

**О. І. Чернієнко, О. О. Бочечка, М. Г. Лошак,
Л. І. Александрова, Т. О. Косенчук** (м. Київ)

Міцність алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C

Досліджено міцність алмазних порошків зернистістю 125/100, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C при різній концентрації бору в шихті. Показано, що розподіл міцності зерен за навантаженням руйнування коректно описується функцією Вейбулла. Визначено показник міцності алмазних порошків та довірчі інтервали для його значень. Встановлено, що його залежність від концентрації бору в межах від 1 до 40 % (ат.) описується функцією, яка має мінімум при 20 %.

Ключові слова: синтез алмазу, високий тиск, бор, показник міцності, функція розподілу Вейбулла.

ВСТУП

Використання нетрадиційних розчинників вуглецю дозволяє підвищити ефективність синтезу та покращити властивості алмазу [1]. Так, кристали алмазу, одержані в системі Mg–Zn–C [2], за домішковим складом та оптичними властивостями ближчі до природних (типу IIb), ніж синтезовані в системі Ni–Mn–C [3]. В запропонованій роботі досліджується залежність показника міцності алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C, від концентрації бору в шихті в межах від 1 до 40 % (ат.). Відомо, що введення бору в ростову систему збільшує міцність, термостабільність і абразивну здатність алмазних кристалів [4, 5], проте дані про синтез алмазу у вказаній системі при таких концентраціях бору і властивості одержаних кристалів в літературі практично відсутні.

Механічні властивості алмазних порошків визначають методи виготовлення з них матеріалів, інструментів та області їхнього ефективного застосування. Так, у відповідності з Державним стандартом України [6], основною характеристикою алмазного порошку, класифікованого за розмірами, є механічна величина – показник його міцності. Міцність кристалів алмазу визначається їхньою формою та дефектами ґратки. Форма, розмір кристалів, кількість та тип дефектів в ґратці залежать від термобаричних умов синтезу та складу систем, в яких відбувається ріст алмазу [7]. З іншого боку, вказані фактори визначають як тип зв'язувального матеріалу для виготовлення алмазного інструменту, так і його експлуатаційні характеристики [8]. При створенні полікристалічних матеріалів (ПМ) на основі алмазного порошку шляхом спікання в апаратах високого тиску (АВТ) зерна алмазу піддаються дії високого тиску, внаслідок чого частина алмазних зерен руйнується [9], а в незруйнованих зростають внутрішні напруження. Це впливає на властивості одержаного матеріалу [10, 11].

В [12] показано, що залежність межі міцності кристалів алмазу від їхнього об'єму описується на основі статистичної теорії крихкої міцності Вейбулла,

проте для визначення довірчих інтервалів механічних характеристик алмазних кристалів здебільшого застосовується традиційна статистика Гауса [13]. Коректний статистичний опис показника міцності досліджених алмазних порошоків є основною метою пропонованої роботи.

МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕННЯ

Синтез алмазу проводили шляхом дії на шихту тиску 7,7 ГПа та температури 1700 °С в АВТ типу “тороїд”. Шихту готували із суміші порошоків сплаву Mg–Zn–В та графіту. Концентрацію бору в шихті змінювали в межах від 1 до 40 % (ат). Продукт синтезу піддавали термохімічній обробці для видалення металів та неалмазного карбону.

Для визначення показника міцності використовували алмазні порошки зернистістю 125/100, синтезовані при різних концентраціях бору в шихті.

Показник статичної міцності порошоків при стиску визначали за допомогою приладу ДДА-33А у відповідності з ДСТУ 3292–95 [6]. Окремі кристали розміщували між лейкосапфіровими опорами діаметром 5 мм та висотою 1,5 мм і піддавали руйнуванню. Рекомендована кількість зерен складає 50 шт. Навантаження на опори в приладі подається в автоматичному режимі із записом руйнівного зусилля в інтервалі 0,05–180 Н. Згідно з [6] за руйнівне навантаження приймається досягнуте максимальне зусилля стиску безпосередньо в момент руйнування одиничного кристалу, показник міцності P_m алмазного шліфпорошку вираховується за формулою

$$P_m = \frac{\sum_{i=1}^N P_i - \sum_{j=1}^k P_j}{N - k}, \quad (1)$$

де P_i – навантаження руйнування окремого зерна, Н; P_j – навантаження руйнування окремого зерна, що в два рази або більше перевищує середнє значення навантаження руйнування P_c , Н:

$$P_c = \frac{\sum_{i=1}^N P_i}{N},$$

де N – кількість всіх зруйнованих зерен (рекомендовано 50); k – кількість зерен, зруйнованих при $P_j \geq 2P_c$.

