

**Галина ІЛЬНИЦЬКА, Тетяна ПРИХНА, Валерій ЛАВРІНЕНКО,
Володимир СМОКВИНА, Ірина ЗАЙЦЕВА, Анатолій ЗАКОРА**

ДОСЛІДЖЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ ТРИВКОСТІ ВИСОКОМІЦНИХ АЛМАЗНИХ ПОРОШКІВ

*Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля Національної академії наук України
вул. Автозаводська, 2, Київ, 04074, Україна. E-mail: gil-ism@ukr.net, vsmokvyna@gmail.com*

**Halyna IL'NITSKAYA, Tatiana PRIKHNA, Valeriy LAVRINENKO,
Volodymyr SMOKVYNA, Iryna ZAITSEVA, Anatolii ZAKORA**

RESEARCH OF CORROSION RESISTANCE HIGH-STRENGTH DIAMOND GRINDING POWDERS

*V. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine
2, Avtozavodska St., Kyiv, 04074, Ukraine. E-mail: gil-ism@ukr.net, vsmokvyna@gmail.com*

ABSTRACT

One of the most important characteristics of diamond powders during their interaction with gaseous media is oxidation resistance. As a result of improving the process of diamond synthesis, a number of leading domestic and foreign companies obtained diamond powders synthesized in various growth systems of different dispersion and strength. Studies of the effect of gas-phase oxidation were carried out in air on diamond powders of different dispersion synthesized in systems Fe–Ni–C and Fe–Co–C. For the study, samples were made from high-strength diamonds of the AS200 grade with grit sizes 250/200, 315/250 and 400/315.

Previously, before the start of the oxidation process, diamond grinding powders were separated in a magnetic field of different strengths with the release of magnetic and non-magnetic fractions of the powders, which differ in specific magnetic susceptibility and, accordingly, in the content of intracrystalline metal inclusions in them. Samples of diamonds of different grain sizes were subjected to oxidation at a temperature of 900 °C and 950 °C for various times from 10 minutes to 6 hours. In parallel, under the same conditions, diamond powders were processed in an argon atmosphere.

The results of the oxidation of diamond grains were estimated by the decrease in their mass before and after oxidation (Δm , %). A comparison of the results of experiments on the gas-phase oxidation of diamond grinding powders of different grades and grains is proposed to be evaluated by the change in the oxidation rate of diamonds with their 10% weight loss.

It is shown that the oxidation of high-strength diamond grinding powders AS200, synthesized in Fe–Ni–C and Fe–Co–C systems, in air is significantly higher than in an inert one. With an increase in the dispersion of high-strength diamonds, the loss of their mass decreases and the rate of gas-phase oxidation increases. The experiments showed that with increasing temperature and heat treatment time, the mass loss of diamonds synthesized both in the Fe–Ni–C and Fe–Co–C systems increases. With an increase in the content of intracrystalline metallic inclusions in diamonds, as in diamonds of magnetic fractions, compared with diamonds of non-magnetic fractions, their oxidation rate increases. In this regard, we have developed a special thermochemical treatment of diamond powders, which can significantly reduce the concentration of metal impurities, which significantly increased their resistance to oxidation in a gas environment and improve the operational characteristics of the tool.

KEY WORDS: *diamond, grinding powders, strength, thermal stability, surface imperfection, corrosion resistance, oxidation rate.*

ВСТУП

Розширення області застосування нових видів алмазного інструменту призвело до використання високоміцних синтетичних алмазів підвищеної якості з контрольованими характеристиками по міцності і термостійкості (згідно з нормативною документацією України) [1, 2].

Як правило, робота алмазного інструменту здійснюється на повітрі при температурах не менше 1000 °С. У зв'язку з цим, дослідження корозійної стійкості алмазів в повітряному середовищі при високотемпературній обробці є досить актуальним. Зазвичай, термостійкість порошків надтвердих матеріалів, в тому числі і порошків синтетичного алмазу, визначається здатністю зерен зберігати характеристики міцності в результаті термічної обробки при певних температурах. Для розробки способів виготовлення інструментів необхідно використання термічно міцних зерен алмазних шліфпорошків. Термічна міцність зерен алмазів, яку ми не ототожнюємо з поняттям термостійкості (теплостійкості), тісно пов'язана з графітизацією і окисленням, тобто процесами, що протікають на поверхні зерен алмазних шліфпорошків при нагріванні [3].

