

Создание синтетических алмазов в середине прошлого столетия – одно из замечательных событий научно-технического прогресса. Оно по праву стоит в одном ряду с достижениями атомной физики, изобретениями лазеров, электронных приборов и космической техники.

Отличительными особенностями инструментов из синтетических алмазов, кубического нитрида бора являются наивысшая твердость, возможность изготовления острых лезвийных и самозатачивающихся абразивных инструментов. Поэтому сверхтвердые материалы, обеспечивающие высокую надежность, долговечность и большой ресурс работы инструмента, заняли важное место в современном производстве.

УДК 536.75:621.762

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ СИНТЕЗА
И ПРИМЕНЕНИЯ СВЕРХТВЕРДЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ ТЕРМОДИНАМИКИ НЕРАВНОВЕСНЫХ СИСТЕМ**

*акад. НАН Украины, д-р техн. наук, проф. Н.В. НОВИКОВ,
д-р техн. наук, проф. С.А. КЛИМЕНКО, д-р техн. наук И.А. ПЕТРУША
(Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, Киев),
акад. НАН Беларуси, д-р техн. наук, проф. П.А. ВИТЯЗЬ
(Президиум НАН Беларуси),
д-р техн. наук, проф. М.Л. ХЕЙФЕЦ
(Полоцкий государственный университет),
канд. техн. наук В.Т. СЕНЮТЬ
(Объединенный институт машиностроения НАН Беларуси, Минск)*

Согласно принципам непрерывности свойств физико-химической системы и соответствия топологической модели этой системе, с позиций термодинамики неравновесных процессов изучена самоорганизация фазовых переходов. На основании предложенных топологических моделей проведен анализ диаграмм состояния углерода и нитрида бора. Рассмотрена возможность и вероятность различных механизмов синтеза алмаза и кубического нитрида бора в неравновесных условиях.

Исследованы процессы применения лезвийных инструментов из сверхтвердых материалов в металлообработке. Изучены взаимосвязи процессов стружкообразования с изнашиванием и разрушением инструментов. Проведен анализ кинетики структурообразования в инструментальном и обрабатываемом материалах, определены перспективы использования разработанной топологической модели формирования структур и фаз.

Показано, что переход от метастабильных к неравновесным процессам при физико-химическом анализе по фазовым диаграммам состояния и соответствующим им комплексным топологическим моделям позволяет определить возможность и вероятность фазовых переходов и превращений, а также механизмов их реализации при синтезе и применении сверхтвердых материалов.

Введение. Основой получения и рационального применения сверхтвердых материалов являются необратимые фазовые превращения углерода и нитрида бора при высоких давлениях и температурах [1, 2]. Для управляемой кристаллизации из расплавов алмаза и кубического нитрида бора особо важен анализ фазовых диаграмм состояния, согласно которому можно выбирать параметры кристаллизации, прежде всего режимы давления, температуры и их временные изменения.

Однако ввиду неравновесности процессов синтеза сверхтвердых материалов диаграммы состояния углерода и нитрида бора носят метастабильный характер [3, 4]. Анализ диаграмм состояния особо усложняется тем, что процессы протекают в короткие промежутки времени, в весьма ограниченном объеме, при высоких градиентах давления и температур, в присутствии активных примесей, зачастую играющих роль катализаторов. Вследствие этого сложно определить на диаграммах состояния не только положения линий, описывающих фазовые переходы, но и их количество, возрастающее в результате образования промежуточных фаз или переходных структур.

Поэтому для изучения процессов синтеза и применения сверхтвердых материалов по диаграммам состояния целесообразно рассмотреть связь степеней свободы физико-химической системы с создаваемыми фазами, определять рациональное число и структуру взаимосвязей степеней свободы системы [5, 6]. Исследовать формирующиеся структуры и фазы, определить их количество позволяет физико-химический анализ сложных систем по диаграммам – геометрическим образам соотношений: состав – свойство системы [7]. Основными принципами анализа физико-химических диаграмм являются предложенные Н.С. Курнаковым принципы непрерывности и соответствия [8, 9].

Принцип непрерывности свойств физико-химической системы. Согласно принципу, при непрерывном изменении параметров, выражающих состояние системы, свойства отдельных ее фаз изменяются непрерывно, в то время как свойства системы, взятой в целом, изменяются также непрерывно, но при условии, что не возникают новые фазы и не исчезают старые [8].

Принцип непрерывности затрагивает процессы образования и распада фаз физико-химической системы, описываемые уравнением Гиббса [10]:

$$\Phi = K + P - C, \quad (1)$$

где Φ – число однородных фаз, под которыми подразумеваются массы, отличающиеся по составу и по термодинамическим свойствам; K – число компонентов, т.е. число веществ, достаточных для того, чтобы определить состав любой фазы; P – число переменных налагаемых полей (давления, температуры, гравитационных, электрических, магнитных и др.); C – число степеней свободы, т.е. число параметров, которые можно произвольно изменять без изменения числа фаз системы.

