

УДК 671.152

А. В. Ножкина, д-р техн. наук^{1,2}, **В. И. Костиков**, член-корр. РАН², **В. Г. Ральченко**, канд. физ.-мат. наук³, **Н. Н. Стопарева**⁴, **А. Ю. Разбегаев**², **Э. Р. Катаева**², **Е. А. Заведеев**³

¹ВНИИАЛМАЗ, Москва, ул. Гиряровского, 62, e-mail: nojkina@inbox.ru

²Национальный исследовательский университет «МИСиС», Москва, Ленинский пр. д.4

³ФГБУН «Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН», 119991, Москва, ул. Вавилова, 3, e-mail: ralchenko@nsc.gpi.ru

⁴ГНИИ конструкционных материалов на основе графита «НИИграфит» (АО «НИИграфит»), Электродная ул., 2, Москва, Россия, 111524

МЕХАНИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА АЛМАЗНЫХ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗНЫМИ МИКРОПОРОШКАМИ С ПОКРЫТИЕМ

Проведено исследование свойств и работоспособности микропорошков синтетических алмазов марки АСМ 10/7 КМ с химически активным по отношению к углероду покрытием на основе сплавов кремния по сравнению с микропорошков АСМ 10/7 без покрытия.

Экспериментально установлено, что покрытие увеличивает абразивную способность алмазного порошка на 15–22%. Показано также, что применение покрытий на алмазных порошках увеличивает их термостойкость вследствие уменьшения напряжений в кристаллах, а также залечивания трещин и других дефектов в зернах алмазных порошков. Экспериментально установлено, что микропорошок с покрытием имеет вдвое больший коэффициент съёма алмаза по сравнению с микропорошком без покрытия за счет эффекта влияния использования физико-химической среды на скорость обработки кристалла.

Ключевые слова: алмазный монокристалл, алмазный микропорошок, покрытие, механическая обработка

Анализ теоретических расчетов и полученных нами экспериментальных данных по влиянию металлов на процессы упрочнения или химического разрушения алмаза позволил нам предложить способ управления производительностью обработки алмазов в бриллианты. Способ основан на применении для этой цели нового абразивного материала – алмазных микропорошков с покрытием, которое упрочняет зерно алмазного микропорошка, защищает его от графитизации и окисления и содержит на своей поверхности элементы, способствующие быстрому истиранию обрабатываемого алмаза, вследствие каталитической графитизации его поверхности [1]. Идея – объединение упрочняющего и ингибирующего действия покрытия на зерно алмазного абразива, и наличие в этом же составе покрытия катализатора окисления обрабатываемого монокристаллы алмаза – не имеет аналогов в мировой практике.

Следует отметить, что крупнейшие фирмы мира, производящие алмазные абразивы для ведущих областей промышленности, развивали исследовательские работы по улучшению качества, дифференцированному применению и созданию специальных марок алмазных порошков для инструментов, предназначенных для металлообработки, камнеобработки. Однако качество алмазных абразивов для применения их при обработке монокристаллов алмазов не претерпело сколько-нибудь значительных изменений, вследствие чего производительность их оставалась на уровне XX века.

Теоретический анализ показал, что нанесение на алмазы металлических покрытий позволяет упрочнить зерно алмазного абразива, повысить его работоспособность, увеличить тем самым срок действия алмазного инструмента [1]. В настоящее время во всем мире значительная часть алмазных шлифпорошков применяют с покрытиями, состоящими из сплавов металлов, окислов, карбидов, нитридов и т.д.

Известно, что прочность реальных твердых тел определяется не только их физико-химической природой, а существенным образом зависит от дефектности структуры. В структуре, например, зерна алмазного абразива всегда имеются различного вида дефекты, такие как микро и макротрещины, различного происхождения полости и включения, границы зерен и блоков структуры, скопления дислокаций и т.д.

В процессе работы таким зерном оно деформируется, в окрестности дефектов создается высокая концентрация напряжений, что приводит к образованию зародышевых и росту уже имеющихся трещин, т.е. к локальному или полному разрушению зерна. Как показывает опыт, такое явление особенно характерно для случая хрупкого разрушения деформируемых твердых тел. Поэтому необходимо разработать способы повышения прочности хрупкого алмазного зерна. Наиболее оптимальным решением является нанесение покрытий на алмазные микропорошки с целью увеличения их работоспособности при обработке алмазов.

