

А.В. Ножкина, д-р техн. наук^{1,2*}, Э.Р. Катаева^{1,2}, А.П. Кручинина^{1,2}

¹Акционерное общество «Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента», Россия, 107996, г. Москва, ул. Гиляровского, д. 65, стр. 1

²Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Россия, 119049, Москва, Ленинский пр-кт, 4

*e-mail: nojkina@inbox.ru

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИ АКТИВНЫХ К УГЛЕРОДУ ЭЛЕМЕНТОВ НА ОБРАБОТКУ МОНОКРИСТАЛЛОВ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ

В данной работе представлены результаты исследования свойств алмазных микропорошков с покрытиями Ni-Si-Sn и Fe-Si-Sn, применяемых для шлифования алмазов. Экспериментально установлены методом рентгенофазового анализа составы покрытий, включающие ингибиторы и катализаторы графитизации. Исследован процесс обработки монокристаллов синтетических алмазов микропорошками с разработанными покрытиями в сравнении с непокрытыми порошками. Показано увеличение скорости обработки монокристаллов синтетических алмазов в результате применения химически активных по отношению к углероду соединений.

Ключевые слова: алмазный микропорошок, покрытие, синтетический алмаз, физико-химическая обработка.

Введение

Развитие современной промышленности требует специальных свойств материалов, которыми обладает алмаз. В настоящее время алмаз широко используется как в традиционных ювелирной и обрабатывающей промышленности [1], так и во многих высокотехнологичных сферах [2]. Способность синтезировать крупные алмазы методом высокой температуры и высокого давления (НРВД) открывает новые возможности в различных областях. Кристаллы весом более пяти карат уже производятся в больших объемах [3]. За последнее десятилетие в технологии синтеза алмазов совершен «прорыв»: компания «New Diamond Technology» (Россия) смогла синтезировать рекордно большой монокристаллический алмаз (62 кар) [4]. Однако, благодаря сочетанию высочайшей твердости и хрупкости превратить алмазное сырье в качественную алмазную продукцию (ограниченную ювелирную вставку, линзу, пластину, наковальню и др.) является сложной задачей, которая требует профессиональных навыков обработчиков. Для повышения качества и эффективности данного процесса, а также возможности его автоматизации, разработан инновационный способ обработки алмаза.

Традиционно алмаз обрабатывают механически с применением алмазного микропорошка. При этом зерна алмазного микропорошка «выкалывают» частицы из обрабатываемого алмазного монокристалла по «мягкому» направлению. Такое воздействие приводит к возникновению микротрещин и очагов напряжений, которые являются причинами разрушения кристаллов. Инновационный способ обработки алмаза основан на явлении его графитизации. Графитизированная поверхность обрабатываемого алмаза разрушается намного легче, не образуя при этом описанных дефектов. При нормальных условиях, являющихся метастабильными для алмаза [5], графитизации алмаза не происходит из-за чрезвычайно малой скорости процесса. Однако, ее можно ускорить повышением температуры, а также применяя активные по отношению к углероду элементы, такие как переходные и

карбидообразующие непереходные металлы [6]. При шлифовании алмаза активные элементы могут входить в состав шаржированной в ограниченный диск абразивной смеси.

Природа взаимодействия алмаза с металлом описана в работе [7]: взаимодействие алмаза с карбидообразующими металлами проходит через стадию каталитического фазового превращения алмаза в графит (рис. 1).

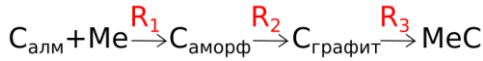


Рис. 1. Схема взаимодействия алмаза с карбидообразующими непереходными металлами [7]

карбидообразования проходит с большей скоростью, чем разрушение кристаллической решетки алмаза ($R_3 > R_1$), поверхность алмаза покрывается карбидами, которые ограничивают взаимодействие алмаза и металла, защищая алмаз от графитизации. При ином соотношении скоростей ($R_3 < R_1$) поверхность алмаза оказывается покрытой слоем графита.

Активные по отношению к углероду элементы в контакте с алмазом уменьшают необходимую для разрушения прочных связей между углеродом в алмазе энергию (рис. 2).