Однією з найважливіших характеристик алмазних порошків при взаємодії їх з газовими середовищами є стійкість до окислення. Процесу окислення алмазних порошків марок не вище АС50 присвячено ряд робіт [4, 5]. Показано, що одним з важливих чинників впливу на процес окислення алмазів є природа і кількісний склад домішок.

В результаті вдосконалення процесу синтезу алмаза низкою провідних вітчизняних і зарубіжних фірм отримані порошки різної дисперсності та високої міцності, синтезовані в різних ростових системах, як правило, із застосуванням феросплавів (марки АС160 і вище).

Тому метою цієї роботи є дослідження кінетики процесу окислення високоміцних порошків алмазу, що синтезовані із застосуванням феросплавів, в повітряному середовищі при температурних режимах роботи алмазного інструменту.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Дослідження впливу газозфазного окислення виконували в повітряному та інертному середовищах на порошках алмазу різної дисперсності, що синтезовані в системах залізо-нікель-вуглець, залізо-кобальт-вуглець. Для дослідження були виготовлені зразки з високоміцних алмазів марки АС200 зернистостей 250/200, 315/250 і 400/315. Попередньо перед початком процесу окислення шліфпорошки алмазу були розділені в магнітному полі різної інтенсивності з виділенням магнітної і немагнітної фракцій порошків, що розрізняються між собою за питомою магнітною сприйнятливостю (χ) і відповідно за змістом в них внутрішньокристалічних металевих включень (β) [6]. Зразки алмазів різних зернистостей піддавалися окисленню при температурах 900 °С і 950 °С протягом різного часу від 10 хвилин до 6 годин. Паралельно при тих же умовах проводилася обробка алмазних порошків в атмосфері аргону.

Загальний вміст домішок і включень і їх елементний склад в порошках алмазу вимірювали методом рентгенофлуоресцентного інтегрального аналізу з використанням растрового електронного мікроскопу «BS-340» і енергодисперсного аналізатора рентгенівських спектрів «Link-860». Для визначення елементного складу домішок і включень застосовували перероблену програму кількісного аналізу ZAF-4FLS, розроблену фірмою Link (Англія).

Характеристики міцності алмазних шліфпорошків визначали за зміною показників міцності при статичному руйнуванні зерен алмазу (P, H) [7].

Результати окислення зерен алмазу оцінювали за втратою їх маси до і після окислення. Порівняння результатів експериментів газозфазного окислення алмазних шліфпорошків різних зернистостей оцінювали за зміною швидкості окислення алмазів (V, g/s) при їх 10 % втраті маси.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Після поділу в магнітному полі алмазів зернистості 315/250 для кожної ростової системи були виготовлені зразки алмазів з магнітною, немагнітною і вихідною фракціями, які піддавалися термоокисленню при температурі 900 °С у повітряному і інертному середовищах. В отриманих зразках алмазів визначали показники міцності при статичному руйнуванні зерен і швидкість їх окислення, а також значення питомої магнітної сприйнятливості і змісту внутрішньокристалічних металевих включень. Результати цих досліджень представлені в табл. 1.