Теоретический анализ процессов обработки алмаза алмазными микропорошками с покрытием показал, что покрытие на микропорошках алмаза должно отвечать следующим требованиям.

- 1 Ускорить процесс графитизации поверхности обрабатываемого алмаза.
- 2 Уменьшить работу разрушения монокристалла алмаза.
- 3 Увеличить прочность микропорошков.
- 4 Защитить микропорошок от графитизации.

Работа разрушения алмаза зависит от величины свободной поверхностной энергии алмаза. В соответствии с теорией разрушения хрупких тел зависимость величины критического напряжения определяется формулой Гриффитса [6]

$$\sigma_{кр} = \sqrt{\frac{2E\gamma_{эф}}{\pi l_{кр}}}, \quad (1)$$

где σ – свободная поверхностная энергии твердого тела, кгс/см; l – полудлина трещины, см; E – модуль Юнга, кгс/см².

Было установлено, что расхождение между теоретической и действительной прочностью вещества обуславливается, прежде всего, состоянием их поверхности. Значительное влияние на прочность оказывают микроскопические поверхностные или внутренние трещины. Упругое напряжение концентрируется на краях таких трещин, где и начинается разрыв при сравнительно малой величине растягивающего усилия. Минимальное значение напряжения F , при котором хрупкий образец начинает разрушаться, определяется по формуле Гриффитса (1).

Выполненные нами исследования смачиваемости алмаза химически активными по отношению к углероду металлами показали, что свободная поверхностная энергия алмаза

уменьшается в контакте с ними, жидкие переходные металлы и кремний снижают свободную поверхностную энергию алмаза [1]. На основании этих результатов можно полагать, что при одновременном воздействии нагрузки на алмаз и контакта с жидким металлом, переходные металлы снижают прочность алмаза. Это подтверждено экспериментально [3, 4].

Поэтому необходимо разработать способы повышения прочности хрупкого алмазного зерна. Наиболее оптимальным решением оказалось создание покрытий на алмазных микропорошках с целью увеличения работоспособности алмазных порошков, применяемых для обработки алмазов и других труднообрабатываемых материалов [2, 3]. Покрытия из металлов и сплавов повышают прочность алмаза вследствие влияния пластичности металла, входящего в состав покрытия, на процесс разрушения в соответствии с принципом Ирвина-Орвана, согласно которому, при распространении трещины в квазихрупком материале, содержащим пластическую составляющую, микропластические деформации сосредоточены в тонком слое материала, примыкающем к поверхности трещины [5]. Отсюда следует, что при учете предельного напряжения нужно принимать во внимание не только поверхностную энергию твердого хрупкого тела $\sigma_{т-г}$, но и энергию пластической деформации, затрачиваемую на образование единицы новой поверхности $\gamma_{пл}$. В этом случае формула для определения величины удельных напряжений принимает вид:

$$F = \sqrt{\frac{2E(\sigma_{т-г} + \gamma_{пл})}{\pi d}} \quad (2)$$

Обозначения те же, что и в формуле (1); $\gamma_{пл}$ – удельная работа пластической деформации на единицу поверхности трещины при квазихрупком разрушении.

Таким образом, используя принцип Ирвина-Орвана, возможно управление реальной прочностью алмаза путем подбора состава покрытия. В качестве химически активной среды, влияющей на уменьшение работы разрушения алмаза вследствие снижения свободной поверхностной энергии и усиления каталитической графитизации алмаза [1, 7– 9], мы выбрали металлы VIII группы периодической системы элементов Менделеева, которые наносили на алмазные микропорошки различными методами. В качестве металла, ингибирующего графитизацию алмазных микропорошков, был выбран кремний, образующий с углеродом прочный в термодинамическом отношении карбид кремния, а с кислородом – прочный оксид. Причем, метод нанесения покрытия обеспечивал повышенное содержание кремния в виде карбида кремния на поверхности алмазного порошка и преимущественное содержание никеля в поверхностном слое покрытия, контактирующего с поверхностью обрабатываемого монокристалла алмаза [2], Присутствие карбида кремния и незначительного количества никеля и олова на межфазной границе алмаз – покрытие предохраняло его от графитизации и обеспечивало повышение прочности алмазного порошка с покрытием по сравнению с непокрытым алмазным порошком [3], как это следует из уравнения (2).

