgZn, в системе Mg–Zn–C синтезированы алмазные порошки при давлении 8 ГПа и температуре 1700 °C, проведено химическую очистку продукта синтеза и осуществлено классификацию полученного алмазного порошка по зернистостям. Исследованы морфометрические свойства полученных порошков, влияние соотношения крупной и мелкой фракций алмазного порошка и параметров спекания на структуру и физико-механические свойства спеченных алмазных поликристаллов. Показано, что спекание смеси синтезированных алмазных порошков – зернистостью 100/80 (40%) и мелкодисперсной с размером алмазных частиц менее 40 мкм – при температуре 1800 °C и давлении 8 ГПа позволяет уменьшить в 2,46 раза остаточную пористость по сравнению со спеканием при таком же давлении алмазных порошков, синтезированных в системах на основе металлов группы железа. Твердость полученного поликристалла, определенная при нагрузке на индентор Кнупа 9,8 Н, равна 50,7 ГПа, что составляет 67 % от твердости монокристалла природного алмаза типа Ia (грань (100)).*

**Ключевые слова:** *алмазный порошок, морфометрические характеристики, высокое давление, спекание, алмазный поликристалл, твердость*

## Література

1. Сверхтвердые материалы. Получение и применение. Монография в 6 томах. Т. 1: Синтез алмаза и подобных материалов / Отв. ред. А.А. Шульженко. Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАН Украины, 2003. 320 с.
2. Пат. 1377104 (Великобритания). Синтез алмаза / В.Н. Бакуль, А.А. Шульженко, А.Ф. Гетьман. Опубл. 09.04.75.
3. Гаргин В.Г. Влияние условий нагрева на прочность синтетических алмазов // Сверхтвердые материалы. – 1981. – № 4. – С. 9–11.
4. Черниенко А.И., Бочечка А.А. Термостабильность и уровень остаточных напряжений в алмазных зернах, синтезированных в системе Mg–Zn–B–C // Тезисы 3-й международной Самсоновской конференции «Материаловедение тугоплавких соединений», Киев, Украина, 23-25 мая 2012 г. – Киев, 2012. – С. 99.
5. Петасюк Г. А. Системно-критеріальний метод кількісної оцінки однорідності надтвердих дисперсних матеріалів // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2003. – № 5. – С. 101–105.
6. Петасюк Г. А. Экстраполяционно геометрический метод измерения внешней удельной поверхности порошков сверхтвердых материалов // Измерительная техника. – 2008. – № 1. – С. 59–64.
7. Сафонова М. Н., Петасюк Г. А., Сыромятникова А. С. Компьютерно-аналитические методы диагностики эксплуатационных характеристик алмазных порошков и композиционных материалов на их основе. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2013. – 222 с.
8. Petasyuk G. A. System and criterial method of the identification and quantitative estimation of the geometrical shape of the abrasive powder grains projection // Powder Technology. – 2014. – V. 264. – P. 78–85.
9. Petasyuk G.A. A system-analogue method of identification of geometric shape of the abrasive grain projection // Journal of Superhard Materials. – 2016. – N 4. P. 74–89.
10. Petasyuk G.A., Bochechka O.O. The homogeneity of abrasive powders by the shape-similarity of the projection of the grains and the method of its determination // Journal of Superhard Materials. – 2020. – N 2. – P. 86–97.
11. Шульженко А.А., Гаргин В.Г., Шишкин В.А., Бочечка А.А. Поликристаллические материалы на основе алмаза / Отв. ред. Н.В. Новиков. – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с.
12. Кивилис С.С. Плотномеры. – М: Энергия, 1980. – 280 с.
13. Cherniyenko O.I., Bochechka O.O., Tkach V.M., Bilyavina N.M., Petasyuk G.A., Romanko L.O., Gavrilova V.S., Filatov Yu.D. Special features of the diamond crystallization in the Mg–Zn–B–C system // Journal of Superhard Materials. – 2015. – N 6. – P. 18–33.
14. Игнатьева И.Ю., Барабаш О.М., Легкая Т.Н. Изучение эволюции диаграммы состояния системы Mg–C в зависимости от давления на основе термодинамических расчетов // Сверхтв. материалы. – 1990. – № 5. – С. 3–7.
15. Бочечка О.О. Фізико-хімічні основи спікання алмазних порошків під дією високого тиску та високої температури. – К.: Наукова думка, 2019. – 240 с.
16. Физические свойства алмаза: Справочник / Под ред. Н.В. Новикова. – Киев: Наукова думка, 1987. – 190 с.

Надійшла 13.07.21

## References

1. Shulzhenko, A.A., (ed.) (2003). *Sverkhtverdye materialy. Poluchenie i primenenie. Monografiia v 6 tomakh. T. 1: Sintez almaza i podobnykh materialov.* [Superhard materials.

