

УДК 621.921.34.678.036.661.66

**Г. П. Богатырева**, докт. техн. наук; **Ю. И. Никитин**, канд. техн. наук;  
**А. Н. Панова**, аспирант; **В. Г. Полторацкий**, инж.

*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля  
НАН Украины, г. Киев, Украина*

## **ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НА ТЕРМОСТОЙКОСТЬ И ТЕРМОПРОЧНОСТЬ ШЛИФПОРОШКОВ ИЗ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ**

*A method of coating diamonds with thermostable films obtained on the basis of metal oxides and chlorides has been developed, and the influence of different inorganic coatings on synthetic diamond thermostability is analyzed. The kinetics of oxidizing diamonds of various grades and grain sizes coated with thermostable films has been studied. The comparative results of strength test of initial diamonds and heat-treated coated ones are given. It has been established that the best effect is achieved when treating diamonds with solutions of boric anhydride and tungsten oxide. The proposed method provides the 4-5-fold reduction of oxidability at 800 – 900 °C in air. The method of increasing the thermostability of diamonds is recommended for manufacturing drilling and dressing tools.*

### **Введение**

Для повышения качества алмазно-абразивного инструмента важную роль играет разработка эффективных способов повышения термостойкости шлифпорошков из синтетических алмазов (СА) и других абразивных материалов. Это особенно касается инструмента, изготавливаемого на высокотемпературных связках, когда при его прессовании поддерживается температура, достигающая 800–1000 °С. Удельный расход алмазов при шлифовании также в значительной степени зависит от их термостойкости [1].

Одной из причин повышенного расхода алмазов при эксплуатации инструмента, а также при изготовлении некоторых видов инструмента на металлической связке является их склонность к окислению в условиях высоких температур. Согласно литературным данным с целью повышения термостойкости алмазов их покрывают металлической или керамической пленкой [1, 2] и вводят в реакционную смесь, используемую при синтезе алмазов, легирующие добавки определенных элементов. В работах [3, 4] приведены данные о повышении термостойкости алмазов за счет различных методов обработки порошков.

### **Методика эксперимента**

Для проведения исследований были отобраны усредненные пробы шлифпорошков из синтетических алмазов с минимальным содержанием металлических примесей различных марок и зернистостей: АС50Н 80/63, АС100Н 315/250, АС125Н 400/315, АС160Н 500/400. Нанесение термостойкого неорганического покрытия на порошки синтетических алмазов проводилось по описанной ниже методике.

Алмазы помещали в термостойкий стакан, заливали хромовой смесью и обрабатывали при температуре кипения в течение 15 мин. Затем их промывали дистиллированной водой, сушили при температуре 105 °С и заливали при комнатной температуре насыщенным водным раствором одного из химических веществ, использованных нами в процессе исследований (исключение составляет окись вольфрама, так как она в воде нерастворима, а растворяется в насыщенном аммиачном растворе – нашатырном спирте).

В качестве материалов для нанесения покрытия были использованы некоторые окислы, а также хлориды щелочных и щелочноземельных металлов ( $B_2O_3$ ,  $BaO$ ,  $CrO_3$ ,  $NaCl$ ,  $FeCl_3$ ,  $KCl$ ,  $BaCl_2$ ,  $CaCl_2$ ,  $MgCl_2$ ), обладающие повышенной смачиваемостью алмазов. Алмазы выдерживали в растворе при постоянном перемешивании и комнатной температуре в те-

чение 10 мин, затем раствор сливали, алмазы переносили на сито и высушивали при температуре 105–110 °С до постоянного веса.

Термообработка в воздушной среде проводилась в трубчатой печи типа ТК 30/200. Температура поддерживалась на постоянном заданном уровне при помощи автоматического регулирующего устройства (допускаемые колебания  $\pm 5$  °С). Исследования проводились в интервале температур 700–1000 °С. Время термообработки при заданной температуре – 1 ч в атмосфере воздуха. При проведении экспериментов по термостойкости алмазы после нанесения на них покрытия помещали в фарфоровую лодочку, предварительно прокаленную до постоянного веса. Взвешивание осуществлялось на аналитических весах с точностью до  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$  г. После термообработки лодочку с алмазами выдерживали в эксикаторе 30 мин, а затем взвешивали. Вес исследуемого образца составлял 25 каратов. Образец помещали в трубчатую печь после достижения в ней требуемой температуры.