Для достижения поставленной цели были сформулированы основные задачи:

1. В процессе обработки алмазными порошками в зоне контакта возникают высокие температуры, которые приводят к разрушению алмазных абразивов. В связи с этим было необходимо исследовать: а) влияние температуры на прочность алмазных порошков без покрытия; б) влияние температуры на прочность алмазных порошков с покрытием.

2. Исследовать фазовый состав покрытия для выявления наличия катализатора, графитизации и упрочняющего слоя.

3. Провести исследование работоспособности алмазных микропорошков с покрытием при огранке алмаза, чтобы показать влияние микропорошков с покрытием, содержащим катализаторы графитизации алмаза, на скорость его обработки.

4. Исследовать рельеф и шероховатость поверхности алмаза, обработанной микропорошками с покрытием.

На основании изложенных выше рекомендаций были разработаны технологические процессы получения алмазных материалов с заданными свойствами, в том числе алмазные микропорошки с покрытием КМ 20 по модифицированной технологии, предназначенные для обработки природных монокристаллов алмаза в бриллианты и ограненных ювелирных вставок из синтетических алмазов. Исследование влияния покрытия на процесс механической обработки крупных монокристаллов синтетических алмазов проведено впервые. Для исследований были выбраны кристаллы синтетических алмазов типа Ib (массой 1,2 ct) и IIa (массой 4,4 ct).

Было проведено исследование влияния покрытия на прочность алмазных шлифпорошков отечественного производства. Показано, что покрытие упрочняет алмазные порошки.

Показатель прочности увеличивается с нанесением покрытия вследствие влияния пластичности металла на процесс разрушения согласно исследованиям Ирвина-Орована.

После растворения покрытия показатели прочности выше, чем до его нанесения, потому что металл проникает в тонкие каналы, из которых его трудно вытравить, так как образуются карбидные прослойки.

Состав покрытия на микропорошках, применяемых для огранки алмаза, определяли методом рентгенофазового анализа, который проводили на автоматизированной рентгеновской установке ДРОН-4. Результаты рентгенофазового анализа представлены на рис. 1–5.