- Receiving and using. Monograph in 6 volumes. Vol. 1: Synthesis of diamond and similar materials]. Kiev: V. Bakul Institute for Superhard Materials [in Russian].
2. Bakul, V.N., Shulzhenko, A.A., & Getman A.F. (1975). Patent of United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland 1377104.
  3. Harhin, V.H. (1981). Vliianiie uslovii nagreva na prochnost sinteticheskikhalmazov [Influence of heating conditions on the strength of synthetic diamonds]. *Sverkhtverdye Materialy – Superhard Materials*, 4, 9–11. [in Russian].
  4. Chernienko, A.I., Bochechka, A.A. (2012). Termostabilnost i uroven ostatochnykh napriazhenii valmaznykh zernakh, sintezirovannykh v sisteme Mg–Zn–B–C [Thermal stability and level of residual stresses in diamond grains synthesized in the Mg–Zn–B–C system], *Materialovedenie tugoplavkikh soedinenii: tezisy tretei mezhdunarodnoi Samsonovskoi konferentsii*, Ukraine, Kyiv, [in Russian].
  5. Petasyuk, G.A. (2003). Systemno-kryterialnyi metod kilkisnoi otsinky odnoridnosti nadtverdyykh dyspersnykh materialiv [System-criterion method of quantitative assessment of homogeneity of superhard dispersed materials]. *Fizyko-khimichna mekhanika materialiv – Physico-chemical mechanics of materials*, 5, 101–105. [in Ukrainian].
  6. Petasyuk, G.A. (2008). Ekstrapoliatsionno-geometricheskii metod izmereniia vneshnei udelnoi poverkhnosti poroshkov sverkhtverdyykh materialov [Extrapolation geometric method for measuring the external specific surface of superhard materials powders]. *Izmeritelnaia tekhnika – Measuring technology*, 1, 59–64. [in Russian].
  7. Safonova, M.N., Petasyuk, G.A., Syromiatnikova, A.S. (2013). *Kompiuterno-analiticheskie metody diahnostiki ekspluatatsionnykh kharakteristikalmaznykh poroshkov i kompozitsionnykh materialov na ikh osnove* [Computer-analytical methods for diagnostics of operational characteristics of diamond powders and composite materials based on them]. Novosibirsk: Izdatelstvo Sibirskogo otdeleniia Rossiiskoi Akademii nauk. 222 [in Russian].
  8. Petasyuk, G.A. (2014). System and criterial method of the identification and quantitative estimation of the geometrical shape of the abrasive powder grains projection. *Powder Technology*, 264, 78–85.
  9. Petasyuk, G.A. (2016). A system-analogue method of identification of geometric shape of the abrasive grain projection. *Journal of Superhard Materials*, 4, 74–89.
  10. Petasyuk, G.A., & Bochechka, O.O. (2020). The homogeneity of abrasive powders by the shape-similarity of the projection of the grains and the method of its determination. *Journal of Superhard Materials*, 2, 86–97.
  11. Shulzhenko, A.A., Harhin, V.H., Shishkin, V.A., & Bochechka, A.A. (1989). *Polikristallicheskie materialy na osnove almaza* [Diamond-based polycrystalline materials]. N.V. Novikov (Ed.). Kiev: Naukova dumka [in Russian].
  12. Kivilis, S.S. (1980). *Plotnometry* [Density meters]. Moskow. Energiia [in Russian].
  13. Cherniyenko, O.I., Bochechka, O.O., Tkach, V.M., et al (2015). Special features of the diamond crystallization in the Mg–Zn–B–C system. *Journal of Superhard Materials*, 6, 18–33.
  14. Ignatieva, I.Yu., Barabash, O.M., Lehkaia, T.N. (1990). Izuchenie evoliutsii diagrammy sostoianiiia sistemy Mg–C v zavisimosti ot davleniia na osnove termodinamicheskikh raschetov [Study of the evolution of the state diagram of the Mg – C system depending on pressure based on thermodynamic calculations]. *Sverkhtverdye Materialy – Superhard Materials*, 5, 3–7. [in Russian].
  15. Bochechka, O.O. (2019). *Fiziko-khimichni osnovy spikanniaalmaznykh poroshkiv pid diieiu vysokoho tysku ta vysokoi temperatury* [Physico-chemical bases of diamond powders sintering under the action of high pressure and high temperature]. V.Z. Turkevych (Ed.). Kyiv: Naukova dumka [in Ukrainian].
  16. Novikov, N. V. (ed.) (1987) *Fizicheskie svoistva almaza. Spravochnik*. [Physical Properties of Diamond. A Handbook.]. Kiev: Naukova dumka [in Russian].