РЕЗУЛЬТАТИ

Результати випробування міцності зерен алмазного порошку, синтезованого при 1 % (ат.) бору в шихті, подано в табл. 1. Із приведених даних

відповідно до [6] маємо: $N = 50$, $\sum_{i=1}^N P_i = 688,3$, $P_c = 13,766$, $k = 4$, $\sum_{j=1}^k P_j =$

202,7, тому згідно з формулою (1) показник міцності алмазного порошку $P_m = 10,6$ Н.

Знайдемо функцію розподілу окремих зерен за навантаженням руйнування $F(P)$, функцію розподілу показника міцності порошку за навантаженням руйнування $F(P_m)$ (див. формулу (1)) та довірчий інтервал ΔP_m для значення показника міцності. Функція $F(P)$ показує імовірність того, що окреме алмазне зерно руйнується при навантаженні, меншому за P . Функція $F(P_m)$ показує імовірність того, що середнє значення навантаження руйнування зерна (по-

казник міцності алмазного порошку) менше, ніж навантаження P . Довірчий інтервал ΔP_M показує межі, в які потрапляє значення показника міцності з імовірністю 95 %.

Таблиця 1. Навантаження руйнування P_i алмазних зерен порошку зернистістю 125/100, синтезованого в системі Mg–Zn–B–C з концентрацією бору в шихті 1 % (ат.)

i	P_i, H	i	P_i, H	i	P_i, H	i	P_i, H	i	P_i, H
1	0,77	11	4,70	21	7,56	31	12,7	41	19,5
2	1,27	12	5,14	22	8,23	32	14,0	42	21,4
3	1,42	13	5,16	23	8,83	33	14,2	43	21,8
4	2,88	14	5,74	24	8,86	34	14,4	44	22,5
5	2,98	15	6,38	25	8,98	35	16,5	45	24,9
6	3,07	16	6,46	26	10,4	36	16,8	46	25,8
7	3,10	17	6,82	27	11,2	37	16,9	47	31,2
8	3,70	18	6,94	28	11,2	38	17,6	48	34,9
9	4,49	19	6,98	29	11,4	39	18,7	49	55,9
10	4,54	20	7,10	30	12,5	40	19,1	50	80,7

Для того, щоб з'ясувати чи відповідає нормальному розподілу дана вибірка, скористаємось критеріями асиметрії A та ексцесу E [14].

Критерієм “нормальності” розподілу є умова, що $A = 0$ та $E = 3$, які знаходимо за формулами

$$A = \frac{\sum (P_i - P_M)^3}{ns^2}; \quad E = \frac{(P_i - P_M)^4}{ns^4},$$

де $s = \sqrt{D}$; $D = \frac{\sum (P_i - P_M)^2}{n}$; $n = N - k = 46$; s – середнє квадратичне

відхилення; D – дисперсія; n – кількість значень вибірки.

Для даної вибірки маємо значення асиметрії $A = 3,1$, ексцесу $E = -4,5$.

Підраховані квадратичні похибки визначення асиметрії

$$s_A = \sqrt{\frac{6(n-1)}{(n+1)(n+3)}} = 0,3$$

та ексцесу

$$s_E = \sqrt{\frac{24n(n-2)(n-3)}{(n-1)^2(n+3)(n+5)}} = 0,6$$

показують, що коефіцієнти A та E відрізняються від 0 та 3 відповідно більш ніж на їхні середньоквадратичні похибки, що не відповідає нормальному розподілу. Це значить, що функція розподілу не належить до сімейства нормальних функцій.

Для опису міцності крихких тіл часто використовують функцію розподілу Вейбулла. Тому відшукаємо параметри цієї функції $F(P)$ для опису даної вибірки. Інтегральна функція розподілу Вейбулла має вигляд [13]

$$F(P) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{P}{\lambda}\right)^k\right),$$

де k – коефіцієнт форми; λ – коефіцієнт масштабу.