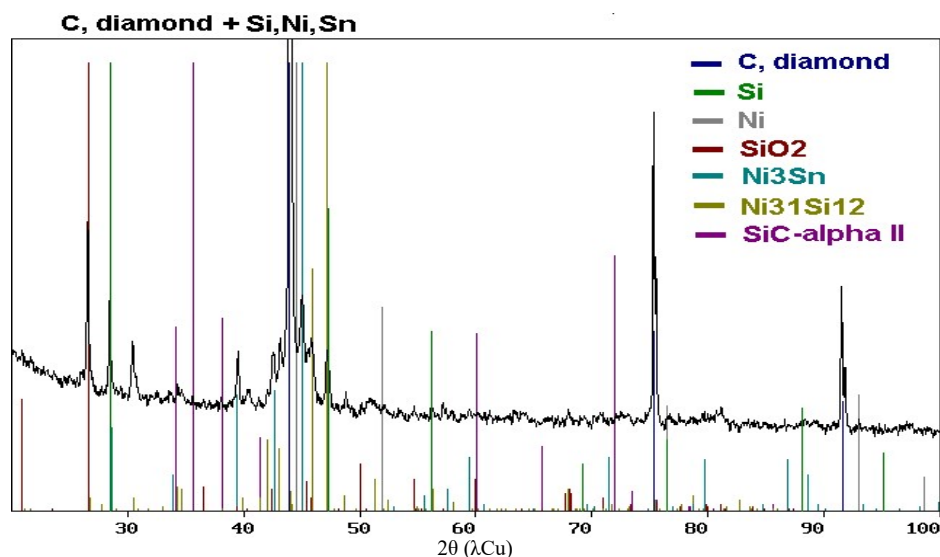


Рис. 1. Рентгенограмма покрытия КМ-20

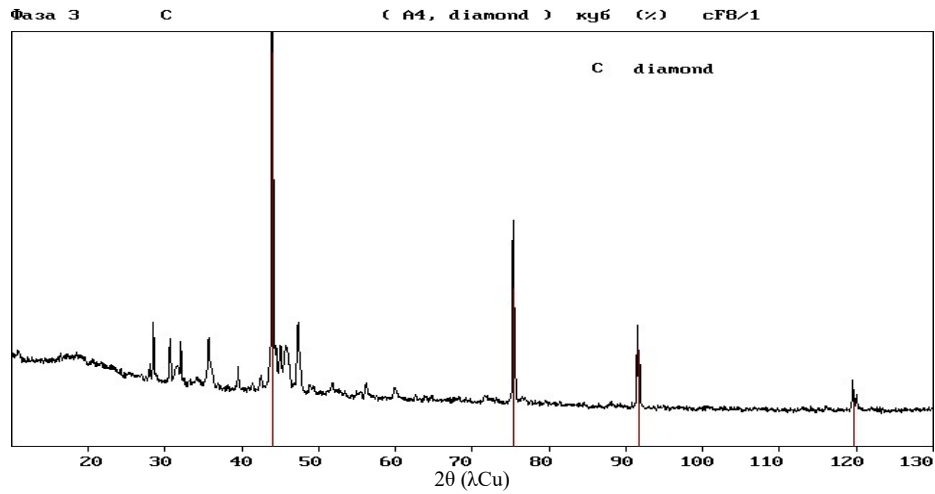


Рис. 2. Рентгенограмма покрытия КМ-20 с выделенной фазой C-diamond

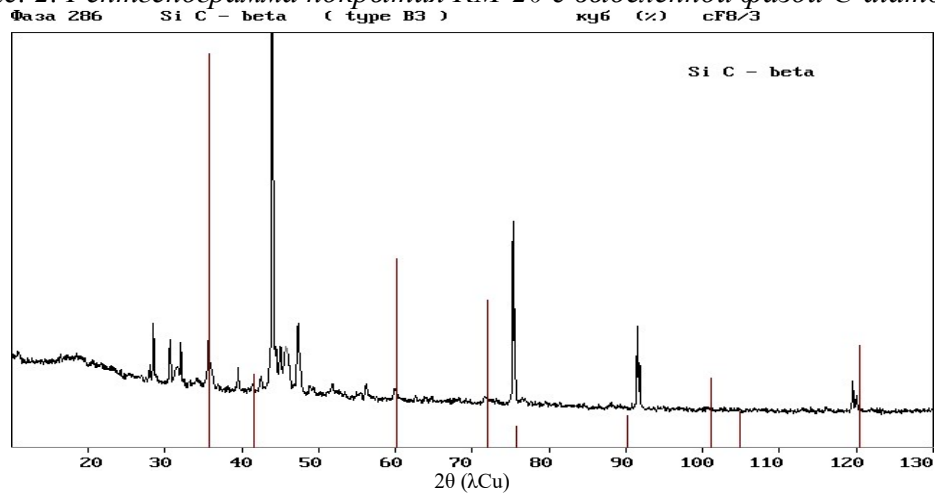


Рис. 3. Рентгенограмма покрытия КМ-20 с выделенной фазой SiC-beta

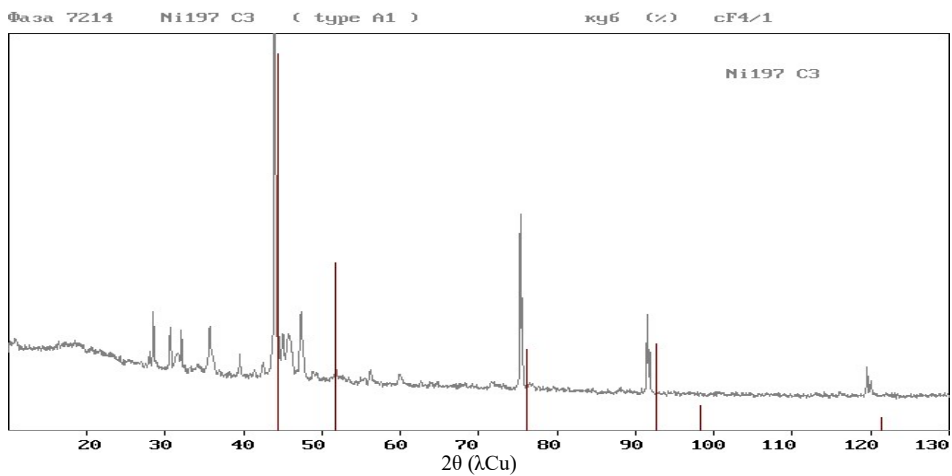


Рис. 4. Рентгенограмма покрытия КМ-20 с выделенной фазой Ni₁₉₇C₃

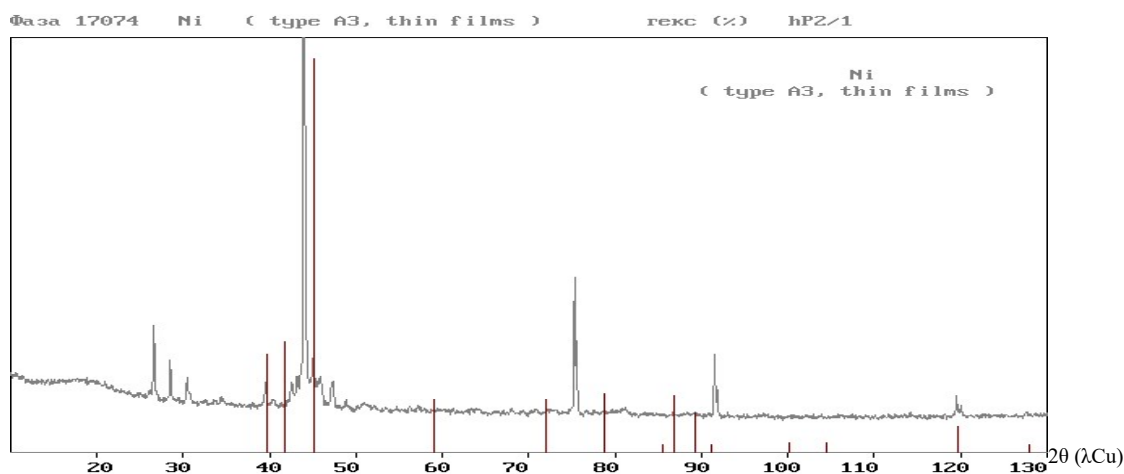


Рис. 5. Рентгенограмма покрытия КМ-20 с выделенной фазой Ni

Результаты рентгенофазового анализа показали, что покрытие КМ-20 содержит:

- модификации карбида кремния;
- никель, присутствующий в виде тонкой прослойки;
- двухкомпонентные сплавы никеля с кремнием, оловом и углеродом.

Установлено отсутствие графита (рис. 2). Оксид и карбид кремния (рис. 1 и 3) защищает поверхность алмазного зерна от графитизации и окисления. Никель (рис. 5) является сильным катализатором фазового превращения алмаза в графит. Интересно отметить, что этот состав покрытия получен при более низких температурах по сравнению с базовым, хотя по работоспособности алмазный порошок с покрытием КМ-М работает несколько лучше, что, по-видимому, связано с образованием устойчивых оксидов кремния.

Результаты сравнительных испытаний алмазных микропорошков с покрытием КМ20 при огранке монокристаллов новых видов синтетических алмазов, выполненных в колледже предпринимательства № 11, представлены в таблице.

Средняя скорость обработки монокристалла синтетического алмаза

АСМ 10/7 КМ20		АСМ 10/7	
Общее время обработки	Изменение массы	Общее время обработки	Изменение массы
11 мин	0,044 карат	11 мин	0,025 ct
Средняя скорость обработки 0,004 карат/мин		Средняя скорость обработки 0,002 карат/мин	

В процессе исследования получены результаты изменения массы и высоты образца после шлифования с фиксированным интервалом времени. Масса образца измерялась на аналитических весах с точностью до 0,001 карата, высота образца измерялась индикатором типа Лэверидж, точностью измерения 0,01 мм. Результаты измерений представлены на рис. 6, показывающие изменения массы монокристалла алмаза в процессе огранки в зависимости

от марки применяемого микропорошка (АСМ 10/7 без покрытия и АСМ 10/7 с покрытием КМ20).