В данной работе в качестве активных по отношению к углероду элементов — металлов-катализаторов графитизации использованы никель и железо. Из приведенных в работе [6] данных видно, что при контакте алмаза с никелем энергия графитизации уменьшается с 479 кДж/моль до 458 кДж/моль, а с железом — с 479 кДж/моль до 430 кДж/моль.

Кремний образует прочные в термодинамическом отношении карбиды [6], которые защищают зерна алмазного микропорошка от графитизации. Таким образом, идея применения покрытия заключается в одновременной защите алмазного микропорошка от разрушения и ускорении графитизации обрабатываемого алмазного монокристалла.

В работе [9] представлены результаты исследования влияния покрытия *Ni-Si-Sn* (KM20) на шлифование монокристалла природного алмаза и установлено, что микропорошок с покрытием KM20 имеет вдвое больший коэффициент съема с природного алмаза по сравнению с микропорошком без покрытия за счет эффекта влияния физико-химической среды на скорость обработки кристалла.

Материалы и методы исследования

Данная работа посвящена исследованию влияния химически активных к углероду элементов, входящих в состав исследуемых покрытий алмазных микропорошков, на процессы механической обработки синтетических алмазов.

Материалами исследования являются:

- алмазные микропорошки непокрытые: АСМ 10/7 и АСМ 14/10;
- алмазные микропорошки с покрытием Ni-Si-Sn: АСМ 10/7 KM20;
- алмазные микропорошки с покрытием Fe-Si-Sn, изготовленные по различным технологиям: АСМ 10/7 KM20-Fe (С) и АСМ 10/7 KM20-Fe (Ш);

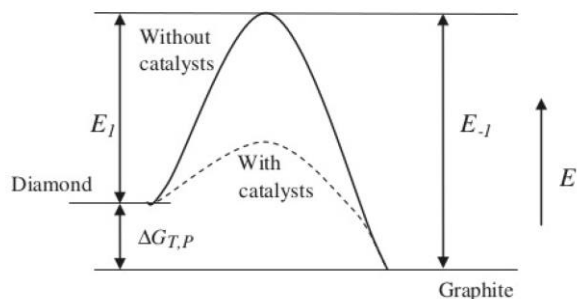


Рис. 1. Энергетическая диаграмма перехода алмаза в графит [8]

- монокристаллы синтетических алмазов диаметрами 3,8 мм (рис. 3) и 5,2 мм (рис. 4).



Рис. 2. Образец алмаза, закрепленный в цанге, $d = 3,8$ мм

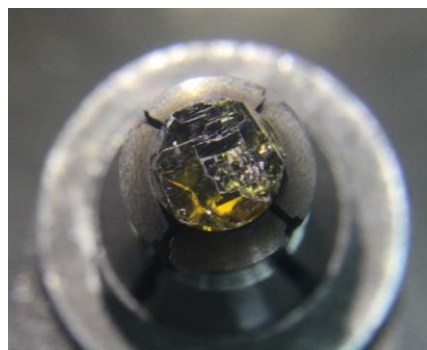


Рис. 3. Образец алмаза, закрепленный в цанге, $d = 5,2$ мм

Методами исследования являются:

- рентгенофазовый анализ (РФА) алмазных микропорошков с покрытием на автоматизированной рентгеновской установке ДРОН-3;
- исследование съема массы обрабатываемых монокристаллов синтетических алмазов с применением алмазных микропорошков с покрытиями и без на ограночных станках *Lexus SoftMac Polishing Mill (WD)*.

Сущность метода исследования съема массы обрабатываемых монокристаллов синтетических алмазов заключается в определении массы [взвешиванием на весах] обрабатываемых алмазов до и после обработки за единицу времени.

Результаты

1. Фазовый состав алмазных микропорошков с исследуемыми покрытиями

1.1 алмазные микропорошки с покрытием Ni-Si-Sn

Фазовый состав микропорошков покрытием KM20 приведен в табл. 1.