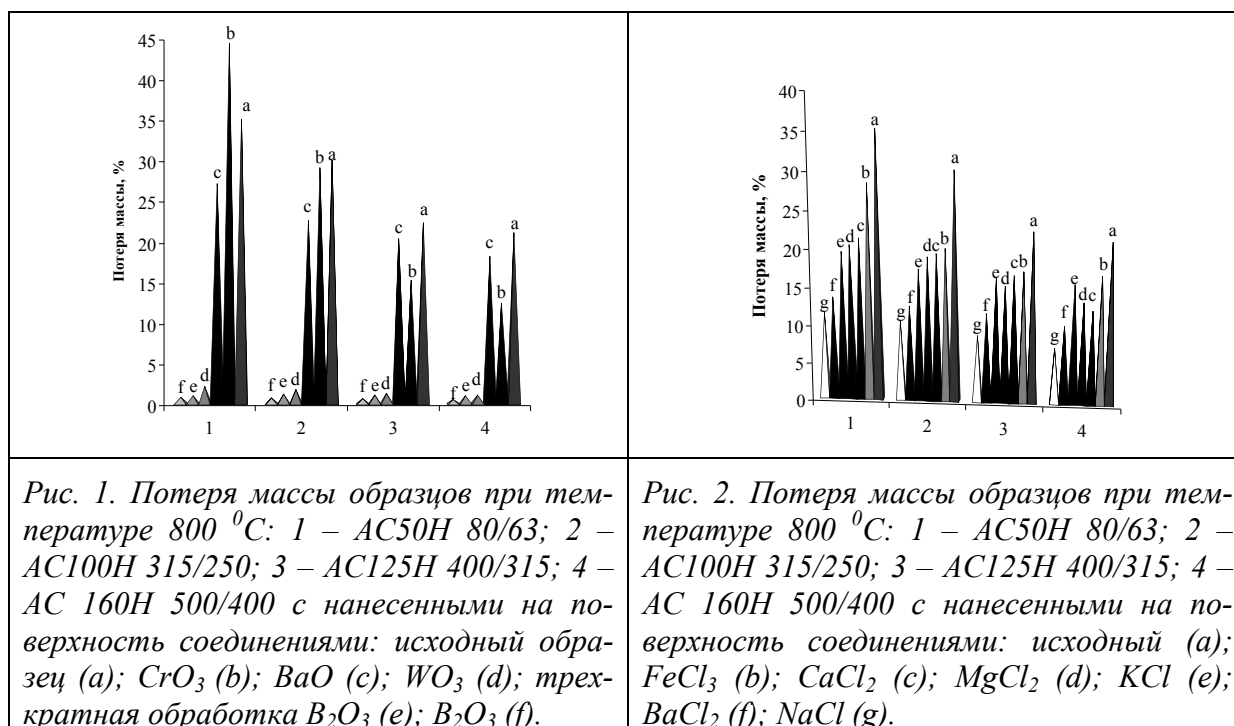
Термостойкость алмазов с покрытием из неорганических материалов оценивали по потере алмазов в весе до и после окисления. При каждой из исследуемых температур проводилось три параллельных отжига. Полученные экспериментальные данные являются средним результатом трех опытов.

Проводилась также трехкратная обработка зерен алмазных порошков насыщенным раствором борного ангидрида с целью нанесения дополнительного слоя покрытия на поверхность алмазов и, следовательно, повышения термостойкости и сведения к минимуму окисления алмазов в процессе изготовления и эксплуатации алмазного инструмента при температуре 700–1000 °С.

Трехкратная обработка проводилась по такой же технологии: каждая последующая осуществлялась после предварительного высушивания алмазов, при этом время второй и третьей обработки затрачивалось только на окунание алмазов в раствор.

### Экспериментальные данные

Результаты проведенных экспериментов по влиянию неорганических покрытий на основе окислов и хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов на потерю массы образцов алмаза при температуре 800 °С приведены на рис. 1 и 2.



Из приведенных на этих рисунках данных следует, что наиболее значительный эффект дает обработка алмазов борным ангидридом: при температуре 800 °С окисления алмазов практически не наблюдается, исходные алмазы в равных условиях теряют в весе от 32 % до 67 %, а при покрытии окисью вольфрама алмазы окисляются только на 0,5–1,5 %.

При температуре 900 °С покрытие как борным ангидридом, так и окисью вольфрама повышает термостойкость исходных алмазов примерно в 2–3 раза, а трехкратная обработка алмазов борным ангидридом позволяет повысить их термостойкость при 900 °С в 14–16 раз (рис. 3 и 4).