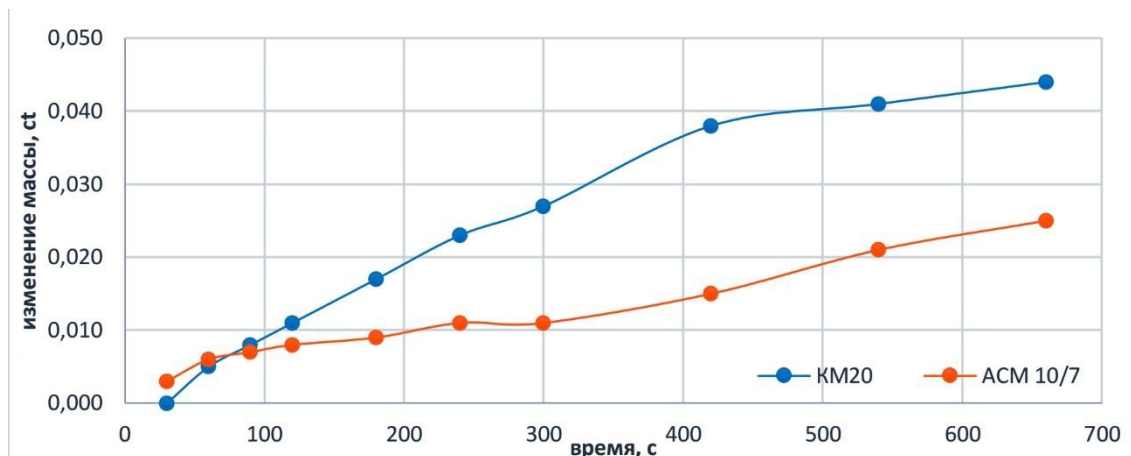


Рис. 6. Изменение массы алмаза в процессе огранки микропорошками с покрытием КМ и без покрытия, в зависимости от времени механической обработки

Разработана методика проведения исследования, подготовлен опытный образец – монокристалл природного алмаза (рис. 7), подготовлены «сухим» методом два ограночных диска, шаржированных микропорошком АСМ 10/7 и микропорошком с покрытием 10/7 КМ20 (рис. 8).



Рис. 7. Монокристалл природного алмаза, подготовленный к эксперименту



Рис. 8. Ограночный диск, шаржированный для эксперимента

Анализ полученных данных показывает, что применение алмазных порошков с покрытием КМ увеличивает скорость обработки монокристаллов синтетического алмаза в два раза за счет эффекта влияния физико-химической среды на скорость обработки кристалла. То есть, помимо механического скалывания частиц с поверхности обрабатываемого кристалла, происходит графитизация этой поверхности, что существенно облегчает процесс съема материала.

После огранки проводили исследование шероховатости поверхности монокристалла алмаза, обработанного микропорошками с покрытием KM-20 на интерференционном микроскопе ZYGO NewView 5000. В результате проведённых измерений, получили значения Ra для двух видов поверхности монокристалла алмаза: обработанного алмазными микропорошками с покрытием и непокрытыми. Результаты исследования приведены на рис. 9.