Таблица 1. Фазовый состав алмазного микропорошка с покрытием KM20

Простые элементы	Соединения Si-C	Соединения Ni-Si; Ni-Sn; Ni-C
C (A4, diamond)	Si C – beta (type B3)	Ni ₁₉₇ C ₃ (type A1)
Si (type A4)	Si C (polytype II)	Ni ₄₁ Si ₉ (type A1)
Ni (A1, fcc)	Si C, 24R-polytype	Ni ₃ Si ₂
Sn (A5, metallic, T > 13.2~C)	Si ₅ C ₃ – gamma	Ni ₂ Si - delta (type Co ₂ Si)
	Si C – alpha II (type C Si)	Ni ₃₁ Si ₁₂ (type Ni ₃₁ Si ₁₂)
		Ni ₃ Sn (type Ni ₃ Sn)
		Ni Si

1.2 алмазные микропорошки с покрытием Fe-Si-Sn

Фазовый состав алмазных микропорошков с покрытиями KM20-Fe представлен в табл. 2 и 3.

Таблица 2. Количественный анализ алмазного микропорошка с покрытием KM20–Fe (С)

Фаза	Структурный тип	Объемная доля фазы, %	Массовая доля фазы, %	Объемная доля фазы в покрытии, %	Массовая доля фазы в покрытии, %
C – diamond (type A4)	cF8/1	93,8	90,6	–	–
Fe Si (type B20)	cP8/2	4,6	7,7	74,2	81,9
Fe Si ₂	tP3/2	0,2	0,3	3,2	3,2
beta-Sn (type A5)	tI4/1	0,1	0,2	1,6	2,1
beta-Si C (type B3)	cF8/3	1,3	1,1	30,0	11,7

Таблица 3. Количественный анализ алмазного микропорошка с покрытием KM20–Fe (Ш)

Фаза	Структурный тип	Объемная доля фазы, %	Массовая доля фазы, %	Объемная доля фазы в покрытии, %	Массовая доля фазы в покрытии, %
C – diamond (type A4)	cF8/1	98,3	97,7	–	–
Fe Si (type B20)	cP8/2	0,5	0,8	29,4	34,8
Fe Si ₂	tP3/2	1,1	1,3	64,7	56,5
beta-Sn (type A5)	tI4/1	следы	следы	–	–
beta-Si C (type B3)	cF8/3	0,1	0,1	5,9	4,3

2. Обработка монокристаллов синтетических алмазов

2.1 Обработка синтетических алмазов алмазными микропорошками с покрытием Ni–Si–Sn

На рис. 5 приведены данные об обработке синтетического алмаза синтетического алмаза $d = 3,8$ мм алмазными микропорошками с покрытием *Ni-Si-Sn*; на рис. 6 изображен средний сьем в минуту (Δm , кар).