Таблиця 1. Результати досліджень шліфпорошків алмазу, синтезованих в системах Fe–Ni–C і Fe–Co–C
 Table 1. Results of researches diamond grinding powders, synthesized in systems Fe–Ni–C and Fe–Co–C

| Фракція | $\chi \cdot 10^{-8}$, m ³ /kg | β , mass. % | Характеристика міцності P, H | Швидкість окислення, V, g/s | |
|-----------------|--|-------------------------|---------------------------------|--------------------------------|----------|
| | | | | на повітрі | в аргоні |
| Система Fe–Ni–C | | | | | |
| магнітна | 22,7 | 0,538 | 216,1 | 8,9 | 4,2 |
| немагнітна | 3,0 | 0,315 | 354,9 | 3,9 | 2,2 |
| вихідна | 9,8 | 0,427 | 289,3 | 7,7 | 5,9 |
| Система Fe–Co–C | | | | | |
| магнітна | 49,5 | 0,835 | 189,0 | 10,3 | 4,8 |
| немагнітна | 11,2 | 0,452 | 319,0 | 5,4 | 2,3 |
| вихідна | 29,6 | 0,624 | 267,0 | 7,8 | 6,7 |

З табл. 1 випливає, що значення швидкості окислення, як в повітряному середовищі, так і в інертному, синтезованих в системах Fe–Ni–C і Fe–Co–C алмазних шліфпорошків магнітних, немагнітних і вихідних фракцій, що відрізняються між собою питомою магнітною сприйнятливістю, міцністю і вмістом внутрішньокристалічних включень, близькі. Природно, алмази швидше окислюються на повітрі, ніж в інертному середовищі. При цьому швидкість окислення магнітних фракцій приблизно в 2 рази вища, ніж немагнітних.

Результати окислення алмазів зернистостей 250/200, 315/250 і 400/315, що синтезовані в системі Fe–Ni–C, при температурі 900 °C протягом різного часу від 10 min до 6 h представлені на рис. 1.