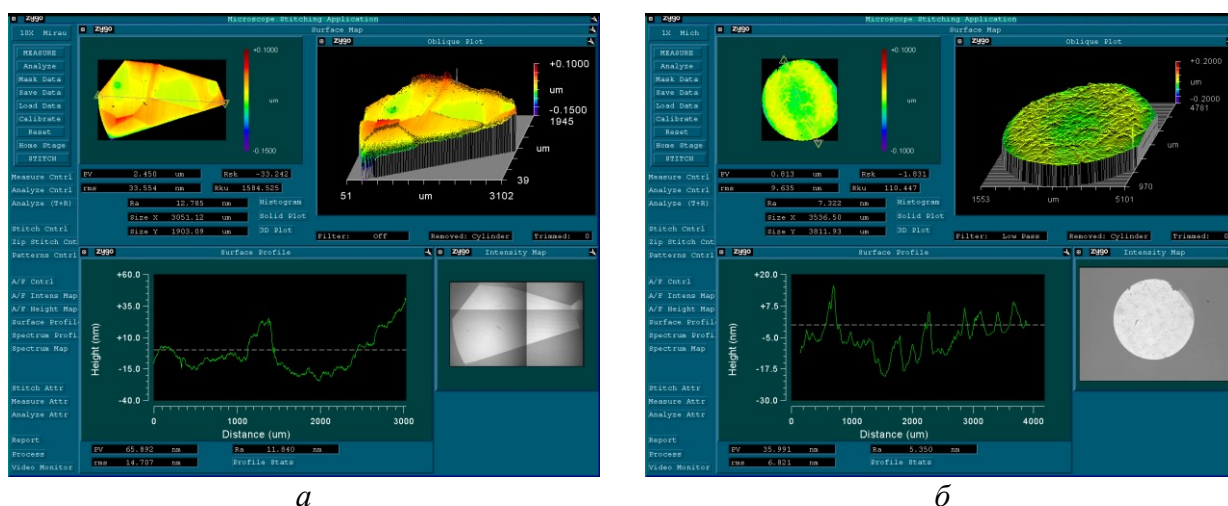


Рис. 9. Рельеф и шероховатость поверхности монокристалла алмаза: а – обработанного алмазными микропорошками без покрытия, б – алмазными микропорошками с покрытием KM-20 Н

Снижение шероховатости поверхности объясняется уменьшением свободной поверхностной энергии за счет химического взаимодействия алмаза с металлом, входящими в состав покрытия, которая определяет критическую нагрузку разрушения. При меньших нагрузках откалываются более мелкие алмазные частицы, рельеф должен характеризоваться меньшей шероховатостью.

Таким образом, экспериментально установлено:

1. покрытия из сплавов кремния с металлами повышают прочность алмазных порошков вследствие влияния пластичности металла на процесс разрушения;
2. покрытие KM-20 защищает зерна алмазных порошков от графитизации за счет наличия карбида кремния, который является ингибиторами графитизации;
3. скорость огранки монокристаллов синтетических алмазов порошками марки АСМ 10/7 с покрытием из сплавов кремния в 2 раза превышает скорость их огранки с применением алмазных микропорошков без покрытия при достижении наноразмерной шероховатости обработанной поверхности.

Изложенные в данной работе научные и практические результаты свидетельствуют об определяющем влиянии физико-химических процессов, протекающих в зоне контакта обрабатываемого монокристалла синтетического алмаза с алмазным микропорошком на производительность процесса изготовления ювелирной вставки.

Использование микропорошков с покрытием вдвое эффективнее, чем непокрытых, за счет увеличения производительности процесса.

Проведено дослідження властивостей і працездатності мікропорошків синтетичних алмазів марки АСМ 10/7 КМ з хімічно активним по відношенню до вуглецю покриттям на основі сплавів кремнію в порівнянні з мікропорошків АСМ 10/7 без покриття.

Експериментально встановлено, що покриття збільшує абразивну здатність алмазного порошку на 15–22%. Показано також, що застосування покриттів на алмазних порошках збільшує їхню термостійкість внаслідок зменшення напруги в кристалах, а також заліковування тріщин і інших дефектів в зернах алмазних порошків. Експериментально встановлено, що мікропорошок з покриттям має вдвічі більший коефіцієнт знімання алмаза в порівнянні з мікропорошками без покриття за рахунок ефекту впливу використання фізико-хімічної середовища на швидкість обробки кристала.

Ключові слова: алмазний монокристал, алмазний мікропорошок, покриття, механічна обробка

A. V. Nozhkina, V. I. Kostikov, V. G. Ralchenko, N. N. Stopareva,

A. Yu. Razbegaev, E. R. Kataeva, E. A. Zavedeev

**MECHANICAL PROCESSING OF DIAMOND MONOCRYSTALS BY DIAMOND
MICROPROUTS WITH COATING**

The properties and working capacity of micropowders of synthetic diamonds of grade ACM 10/7 KM with a chemically active coating on carbon based on silicon alloys as compared to micropowder ACM 10/7 without coating were investigated.

It has been experimentally established that the coating increases the abrasive ability of the diamond powder by 15-22%. It is also shown that the use of coatings on diamond powders increases their thermal stability due to the reduction of stresses in crystals, as well as the healing of cracks and other defects in grains of diamond powders. It has been experimentally established that the coated micropowder has a twice higher coefficient of diamond removal compared to the micropowder without coating due to the effect of the use of the physico-chemical medium on the processing speed of the crystal.