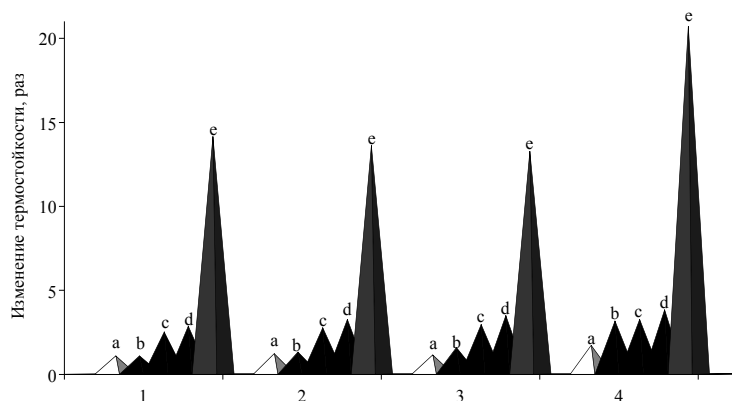


Рис. 3. Увеличение термостойкости образцов при температуре 900 °С: 1 – АС50Н 80/63; 2 – АС100Н 315/250; 3 – АС125Н 400/315; 4 – АС 160Н 500/400 с нанесенными на поверхность соединениями: ВаО (а); CrO<sub>3</sub> (b); WO<sub>3</sub> (c); В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> (d); трехкратная обработка В<sub>2</sub>О<sub>3</sub> (е).

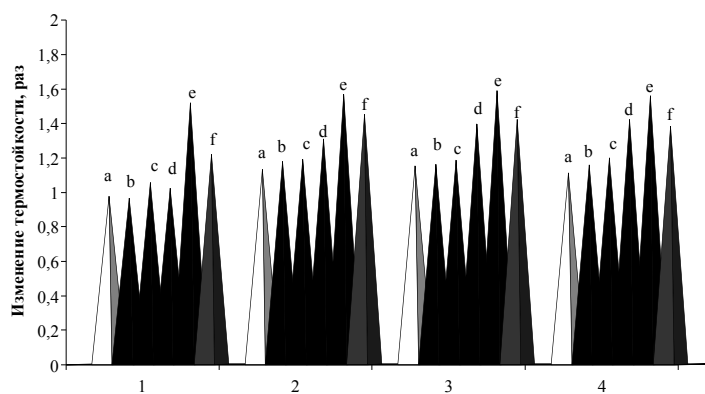


Рис. 4 Увеличение термостойкости образцов при температуре 900 °С: 1 – АС65 80/63; 2 – АС100 315/250; 3 – АС125 400/315; 4 – АС 160 500/400 с нанесенными на поверхность соединениями: FeCl<sub>3</sub> (а); KCl (b); ВаCl<sub>2</sub> (c); MgCl<sub>2</sub> (d); NaCl (е); СаCl<sub>2</sub> (f).

Из группы хлоридов наиболее значительный результат получен после обработки алмазов хлористым натрием – при температуре 700 °С алмазы практически не окисляются, а при 800 °С термостойкость повышается в 2–6 раз; остальные хлориды, исследуемые в качестве покрытия для повышения термостойкости алмазов, показали менее значительное ее повышение при таких же температурах (см. рис. 2).

В табл. 1 приведены значения кажущейся энергии активации реакции окисления модифицированных алмазных шлифпорошков марок АС50Н – АС160Н, рассчитанные по результатам окисления алмазов в интервале 700 – 900 °С. Окисление алмазов кислородом воздуха в общем случает идет по реакции  $C + O_2 \rightarrow CO \rightarrow CO_2 \uparrow$ . Энергия активации этого про-

цесса для всех марок составляет ~ 60 кДж/моль. Низкие значения энергии активации свидетельствуют о том, что реакция проходит в основном с участием атомов и радикалов.

Таблица 1. Кажущаяся энергия активации реакции окисления модифицированных шлифпорошков алмаза различных марок кислородом воздуха.

Вид модификации	Кажущаяся энергия активации E, ±10 кДж/моль порошков алмазов марок				
	АС50Н	АС100Н	АС125Н	АС160Н	Сред. зн.
Исх.	58	65	62	67	63
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	104	104	105	106	105
WO <sub>3</sub>	90	91	92	93	91
BaO	140	144	144	151	145
CrO <sub>3</sub>	57	53	50	57	54
NaCl	65	73	69	66	68
FeCl <sub>3</sub>	63	50	49	66	57
KCl	70	68	67	82	72
BaCl <sub>2</sub>	121	122	132	132	127
CaCl <sub>2</sub>	31	37	46	50	41
MgCl <sub>2</sub>	44	53	53	60	53

Энергия активации алмазов, модифицированных оксидом хрома и хлоридами металлов (за исключением хлорида бария) имеет тот же порядок, что и энергия активации чистых алмазов, и, следовательно, механизм их окисления является идентичным.

Энергия активации алмазов, модифицированных соединениями бария и бора, значительно выше (от 105 до 145 кДж/моль). Она в данном случае соизмерима с энергией связи, т. е. реакция обусловлена взаимодействием молекул. В этой связи можно говорить об образовании химической связи поверхностных атомов алмазного углерода с соединениями бора и бария. Наличие этих соединений, по-видимому, и оказывает защитное действие при окислении алмазов кислородом воздуха.