Густина (частота попадання) значень в інтервалі $(P, P + dP)$

$$f(P) = \frac{dF(P)}{dP} = \begin{cases} \left(\frac{k}{\lambda}\right)\left(\frac{P}{\lambda}\right)^{k-1} \exp\left(-\left(\frac{P}{\lambda}\right)^k\right), & P \geq 0; \\ 0, & P < 0. \end{cases}$$

Для вибірки, поданої в табл. 1, значення емпіричної функції розподілу шукаємо за формулою

$$F_n(P_i) = \frac{i}{n},$$

де i – порядковий номер значень навантаження руйнування P_i при їхньому розміщенні в порядку зростання (див. табл. 1). На основі одержаних даних методом найменших квадратів знаходимо параметри функції розподілу Вейбулла: коефіцієнт форми $k = 1,42$, коефіцієнт масштабу $\lambda = 11,62$.

Для вказаних параметрів математичне сподівання μ функції розподілу Вейбулла (величина, що характеризує середнє значення міцності алмазних зерен, тобто показник міцності) згідно з [14] визначається за допомогою гамма-функції $\Gamma(x)$:

$$\mu = \lambda \Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right) = 10,6.$$

Параметри k та λ для досліджених порошків наведено в табл. 2.

Таблиця 2. Показник міцності P_m , параметр форми k та коефіцієнт масштабу λ функції розподілу навантаження руйнування для алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C при різній концентрації бору

Концентрація бору в шихті, % (ат.)	P_m , Н	k	λ
1	10,60	1,4	11,6
5	10,35	1,6	10,9
10	7,83	1,6	8,8
20	4,56	1,3	4,8
40	7,00	1,5	7,5

Для перевірки відповідності знайденої неперервної функції розподілу $F(P)$ емпіричній сукупності $F_n(P_i)$ часто використовують критерій Колмогорова [13], суть якого зводиться до аналізу значень величини $\sigma = D_n \sqrt{n}$, де $D_n = \max_{|p < \infty|} |F_n(P_i) - F(P)|$ та границі функції $F(\sigma)$ при $n \rightarrow \infty$, оскільки вона не залежить від конкретного вигляду початкової функції [14]:

$$F(\sigma) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} (-1)^n e^{-2n^2\sigma^2}.$$

Для рівня значимості α критична область статистики критерію визначається нерівністю

$$\sigma > \sigma_{1-\alpha}, \quad (3)$$

де $\sigma_{1-\alpha}$ – корінь рівняння $F(\sigma) = 1 - \alpha$, тобто квантіль розподілу Колмогорова, табульовані значення якого наведені в [15]. У випадку, якщо умова (3) виконується, гіпотеза відкидається.

Для рівня значимості $\alpha = 0,95$ значення числа $\sigma_{1-\alpha}$ для нашої вибірки із обсягом $n = 46$ становить 0,5196, а $\sigma = 0,068 \sqrt{46} = 0,461$, тобто $\sigma < \sigma_{1-\alpha}$. Отже, у відповідності з критерієм Колмогорова функція розподілу Вейбулла $F(P)$ з параметрами $k = 1,42$ та $\lambda = 11,62$ для опису набору значень міцності зерен не відкидається.

Гістограма міцності зерен алмазного порошку, синтезованого з концентрацією бору 1% (ат.) в шихті, за даними табл. 1, та відповідний графік функції густини розподілу Вейбулла з параметрами k і λ (див. табл. 2) показані на рис. 1. Як видно, знайдена функція розподілу досить точно відображає експериментально визначену імовірність значення руйнуючого навантаження для зерен порошку. Визначений показник міцності (середнє значення руйнуючого навантаження) не є найбільш імовірним, в порошок присутні зерна, які руйнуються як при низьких (починаючи від нуля), так і при великих (по відношенню до середнього значення) навантаженнях. Більша (58%) частина зерен руйнується при навантаженні меншому, ніж середнє значення. Інтервал навантаження руйнування є широким. Частина зерен порошку має міцність, яка перевищує середнє значення в декілька разів.