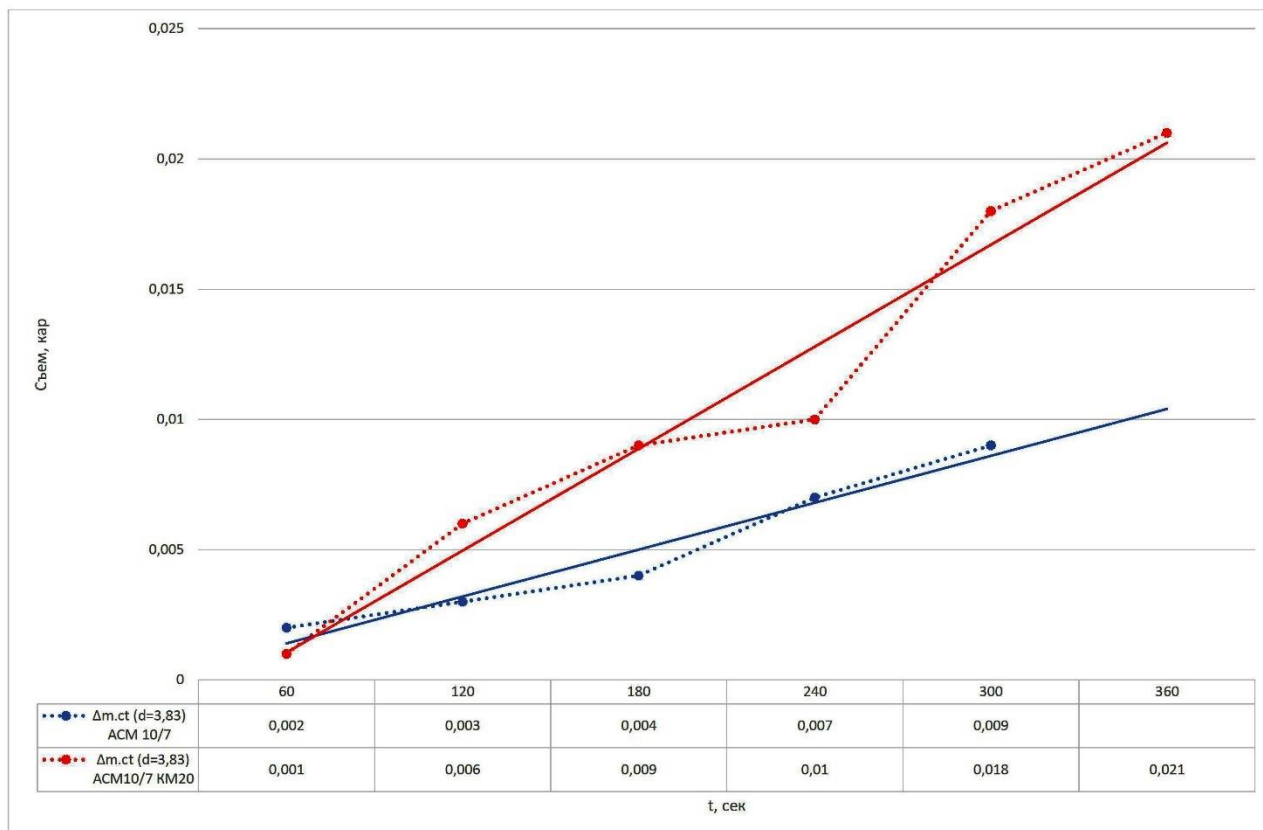


Рис. 4. Съем массы синтетического алмаза $d=3,8$ мм при шлифовании с применением алмазного микропорошка без покрытия и с покрытием Ni-Si-Sn

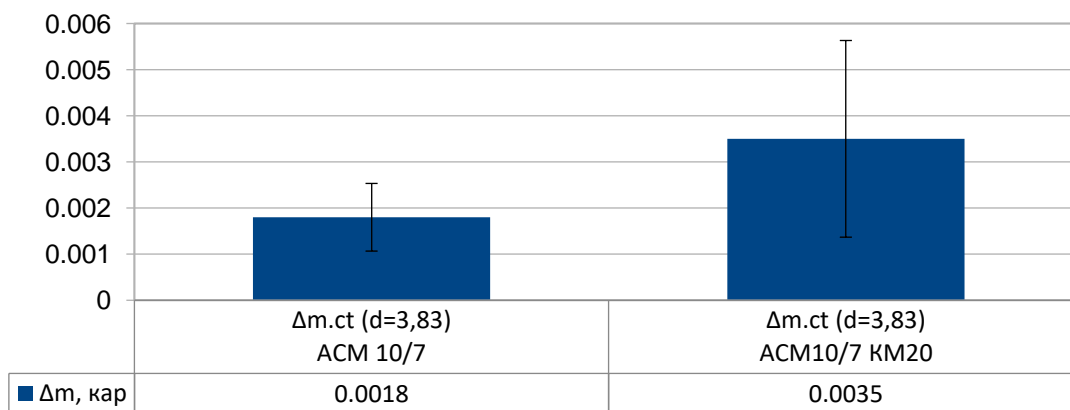


Рис. 5. Средний съем массы синтетического алмаза $d=3,8$ мм при шлифовании с применением алмазного микропорошка без покрытия и с покрытием Ni-Si-Sn

2.2. Обработка синтетических алмазов алмазными микропорошками с покрытием Fe-Si-Sn

На рис. 6 приведены результаты обработки синтетического алмаза $d=5,2$ мм алмазными микропорошками с покрытием Fe-Si-Sn; на рис. 7 изображен средний съем в минуту (Δm , кар).