Уравнение Гиббса (1) получено для замкнутой, равновесной системы, исходя из того, что

$$E = e - T\varepsilon^* = const \quad (2)$$

или

$$W = h^* - T\varepsilon^* = const, \quad (3)$$

где E – свободная энергия системы; e – внутренняя энергия; T – абсолютная температура; ε^* – энтропия; W – термодинамический потенциал; h^* – энтальпия.

Вместе с тем условия (2) и (3) выполнимы и для открытой системы, когда дополнительные потоки энергии и вещества полностью рассеиваются диссипативными структурами. Функция диссипации ψ^* и производство энтропии σ^* [11]

$$\psi^* = T\sigma^* = Td\varepsilon^* / d\tau \quad (4)$$

вследствие второго начала термодинамики возрастают ($\psi^* \geq 0, \sigma^* \geq 0$) во времени τ .

В замкнутых условиях, в процессе эволюции с $d\varepsilon^* \geq 0$, система движется к состоянию равновесия, в котором $\varepsilon^* = max, d\varepsilon^* = 0$; при этом производство энтропии не возрастает $d\sigma^* \leq 0$. В открытой системе условие эволюции сохраняется $d\sigma^* \leq 0$, а условие равновесия предполагает $\sigma^* = min, d\sigma^* = 0$; при производной по времени:

$$d\sigma^* / d\tau \leq 0. \quad (5)$$

Согласно фундаментальной теореме Пригожина – Гленсдорфа [7] при эволюции во времени τ к стационарному состоянию, произвольные системы с неизменяемыми по времени крайними условиями выполняют: $d\sigma^* \leq 0$ – условие эволюции; $d\sigma^* = 0$ – условие стационарности; $\delta\sigma^* \geq 0$ – условие устойчивости.

Следовательно, условия (2) и (3) выполняются как для замкнутых, так и для открытых равновесных систем, причем для последних появляется дополнительное условие (5), описывающее диссипацию (4) энергии и вещества. Это означает, что уравнение Гиббса (1) с ограничениями по производству энтропии (5) позволяет рассматривать открытые системы.

На конкретных операциях технологического процесса при неизменном числе компонентов K используемых веществ и потоков P вносимой энергии управлять формирующимися фазами Φ , согласно уравнению Гиббса (1), позволяют степени свободы C системы.

Возникновение новых и исчезновение старых фаз и структур прерывисто, скачком изменяющие состояние системы, при использовании принципа непрерывности ставят вопрос о структурно-фазовой устойчивости физико-химической системы. Это требует исследования состояния системы в окрестностях замечательных точек диаграмм (минимумов, максимумов, точек перегиба, эвтектических, эвтонических) и особенно сингулярных точек, в которых физико-химический состав сохраняется с изменением внешних условий.

Принцип соответствия топологической модели физико-химической системе. Согласно принципу, каждому составу фаз, находящимся в данной системе в равновесии, соответствует на диаграмме определенный геометрический образ. Физико-химическая диаграмма представляет собой замкнутый комплекс точек, линий, поверхностей и других геометрических образов; причем понятию комплекса в диаграмме соответствует понятие системы, и разные элементы комплекса находятся во взаимном однозначном соответствии с элементами системы [9].

Следуя принципу соответствия, представим традиционно: компоненты K физико-химической системы – точками диаграммы, которые образуют для комплекса узлы графа или вершины B многогранника; переменные, налагаемые на систему поля P , – поверхностями или гранями Γ комплексов. Тогда обра-

зующиеся при появлении новых и исчезающие при распаде старых фаз Φ линии соединения вершин B или пересечения граней Γ целесообразно обозначить ребрами P формируемого графа или многогранника. При этом необходимо отметить, что вместо соответствий $K \rightarrow B$ и $\Pi \rightarrow \Gamma$ можно рассматривать $K \rightarrow \Gamma$ и $\Pi \rightarrow B$. Это возможно в силу того, что образующиеся ребра P графа могут быть получены как соединением вершин B , так и пересечением граней Γ .

Формирующийся геометрический образ можно рассматривать как многомерный граф или многогранник, проекция которого на плоскость – многоугольник – также представляет собой замкнутый граф. Если граф вложим в плоскость и он состоит из связанных кусков, общее число которых C_e , то граф разбивает плоскость на определенное число областей, граней Γ [12]:

$$\Gamma = C_e - B + P + 1.$$

Тогда для связного графа, начерченного на сфере ($C_e = 1$), справедливо равенство:

$$B + \Gamma - P = 2 = C_e + 1 = X,$$

называемое формулой Эйлера. В частности, это соотношение справедливо для любого выпуклого многогранника.

Число X называется эйлеровой характеристикой многогранника и показывает, сколько вмятин, заканчивающихся дырками, или сквозных отверстий имеет многогранник. Число дырок $d_0 = 1 - X/2$.

Коши доказано, что всякий выпуклый многогранник с жесткими гранями Γ , шарнирно соединенными в ребрах P , остается тем не менее твердым телом [13]. Это определяет однозначность описываемого многогранником состояния системы. Шлеффи распространил формулу Эйлера на случай любого числа измерений [14], что позволяет в рамках предлагаемой модели рассматривать неограниченное число компонент K , полей Π и фаз Φ физико-химической системы.