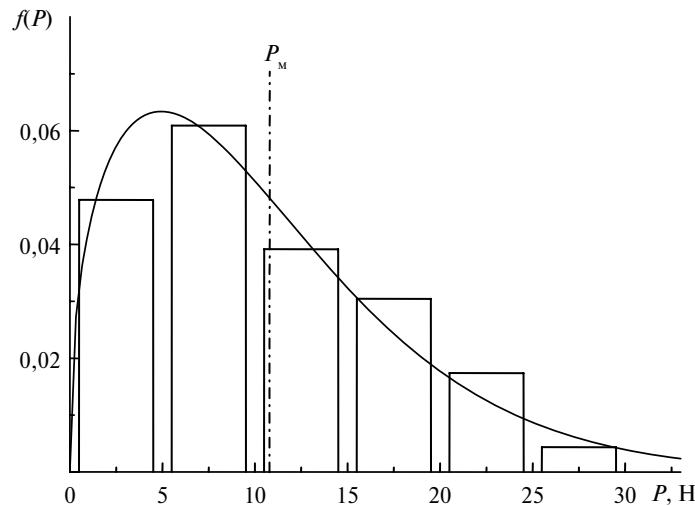


Рис. 1. Густина функції розподілу Вейбулла для алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–B–C з концентрацією бору в шихті 1% (ат.).

Для визначення довірчого інтервалу ΔP_m показника міцності алмазного порошку P_m , який є середнім значенням скоригованої експериментальної вибірки, необхідно знати його функцію розподілу та її параметри. Оскільки розподіл міцності алмазного порошку описується функцією розподілу Вей-

була, будемо вважати, що розподілом середнього значення вибірки є також ця функція. Знайдемо її параметри для P_M , після чого відшукаємо такий інтервал, що P_M матиме імовірність 95 % потрапляння до нього.

Математичне сподівання середнього значення

$$M(P_M) = M(P_i) = P_c = 10,6 = \lambda \Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right),$$

де $M(P_i)$ – математичне сподівання показника міцності. Дисперсія середнього значення

$$D(P_M) = \frac{1}{n} D(P_i) = \lambda^2 \Gamma\left(1 + \frac{2}{k}\right) - M(P_M)^2,$$

де $D(P_i)$ – дисперсія показника міцності.

Складемо систему рівнянь для знаходження параметрів k та λ для P_c .

$$\begin{cases} M(P_M) = \lambda \Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right); \\ D(P_M) = \lambda^2 \Gamma\left(1 + \frac{2}{k}\right) - M(P_M)^2. \end{cases}$$

З першого рівняння

$$\lambda = \frac{M(P_M)}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right)}.$$

Підставимо вираз для λ в друге рівняння:

$$D(P_M) = \left(\frac{M(P_M)}{\Gamma\left(1 + \frac{1}{k}\right)} \right)^2 \Gamma\left(1 + \frac{2}{k}\right) - M(P_M)^2.$$

Розв'язавши дане рівняння чисельним методом, знаходимо $k = 12,09$ та, відповідно, $\lambda = 11,99$.

Нижню границю довірчого інтервалу \underline{P} знаходимо із умови, згідно з якою імовірність потрапляння в інтервал $(0, \underline{P})$ становить $(1 - 0,95)/2 = 0,025$, тобто

$$\int_0^{\underline{P}} f(P_M) dP_M = 0,025;$$

$$f(P_M) = \left[\left(\frac{k}{\lambda} \right) \left(\frac{P_M}{\lambda} \right)^{k-1} \exp\left(-\left(\frac{P_M}{\lambda}\right)^k\right) \right] = \left(\frac{12,09}{11,99} \right) \left(\frac{P_M}{11,99} \right)^{12,09-1} \exp\left(-\left(\frac{P_M}{11,99}\right)^{12,09}\right),$$

звідки $\underline{P} = 7,96$.

Аналогічно для верхньої границі \bar{P} імовірність потрапляння в інтервал (\bar{P}, ∞) становить $(1 - 0,95)/2 = 0,025$, а коренем рівняння

$$\int_P^{\infty} f(P_M) dP_M = 0,025$$

є $\bar{P} = 12,47$.