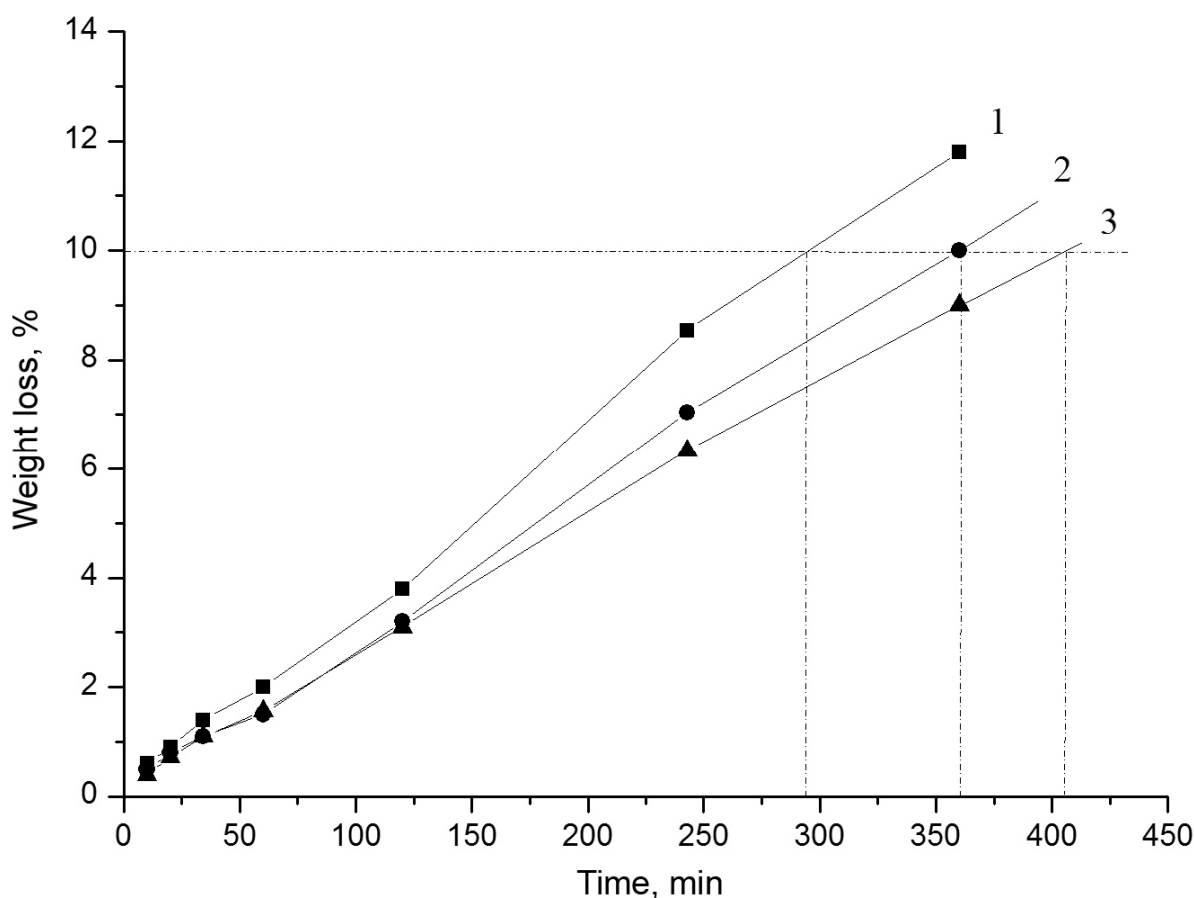


Рис. 1. Кінетика втрати маси при температурі 900 °C алмазів різних зернистостей (250/200 (1)), 315/250 (2) та 400/315 (3)), що синтезовані в системі Fe–Ni–C.

Fig. 1. Kinetic of loss of weight in time at temperature 900 °C of the diamonds of different grinding powders: 250/200 (1), 315/250 (2) and 400/315 (3) synthesized in system Fe–Ni–C.

Як випливає з рис. 1, зі збільшенням часу окислення зростає втрата маси зразків всіх зернистостей, але втрата маси алмазів зернистості 250/200 більша, ніж алмазів зернистості 400/315. Так, після термічної обробки протягом 120 min. (2 h), Δm для алмазів зернистості 250/200 склала 3,8 %, для 315/250 - 3,1 % і 400/315 - 2,9 %. Таким чином, з ростом крупності зерен алмазу їх втрати маси при термообробці при температурі 900 °C зменшуються приблизно на 30 %. Швидкість окислення алмазів при втраті маси $\Delta m = 10\%$ при температурі 900 °C для алмазних шліфпорошків зернистості 250/200 склала 0,034 g/min., 31/250 - 0,027 g/min. і 400/315 - 0,023 g/min.

Після термічної обробки протягом 6 годин втрата маси алмазів марки АС200, що синтезовані в системі Fe-Ni-C, стає для зернистостей: 250/200 - 11,8 %, 315/250 - 10,0 %, 400/315 - 8,5 %.

Алмази марки АС200, синтезовані в системі Fe-Ni-C зернистостей: 250/200, 315/250 і 400/315, піддавалися окисленню при температурі 950 °C протягом 30, 60 і 120 min. Встановлено, що зі збільшенням часу окислення, також зростає втрата маси зразків всіх зернистостей, при цьому втрата маси алмазів зернистості 250/200 більша, ніж алмазів зернистості 400/315. Після термічної обробки протягом 120 хвилин, втрата маси алмазів всіх зернистостей у порівнянні з втратою маси алмазів після термічної обробки при температурі 900 °C збільшилася не більше ніж на 10 %

Швидкість окислення алмазів при втраті маси $\Delta m = 10\%$ при температурі 950 °C для алмазних шліфпорошків зернистості 250/200 склала 0,040 g/min., 31/250 - 0,031 g/min. і 400/315 - 0,027 g/min.

Дослідження газофазного окислення високоміцних алмазів марки АС200 зернистостей 315/250 і 400/315, що синтезовані в системі Fe-Co-C, також були виконані при температурах 900 °C і 950 °C. Результати окислення; при температурі 900 °C протягом різного часу від 10 min до 6 h представлені на рис. 2