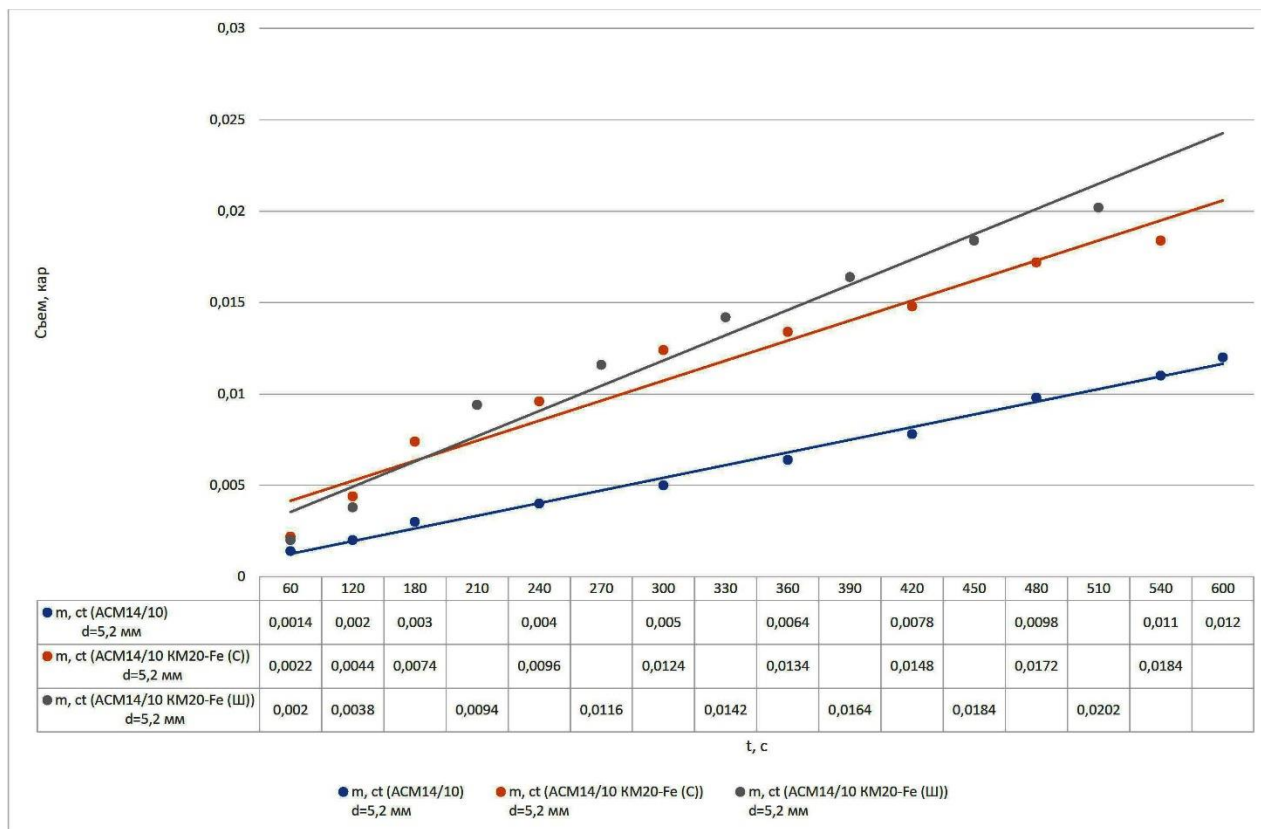


Рис. 6. Съем массы синтетического алмаза $d=5,2$ мм при шлифовании с применением алмазного микропорошка без покрытия и с покрытием Fe-Si-Sn