Таким чином, середнє значення показника мцності $P_M = 10,6$ Н алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–B–C з концентрацією бору 1 % (ат.), знаходиться в межах інтервалу $(\underline{P}; \bar{P}) = (7,96; 12,47)$ з довірчою ймовірністю 95 %, тобто $\Delta P_M^+ = 1,87$, $\Delta P_M^- = 2,64$.

Розраховані довірчі інтервали та параметри розподілу для алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C з іншими концентраціями бору в шихті, подано в табл. 3, де видно, що при всіх концентраціях $\Delta P_M^+ \neq \Delta P_M^-$. Це дає підставу стверджувати, що використання розподілу Ст'юдента для знаходження похибок статистичних обрахунків показника мцності алмазних порошків не є коректним.

Таблиця 3. Показник мцності P_M , інтервали $(\underline{P}; \bar{P})$ та довірчі інтервали ΔP_M^+ , ΔP_M^- цього показника при довірчій ймовірності 95 % для алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C при різній концентрації бору

Концентрація бору в шихті, % (ат.)	P_M , Н	$(\underline{P}; \bar{P})$	ΔP_M^+ , Н	ΔP_M^- , Н
1	10,60	(7,96; 12,47)	1,87	2,64
5	10,35	(6,61; 13,09)	2,74	3,74
10	7,83	(5,96; 8,83)	1,00	1,57
20	4,56	(3,36; 5,38)	0,87	1,20
40	7,00	(4,78; 8,83)	1,80	2,25

Зміну показника мцності алмазного порошку, синтезованого в системі Mg–Zn–B–C, в залежності від концентрації бору в шихті показано на рис. 2, де видно, що вказана залежність має мінімум при концентрації 20 % (ат.) бору. Імовірно, це пояснюється тим, що розплав Mg–Zn–B–C при такій концентрації бору стає найбільш насиченим по відношенню до алмазу. В результаті цього збільшується швидкість росту алмазних зерен і, відповідно, зростає кількість дефектів у них.

ВИСНОВКИ

Для знаходження похибок статистичних обрахунків показника мцності алмазних порошків зернистості 125/100, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C, використання розподілу Вейбулла є більш коректним, ніж використання розподілу Ст'юдента.

Визначений у відповідності з ДСТУ 3292–95 показник мцності – середнє значення руйнуючого навантаження – не є найбільш ймовірним. Більша частина зерен руйнується при навантаженні меншому, ніж середнє значення.

Величина нижніх довірчих інтервалів ΔP_M^- показника мцності алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C, не співпадає з величиною верхніх довірчих інтервалів ΔP_M^+ , при цьому $\Delta P_M^- > \Delta P_M^+$.

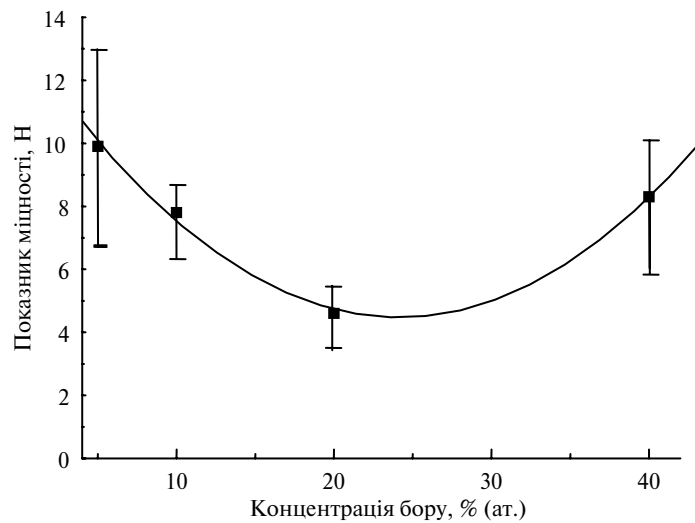


Рис. 2. Залежність показника міцності алмазного порошку від концентрації бору в шихті.

Залежність показника міцності алмазних порошків, синтезованих в системі Mg–Zn–B–C, від концентрації бору в шихті має мінімум при концентрації 20 % (ат.) бору.