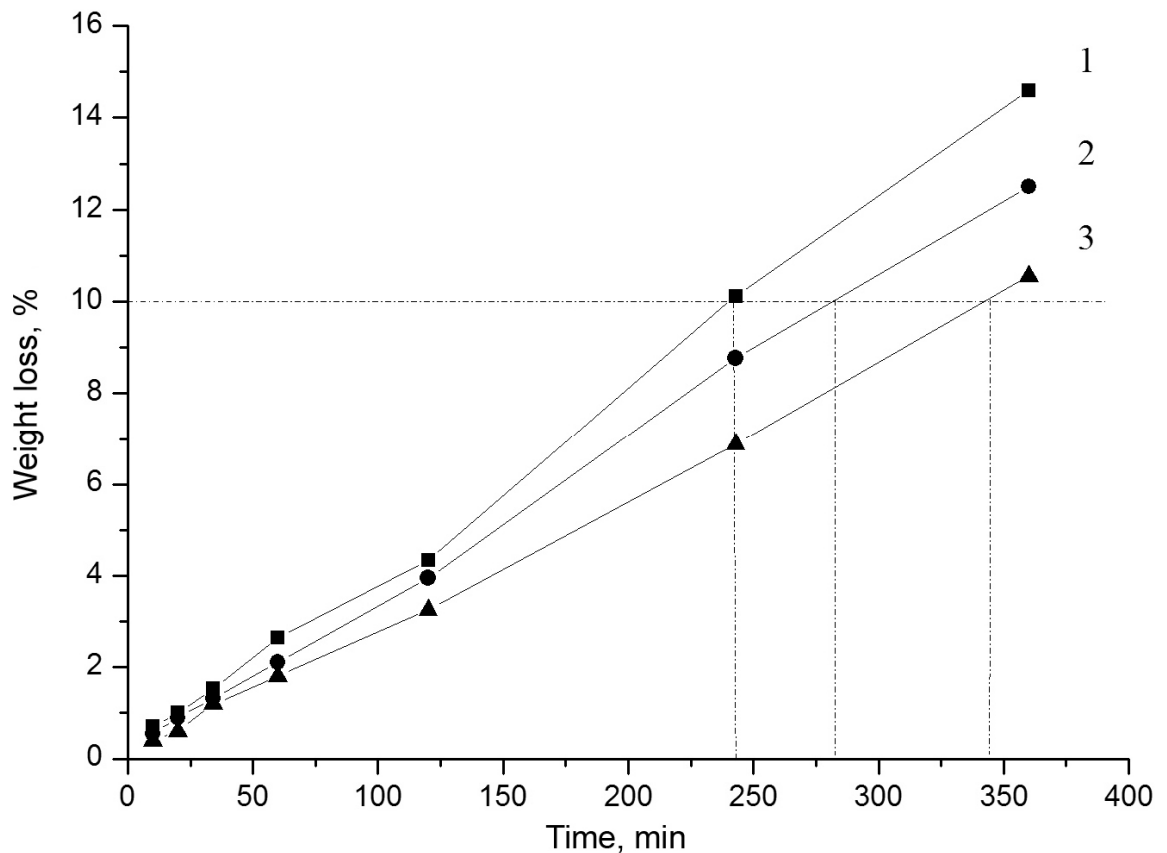


Рис. 2. Кінетика втрати маси при температурі 900 °C алмазів різних зернистостей (250/200 (1)), 315/250 (2) та 400/315 (3)), що синтезовані в системі Fe-Co-C.

Fig. 2. Kinetic of loss of weight in time at temperature 900 °C of the diamonds of different grinding powders: 250/200 (1), 315/250 (2) and 400/315 (3) synthesized in system Fe-Co-C.

Як випливає з рис. 2, зі збільшенням часу осислення, зростає втрата маси зразків всіх зернистостей, але втрата маси алмазів зернистості 250/200 більша, ніж алмазів зернистості 400/315. Так, після термічної обробки протягом 120 min (2 h), Δm для алмазів зернистості 250/200 становила 4,34 %, для 315/250 - 3,95 % і 400/315 – 3,10 %. Швидкість окислення алмазів при втраті в маси $\Delta m=10$ % при температурі 900 °C для алмазних шліфпорошків зернистості 250/200 становила 0,041 g/min., 315/250 – 0,037 g/min. та 400/315 – 0,029 g/min.