Key words: diamond single crystal, diamond micropowder, coating, machining

Литература

1. Ножкина А. В. Взаимодействие алмаза с металлами и сплавами // Вячеслав Петрович Елютин (1907–1993): ученый, педагог, гос. деятель / под ред. Ю. С. Карабасова. – М.: МИСиС: Руда и металлы, 2005.
2. Исследование контактного взаимодействия алмаза с покрытием / П. П. Отопков, А. В. Ножкина, В. И. Костиков и др. // Вопросы теории и практики алмазной обработки. Труды ВНИИалмаза. – 1977. – № 5. – С. 44–51.
3. Отопков П. П., Ножкина А. В. Влияние металлов на прочность алмазов // Алмазы. – 1971. – № 7. – С. 5–7.
4. Шульпяков Ю. Ф., Геншафт Ю. С. Взаимодействие алмазов с различными веществами в условиях высоких давлений и температур. Труды ВНИИАЛМАЗа. – 1974. – № 3. – С. 50–58.
5. Irwin G. R. Fracture // Handbuch der Physik VI / Flugge S., Ed. – Berlin: Springer-Verlag, 1958. – P. 551–590.
6. Панасюк В. В. Предельное равновесие хрупких тел с трещинами. Монография. — Киев: Наукова думка, 1968. – 246 с.
7. T. Evans, C. Phaal Imperfections in type I and type II diamonds. Proc. R. Soc. Lond. A. – 1962. – 270. – N 1343. – P. 538–552; DOI: 10.1098/rspa.1962.0243.

8. Bandy F. P., Bovekerk H. P., Strong H. M., Wentorf R. H. Diamond-Graphite Equilibrium Line from Growth and Graphitization of Diamond // *J. Chem. Phys.* – 1961. – 35. – N 2. – P. 383–391.
9. Ножкина А.В. Влияние металлов на фазовое превращение алмаза в графит // Труды ВНИИАЛМАЗа. – 1982. – № 4.

Поступила 26.07.18

References

1. Nozhkina, A. V. (2005) Vzaimodeistvie almaza s metallami I splavami [The interaction of diamond with metals and alloys]. *Viacheslav Petrovich Eliutin (1907–1993): uchenyi, pedagog, gos. Deiatel [Vyacheslav Petrovich Elyutin (1907-1993): scientist, teacher, statesman]*. Yu. Karabasov (Ed.); MISiS. Moskow: Ruda I metally. [In Russian].
2. Otopkov, P. P., Nozhkina, A. V., Kostikov, V. I., et al. (1977). Issledovanie kontaktnogo vzaimodeistviia almaza s pokritiem [Investigation of the contact interaction of diamond and coating]. *Voprosy teorii I preaktiki almaznoi obrabotki. Trudi VNIImalmaz – Issues of theory and practice of diamond processing. Proceedings of VNIImalmaz, 5*, 44–51. [In Russian].
3. Nozhkina, A. V., & Otopkov, P. P. (1971). Vliianie metallov na prochnost almazov [The influence of metals on the strength of diamonds]. *Almazы – Diamonds, 7*, 5–7. [In Russian].
4. Shulpiakov, Yu. F., & Genshaft, Yu. S. (1974). Vzaimodeistvie almazov s razlichnimi vtshchestvami v usloviakh vysokikh davlenii I temperatur. *Trudi VNIImaliza – Proceedings of VNIImalmaz, 3*, 50–581. [In Russian].
5. Irwin, G. R. (1958). Fracture. *Handbuch der Physik VI*. Flugge, S. (Ed.); (pp. 551–590). Berlin: Springer-Verlag.
6. Panasiuk, V. V. (1968). Predelnoe ravnovesie khrupkikh tel s treshchinami. Monografiia [Limit equilibrium of brittle bodies with cracks. Monograph]. Kiev: Naukova dumka. [In Russian].
7. Evans, T., & Phaal C. (1962). Imperfections in type I and type II diamonds. *Proc. R. Soc. Lond., Vol. A270, 1343*, 538–552.
8. Bandy, F. P., Bovekerk, H. P., Strong, H. M., & Wentorf, R. H. (1961). Diamond-Graphite Equilibrium Line from Growth and Graphitization of Diamond. *J. Chem. Phys., Vol. 35, 2*, 383–391.
9. Nozhkina, A. V. (1982). Vliianie metallov na fazovoe prevrashchenie almaza v grafit [The influence of metals on the phase transformation of diamond into graphite]. *Trudi VNIImaliza – Proceedings of VNIImalmaz, 4*. [In Russian].