Исследована прочность алмазных порошков зернистостью 125/100, синтезированных в системе Mg–Zn–B–C при различной концентрации бора в шихте. Показано, что распределение прочности зерен по нагрузке разрушения корректно описывается функцией Вейбулла. Определены показатель прочности алмазных порошков и доверительные интервалы для его значений. Установлено, что его зависимость от концентрации бора в пределах от 1 до 40 % (ат.) описывается функцией, имеющей минимум при 20 %.

Ключевые слова: синтез алмаза, высокое давление, бор, показатель прочности, функция распределения Вейбулла.

The strength of diamond powders of grit size 125/100 μm synthesized in the Mg–Zn–B–C system (reaction mixtures having different boron concentrations) has been investigated. It has been shown that the distribution of strength by fracture load is correctly described by the Weibull function. The strength index of diamond powders and confidence intervals has been defined. It has been found that the strength index dependence on boron concentration in the range from 1 to 40 at % is described by the function having the minimum at 20 %.

Keywords: diamond synthesis, high pressure, boron, strength index, Weibull distribution function.

1. Шульженко А. А. Синтез алмаза из графита в ростовых системах, содержащих нетрадиционные растворители углерода // Сверхтвердые материалы. Получение и применение: В 6 т. / Под общ. ред. Н. В. Новикова; НАН Украины. Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля. – Т. 1: Синтез алмаза и подобных материалов / Под ред. А. А. Шульженко. – Киев, 2003. – С. 155–178.
2. Пат. 1377104 Англия. Синтез алмаза / В. Н. Бакуль, А. А. Шульженко, А. Ф. Гетьман. – Оpubл. 09.04.75.
3. Малоголовец В. Г., Вишневский А. С., Самойлович М. И. ИК-спектроскопия и катодолюминесценция синтетических полупроводниковых алмазов // Докл. АН УССР. – 1979. – № 5. – С. 366–370.
4. Кирова Н. Ф., Колчманов Н. А., Рывкин Ю. М. Влияние примеси бора на термическую стойкость монокристаллов синтетических алмазов // Синтет. алмазы. – 1976. – Вып. 2. – С. 17–21.

5. *Устинцев В. М., Крук В. Б.* Свойства алмазов, легированных бором // Там же. – С. 21–25.
6. ДСТУ 3292–95. Порошки алмазні синтетичні. Загальні технічні умови. – Київ: Держстандарт України, 1995. – 71 с.
7. *Новиков Н. В., Федосеев Д. В., Шульженко А. А., Богатырева Г. П.* Синтез алмазов. – Киев: Наук. думка, 1987. – 160 с.
8. *Никитин Ю. И.* Технология изготовления и контроль качества алмазных порошков. – Киев: Наук. думка, 1984. – 264 с.
9. *Шульженко А. А., Гаргин В. Г., Шишкин В. А., Бочечка А. А.* Поликристаллические материалы на основе алмаза. – Киев: Наук. думка, 1989. – 192 с.
10. *Назарчук С. Н., Бочечка А. А., Петасюк Г. А., Белявина Н. Н.* Особенности формирования поликристаллов при спекании под высоким давлением алмазных порошков различной дисперсности // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения. – Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2008. – Вып. 11. – С. 157–164.
11. *Бочечка А. А., Романко Л. А., Гаврилова В. С. и др.* Особенности спекания алмазных порошков различной дисперсности в условиях высокого давления // Сверхтв. материалы. – 2007. – № 1. – С. 24–31.
12. *Шульженко А. А.* Определение предела прочности синтетических алмазов октаэдрического габитуса при сжатии // Сверхтвердые материалы для промышленности. – Киев: ИСМ АН УССР, 1973. – С. 9–15.
13. *Новиков Н. В., Мальнев В. И., Воронин Г. А.* О методике определения прочности алмазных шлифпорошков // Сверхтв. материалы. – 1983. – № 3. – С. 24–27.
14. Вероятностные разделы математики / Под ред. Максимова Ю. Д. – С.-Петербург: “Иван Федоров”, 2001. – 592 с.
15. *Гнеденко Б. В., Беляев Ю. К., Соловьев А. Д.* Математические методы в теории надежности. – М.: Наука, 1965. – 524 с.

Ін-т надтвердих матеріалів
ім. В. М. Бакуля НАН України

Надійшла 03.07.11