Алмази марки AC200 зернистостей 250/200, 315/250 та 400/315, що синтезовані в системі Ni–Co–C, піддавались окисленню при температурі 950 °C протягом 30, 60 і 120 min. Встановлено, що зі збільшенням часу окислення, втрата маси зразків всіх зернистостей зростає, при цьому втрата маси алмазів зернистості 250/200 більше, ніж алмазів зернистості 400/315. Після термічної обробки протягом 120 min, втрата маси алмазів всіх зернистостей у порівнянні з втратою маси алмазів після термічної обробки при температурі 900 °C збільшилась не більше ніж 10 % Швидкість окислення алмазів при втраті маси $\Delta m=10$ % при температурі 950 °C для алмазних шліфпорошків зернистості 250/200 склала 0,045 g/min, 31/250 – 0,039 g/min та 400/315 – 0,032 g/min.

У табл. 2 наведені швидкості окислення алмазів (при $\Delta m = 10\%$), що синтезовані в системах Fe–Ni–C і Fe–Co–C, зернистостей 250/200, 315/250 і 400/315 для температур 900 °C і 950 °C

Таблиця 2. Швидкість окислення алмазів (при $\Delta m = 10$ %), що синтезовані в системах Fe–Ni–C і Fe–Co–C, зернистостей 250/200, 315/250 і 400/315 для температур 900 °C і 950 °C

Table 2. The oxidation rate (at $\Delta m=10\%$) synthesized in Fe–Ni–C and Fe–Co–C systems, grain sizes 250/200, 315/250 and 400/315 for temperatures of 900 °C and 950 °C

| Зернистість | Швидкість окислення алмазів при різних температурах, g/min | |
|-----------------|--|--------|
| | 900 °C | 950 °C |
| Система Fe–Ni–C | | |
| 250/200 | 0,034 | 0,040 |
| 315/250 | 0,027 | 0,031 |
| 400/315 | 0,023 | 0,027 |
| Система Fe–Co–C | | |
| 250/200 | 0,041 | 0,045 |
| 315/250 | 0,037 | 0,039 |
| 400/315 | 0,029 | 0,032 |

Як виходить з табл. 2, швидкість окислення високоміцних алмазів марки AC200, що синтезовані в системах Fe–Ni–C і Fe–Co–C, збільшується при підвищенні температури газофазного окислення. Зі зростанням зернистості швидкість окислення алмазних шліфпорошків зменшується як при газофазному окисленні при 900 °C, так і при 950 °C.

Результати окислення алмазів при температурі 900 °C, що синтезовані в системі Fe–Ni–C, після розподілу їх в магнітному полі на магнітну і немагнітну фракції з різним вмістом внутрішньокристалічних включень, представлені на рис. 3.

Результати свідчать, що зміни швидкості окислення алмазних шліфпорошків залежать від вмісту в них внутрішньокристалічних металевих включень. Зі зростанням концентрації металевих домішок в алмазних порошках магнітної фракції зростає втрата маси алмазів і збільшується швидкість їх окислення.

Виходячи з вищенаведених даних, термостійкість до окислення на повітрі і міцність алмазних порошків залежать від концентрації в них металевих домішок. Що більша кількість металевих домішок міститься в алмазних порошках, то нижчі термостійкість до окислення і міцність. Тому доцільним є розроблення спеціальної термохімічної обробки алмазних порошків, яка б суттєво знизила концентрацію металевих домішок, що дозволило б значною мірою підвищити їх стійкість до окислення в газовому середовищі та покращити експлуатаційні характеристики алмазного інструменту.