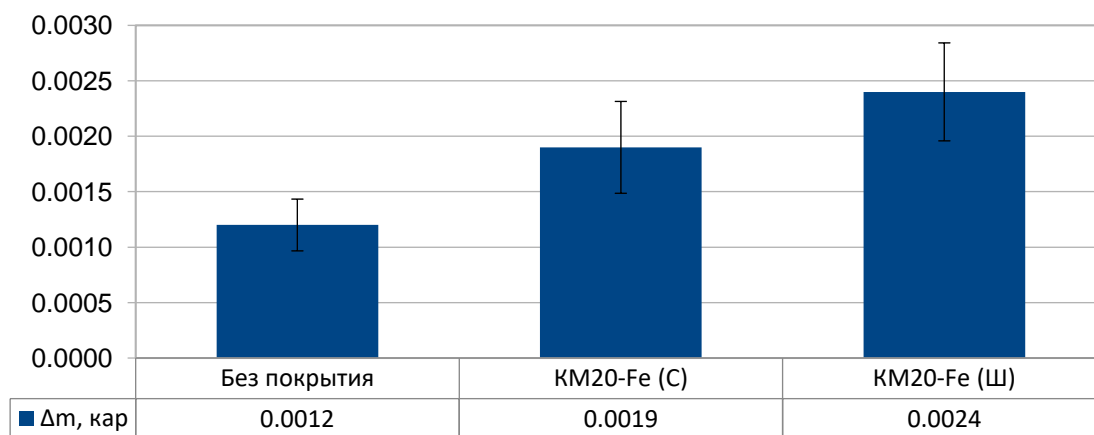


Рис. 7. Средний съем массы синтетического алмаза $d=5,2$ мм при шлифовании с применением алмазного микропорошка без покрытия и с покрытием Fe-Si-Sn

Обсуждение

В результате проведенного исследования алмазных микропорошков с покрытиями Ni-Si-Sn и Fe-Si-Sn установлен их фазовый состав. Все исследованные покрытия содержат карбид кремния, который защищает алмаз от графитизации при контакте с кислородом воздуха и катализатором графитизации, содержащимся в покрытии.

Исследуемый композиционный материал с покрытием KM-20 (Ni-Si-Sn) имеет сложный фазовый состав, включающий:

- углерод в форме алмаза и графита;
- модификации карбида кремния, которые защищают поверхность алмазного зерна от графитизации и окисления;
- никель, присутствующий в виде тонкой прослойки, является сильным катализатором фазового превращения алмаза в графит;
- двухкомпонентные соединения никеля с кремнием, оловом и углеродом, возможно, также являются катализаторами фазового превращения алмаза в графит.

Исследуемые порошки с покрытиями Fe–Si–Sn содержат: алмаз, карбид кремния и силициды железа. В соответствии с результатами РФА в алмазных микропорошках с покрытиями Fe–Si–Sn графит не обнаружен, следовательно, скорость карбидообразования кремния, больше, чем скорость графитизации, в результате чего взаимодействие углерода с кремнием способствует образованию прочного карбида кремния, который защищает зерна алмазного микропорошка от графитизации. Полученные результаты демонстрируют и отличия покрытий KM20–Fe (Ш) и KM20–Fe (С): покрытие KM20–Fe (Ш) содержит дисилицид железа в большем количестве, чем KM20–Fe (С), что показывает, что соединения железа с кремнием также могут быть катализаторами графитизации.

Применение покрытий Ni–Si–Sn и Fe–Si–Sn увеличивает эффективность обработки монокристалла синтетического алмаза при шлифовании в результате каталитического действия покрытий. Применение алмазного микропорошка АСМ 10/7 KM20 увеличивает скорость обработки монокристалла синтетического алмаза в 1,94 раза по сравнению с применением алмазных микропорошков без покрытия. Приведенные результаты связаны с наличием тонкой пленки никеля на поверхности алмазного микропорошка.

Согласно полученным данным, применение алмазного микропорошка АСМ 14/10 KM20–Fe (С) увеличивает эффективность шлифования алмаза в 1,67 раз по сравнению с использованием микропорошка без покрытия, применение алмазного микропорошка с покрытием KM20–Fe (Ш) увеличивает эффективность шлифования алмаза практически в 2 раза. Сравнение полученных результатов показывает, что применение микропорошка с покрытием KM20–Fe (Ш) обладает большей эффективностью, чем применение микропорошка с покрытием KM20–Fe (С) приблизительно в 1,2 раза, что является следствием различного фазового состава покрытий и различной их каталитической активности.