В ходе проведения экспериментов исследовалась также кинетика окисления алмазов после их обработки борным ангидридом путем последовательного прокаливания пробы при температуре 900 °С с прерыванием процесса окисления через каждый час для определения потери веса. Как видно из данных, приведенных на рис. 5, термическая стойкость алмазов, покрытых пленкой борного ангидрида, довольно высокая – на протяжении 10 ч потери алмазов составили не более 50 % от первоначального веса. Эти данные еще раз подтверждают возможность использования инструмента, изготовленного из алмазов, покрытых пленкой борного ангидрида, при высоких температурах (900 °С) на протяжении длительного времени. Из данных, приведенных на рис. 5, также следует, что термическая стойкость при 900 °С алмазов, трехкратно обработанных борным ангидридом, в течение первых пяти часов термооб-

работки является довольно высокой и потери массы составляют соответственно: для АС50Н 80/63 – 15 %, АС100Н 315/250 – 12 %, АС125Н 400/315 – 8 %, АС160Н 500/400 – 4 %.

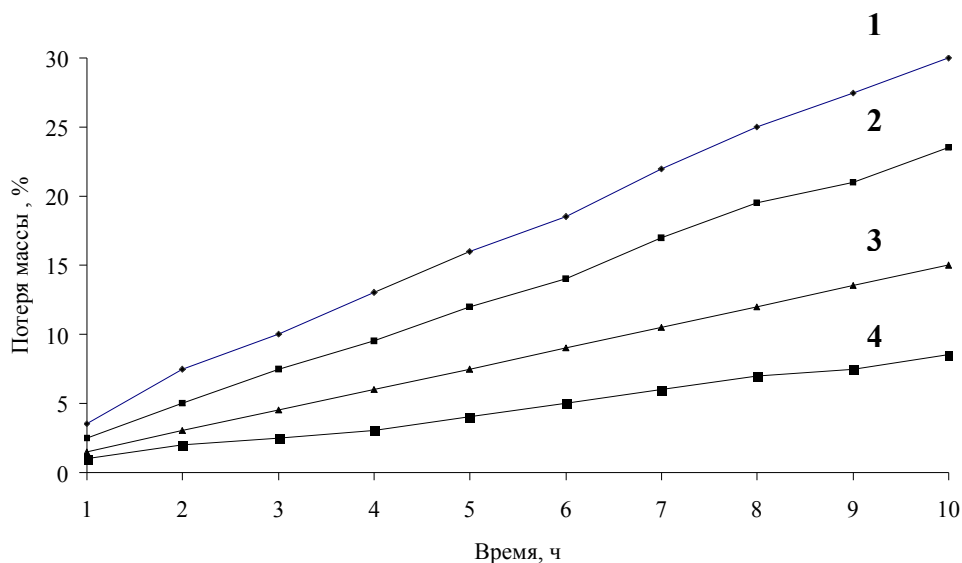


Рис. 5. Кинетика окисления алмазов: 1 – АС50Н 80/63; 2 – АС100Н 315/250; 3 – АС125Н 400/315; 4 – АС 160Н 500/400 после трехкратной обработки  $V_2O_3$  при температуре  $900^{\circ}C$  на протяжении 10 ч.

Прочностная характеристика алмазов определялась по методике [5] до и после нанесения на них пленки борного ангидрида с последующей термообработкой и представлена в табл. 2. Как видно из данных этой таблицы, прочность алмазов изменилась незначительно после их термообработки, а небольшие отклонения по сравнению с прочностью исходных алмазов находятся в пределах погрешности опыта.

### Выводы

На основании анализа проведенных серий экспериментов можно констатировать, что нанесение покрытия из неорганических веществ (некоторых окислов и хлоридов щелочных и щелочноземельных металлов) повышает термостойкость алмазов. Наиболее значительный результат получен при обработке алмазов борным ангидридом.

### Литература

1. А. Е. Шило. Неметаллические покрытия для порошков алмаза и кубонита. Синтетические алмазы. – Вып. 6. – 1976. – С. 20-21.
2. Пат. 70817А Україна, МПК<sup>7</sup> С01В 31/06. Спосіб виготовлення композиційного алмазовмісного матеріалу / М. В. Новіков, Ю. І. Нікітін, Г. П. Богатирьова, В. Г. Полторацький, В. Є. Дабіжа, Н. М. Борисова. – Опубл. 15.10.2004, Бюл. № 10.
3. А. с. 492156 СССР (не подлежит публикации).
4. А. с. 1540195 СССР (не подлежит публикации).
5. Никитин Ю. И. Технология и контроль качества алмазных порошков. – Киев: Наук. думка, 1984. – 264 с.

Поступила 04.07.2006 г.