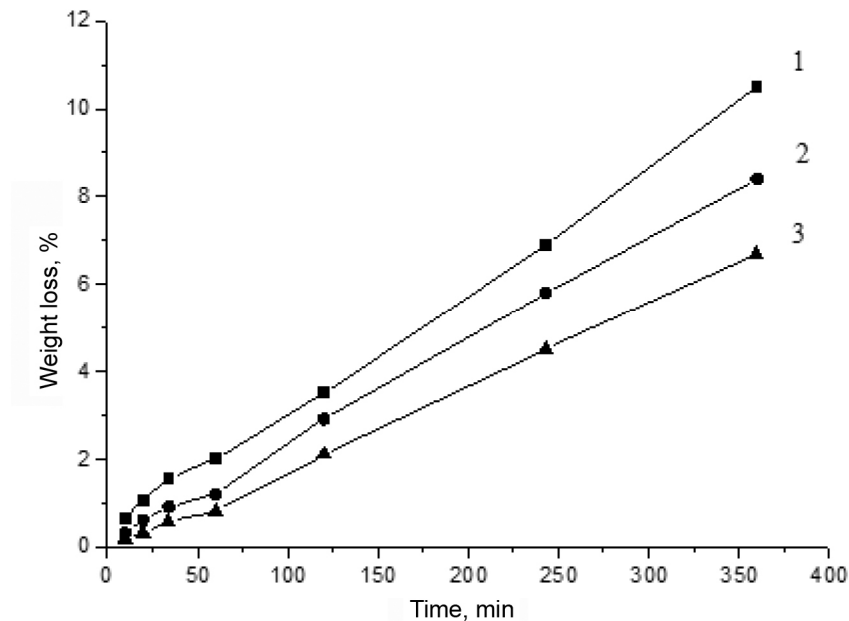


Рис.3. Кінетика втрати маси при температурі 900 °С синтезованих в системі Fe–Ni–C алмазів зернистості 400/315 вихідних (2), магнітних (1) і немагнітних фракцій (3).

Fig.3. Kinetic of loss of weight in time at temperature 900 °C of the diamonds synthesized in system Fe–Ni–C of grinding powders 400/315 initial (2), magnet (1) and nonmagnetic (3).

ВИСНОВКИ

1. Показано, що окислення високоміцних алмазних шліфпорошків марки АС200, що синтезовані в системах Fe–Ni–C і Fe–Co–C, у повітряному середовищі значно вище, ніж у інертному.

2. Встановлено, що зі збільшенням дисперсності високоміцних алмазів втрата їх маси збільшується і зростає швидкість газофазного окиснення.

3. Проведені експерименти показали, що зі збільшенням температури і часу термообробки зростає втрата маси алмазів, що синтезовані як у системі Fe–Ni–C, так і у Fe–Co–C.

4. Показано, що з підвищенням в алмазах вмісту внутрішньокристалічних металевих включень, як у магнітних фракціях, зростає швидкість їх окиснення.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лавріненко В. І., Новіков М.В. Надтверді абразивні матеріали в механообробці: енциклопедичний довідник. – К.: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2013. – 456 с.
2. Ильницкая Г.Д., Богатырева Г. П., Невструев Г.Ф. Получение высококачественных алмазных шлифпорошков // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ НАН Украины, –2005. – С. 63–71.
3. Однородные термopочные алмазные шлифпорошки для бурового импрегнированного инструмента / Н.В. Новиков, Г.П. Богатырева, Р.К. Богданов, Г.Ф. Невструев, Г.Д. Ильницкая, А.П. Загора, А.М. Исонкин // Сверхтвердые материалы. – 2003. – № 4.– С. 73–80.
4. Физические свойства алмаза: Справочник. - Киев: Наукова думка. – 1987. – 190 с.
5. Богатырева Г.П., Маринич М.А., Ильницкая Г.Д. и др. Исследование коррозионной стойкости алмазных шлифпорошков в воздушной среде /Проблеми корозії та протикорозійного захисту матеріалів» у 2-х т. // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2008. Спец. вип.–№7, №1,–Т. 1. – 496 с.
6. Физические свойства алмаза: Справочник. - Киев: Наукова думка. – 1987. – 190 с.
7. ДСТУ 3292–95. Порошки алмазные синтетические. Общие технические условия. Введ. 01.01.96. – К.: Госстандарт Украины, –1995. – 71 с.