Алмазные микропорошки с покрытиями KM20 и KM20–Fe (Ш) дают сравнимое, приблизительно в 2 раза, увеличение скорости обработки. Данное явление связано с тем, что покрытия содержат катализаторы графитизации – никель и железо, которые при взаимодействии с обрабатываемым монокристаллом алмаза способствуют графитизации его поверхности.

В составе покрытий Fe–Si–Sn пленки железа на поверхности алмазного микропорошка не обнаружено. Учитывая повышение эффективности обработки при применении алмазных микропорошков с покрытиями KM20–Fe (С) и KM20–Fe (Ш), можно предположить о каталитической активности силицидов железа. При этом, по-видимому, дисилицид железа обладает большей каталитической способностью. Данный вывод позволяет сделать предположение о том, что эффективным может оказаться не только введение в зону обработки алмаза чистых металлов-катализаторов, но и введение их соединений.

Выводы

Полученные в результате исследования влияния химически активных по отношению к углероду элементов на шлифование монокристаллов синтетических алмазов экспериментальные данные показывают, что дисилициды железа также являются катализаторами графитизации алмаза.

Применение покрытий на алмазных микропорошках, содержащих химически активные по отношению к углероду элементы, повышает эффективность обработки монокристалла синтетического алмаза примерно в 2 раза.

А.В. Ножкіна^{1,2}, Е.Р. Катаєва^{1,2}, А.П. Кручініна^{1,2}

¹Акціонерне Товариство «Науково-дослідний інститут природних, синтетичних алмазів та інструменту»

²Федеральна державна автономна освітня установа вищої освіти «Національний дослідницький технологічний університет «МІСіС»

ВПЛИВ ХІМІЧНО АКТИВНИХ ДО ВУГЛЕЦЮ ЕЛЕМЕНТІВ НА ОБРОБКУ МОНОКРИСТАЛІВ СИНТЕТИЧНИХ АЛМАЗІВ

В даній роботі представлені результати дослідження властивостей алмазних мікропорошків з покриттями Ni–Si–Sn і Fe–Si–Sn, які використовують для шліфування алмазів. Експериментально встановлено методом рентгенофазового аналізу склади покриттів, що включають інгібітори і стимулятори графітізації. Досліджено процес обробки монокристалів синтетичних алмазів мікропорошками з розробленими покриттями в порівнянні з непокритими порошками. Показано збільшення швидкості обробки монокристалів синтетичних алмазів в результаті застосування хімічно активних по відношенню до вуглецю сполук.

Ключові слова: алмазний мікропорошок, покриття, синтетичний алмаз, фізико-хімічна обробка.

A.V. Nozhkina^{1,2}, E.R. Kataeva^{1,2}, A.P. Kruchinina^{1,2}

¹Joint-Stock Company «Scientific-research institute for natural, synthetic diamonds and tools»

²National university of science and technology «MISIS»

THE EFFECT OF CHEMICALLY ACTIVE TO CARBON ELEMENTS ON SYNTHETIC DIAMOND GRINDING

The properties of diamond micro-powders with Ni–Si–Sn and Fe–Si–Sn coatings used for diamond grinding are discussed in this research. X-ray phase analysis was used to determine the compositions of coatings, including inhibitors and catalysts for graphitization. In comparison to uncoated powders, the technique of processing single crystals of synthetic diamonds with micro-powders with created coatings is explored. The addition of chemically active chemicals with regard to carbon results in an improvement in the processing speed of single crystals of synthetic diamonds.

Key words: diamond micro-powder, coating, synthetic diamond, physical and chemical processing.

Литература

1. Palyanov Y. N. The Many Facets of Diamond Crystals // Crystals. – 2018. – V. 8, N 2. – P. 72.
2. Rogalin V. E., Krymskii M. I., Krymskii K. M. Several Applications of Diamonds in High-Power Optics and Electronics // Journal of Communications Technology and Electronics. – 2018. – N 11. – P. 1326–1334.
3. Eaton-Magana S., Shigley J. E., Breeding C. M. Observations on hpht-grown synthetic diamonds: a review // Gems & Gemology. – 2017. – V. 53, N 3. – P. 262–284.
4. Stoupin S., Antipov S., Butler J. E., Kolyadin A. V., Katrusha A. Large-surface-area diamond (111) crystal plates for applications in high-heat-load wavefront-preserving X-ray crystal optics // Journal of Synchrotron Radiation. – 2016. – V. 23. – P. 1118–1123.

5. Bundy F. P., Bassett W. A., Weathers M. S., Hemley R. J., Mao H. K., Goncharov A. F. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; Updated through 1994 // *Carbon*. – 1996. – V. 34, N 2. – P. 141–153.
6. Ножкина А.В., Костиков В.И., Дудаков В.Б. Физико-химические процессы на межфазной поверхности алмаза с обрабатываемым материалом // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 15. –К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2012. – С. 351–358.*
7. Ножкина А.В. Каталитическое фазовое превращение алмаза в графит // *Взаимодействие алмазов с жидкими и газовыми средами. Киев – 1984. – С. 83–87.*
8. Chen Y. Zhang L. *Polishing of Diamond Materials*. – Springer-Verlag London, 2013. – 174 p.
9. Ножкина А.В., Костиков В.И., Ральченко В.Г., Стопарева Н.Н., Разбегаев А.Ю., Катаева Э.Р., Заведеев Е.А. Механическая обработка алмазных монокристаллов алмазными микропорошками с покрытием // *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – Вып. 21 – Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2018. – С. 315–324.*

Поступила 06.07.21

References

1. Palyanov, Yu. (2018). The Many Facets of Diamond Crystals. *Crystals*, 8, 72.
2. Rogalin, V. E., Krymskii, M. I., Krymskii, K. M. (2018) Several Applications of Diamonds in High-Power Optics and Electronics. *Journal of Communications Technology and Electronics*, 11, 1326–1334.
3. Eaton-Magaña, S., Shigley, J. & Breeding, C. (2017). Observations on HPHT-Grown Synthetic Diamonds: A Review. *Gems and Gemology*, 53, 3, 262–284.
4. Stoupin, S. & Antipov, S. & Butler, J. et al. (2016). Large-surface-area diamond (111) crystal plates for applications in high-heat-load wavefront-preserving X-ray crystal optics. *Journal of Synchrotron Radiation*, 23, 1118–1123.
5. Bundy, F.P. & Bassett, W.A. & Weathers, et al. (1996). The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; Updated through 1994. *Carbon*, 34, 2, 141-153.
6. Nozhkina, A.V., Kostikov, V.I., Dudakov, V.B. (2012) Fiziko-khimicheskie processy na mezhfaznoi poverhnosti almaza s obrabatyvaemym materialom. [Physicochemical processes on the interfacial surface of the diamond with the processed material]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiya ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 15, 351–358. [in Russian]
7. Nozhkina, A.V. (1984) Kataliticheskoe fazovoe prevrashchenie almaza v grafit [Catalytic phase transformation of diamond into graphite]. *Vzaimodejstviealmazov s zhidkimi i hazovymi sredami [Interaction of diamonds with liquid and gas media]*. Kiev [in Russian].
8. Chen, Y., Zhang, L. (2013). *Polishing of Diamond Materials*. Springer-Verlag London.
9. Nozhkina, A.V., Kostikov, V.I., Ralchenko, V.G., et al. (2018) Mekhanicheskaya obrabotkaalmaznyh monokristallovalmaznymi mikroporoshkami s pokrytiem [Mechanical processing of diamond monocrystals by diamond micropowders with coating]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika i tekhnologiya ego izgotovleniia i primeneniia – Rock Destruction and Metal-Working Tools – Techniques and Technology of the Tool Production and Applications*, 21, 315-324. [in Russian].