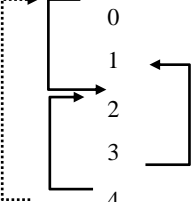
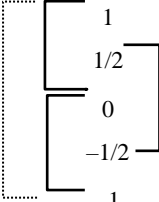
Таким образом, между физико-химической системой произвольного, неограниченного состава, описываемой уравнением Гиббса: $K + \Pi - \Phi - C = 0$, и диаграммой состояния – геометрическим образом – системы любой размерности, описываемой формулой Эйлера: $B + \Gamma - P - X = 0$, существует соответствие, позволяющее рассматривать степени свободы C системы как эйлеровы характеристики: $X = C = C_e + 1 = 2 - 2d_0$.

Число связанных кусков C_e и число дырок d_0 геометрического образа C_e позволяют выделить группы взаимозависимых параметров в физико-химической системе.

Анализ топологической модели физико-химической системы. Проведем анализ соответствия степеней свободы физико-химической системы числу связанных кусков C_e , составляющих диаграмму в виде графа, и количеству дырок d_0 , впадин и выступов графического образа в виде многогранника (табл. 1 и рис. 1).

Таблица 1

Анализ соответствия степеней свободы C числу связанных кусков C_e и количеству дырок d_0 , выраженных через эйлеровы характеристики X

Степени свободы C системы, эйлеровы характеристики X , $C = X$	Число связанных кусков C_e , составляющих граф, $C_e = X - 1$	Количество дырок d_0 , впадин ($1/2$) и выступов ($-1/2$) многогранника, $d_0 = 1 - X/2$
	-1	
0	0	1
1	1	1/2
2	2	0
3	3	-1/2
4	4	-1

$C = 0$: При отсутствии степеней свободы системы, число связанных кусков $C_e = -1$, а количество дырок $d_0 = 1$. Это означает, что при $C = 0$ в многограннике образуется сквозное отверстие, а связный граф единым куском может быть расположен на поверхности дырки (во внутренней полости, так как получен знак « \leftarrow »). Следовательно, при $C = 0$ происходит смена рассматриваемых структурных уровней – переход от наружных (внешних) к внутренним (вложенным) структурам.

$C = 1$: При единственной степени свободы, число связанных кусков отсутствует $C_e = 0$, т.е. поверхность вырождается в линию, а дырка превращается во впадину $d_0 = 1/2$.

$C = 2$: Двум степеням свободы системы соответствует единый связный граф $C_e = 1$, расположенный на наружной поверхности, у которой нет ни впадин, ни выступов $d_0 = 0$, и описываемый, согласно формуле Эйлера, выпуклым многогранником (табл. 2).

$C = 3$: Третья степень свободы системы создает бифуркацию, раздвоение в системе и обеспечивает распад единого связного графа на два куска $C_e = 2$ – два независимых состояния системы, это сопровождается образованием выступа на многограннике $d_0 = -1/2$ (см. табл. 2).

$C = 4$: Четвертая степень свободы обеспечивает распад графа на три куска $C_e = 3$ – три различных состояния, что сопровождается образованием двух выступов. Это можно представить как образование нового многогранника насквозь пересекающего прежний, т.е. формирование «антидырки» $d_0 = -1$ на многограннике.

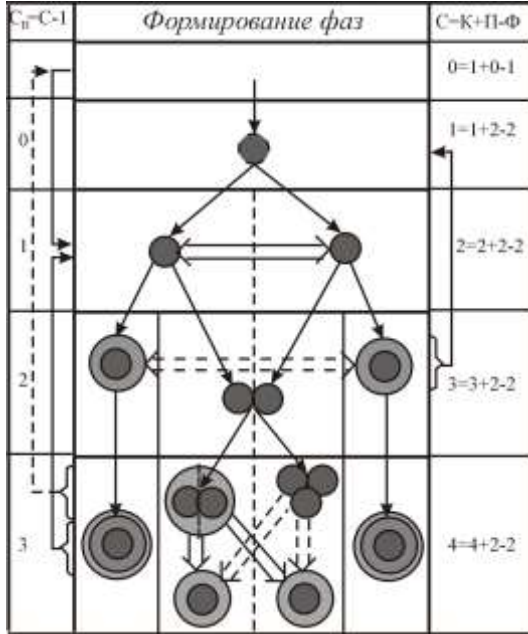


Рис. 1. Схема формирования фаз Φ при увеличении числа компонентов K и степеней свободы C физико-химической системы

При $C = 4$ два пересекающихся многогранника целесообразно рассматривать отдельно, так как их можно расцепить на независимые фигуры, в результате чего $d_0 = -1$ стремится к $d_0 = 0$ или к $d_0 = 1$, когда одна из фигур остается с дыркой. Происходит это путем соединения образовавшихся третьим двух кусков несвязных графов или путем разрыва и вырождения третьего куска (т.е. $C_e = 3$ превращается в $C_e = 1$ или $2C_e = 2$) (см. табл. 1 и рис. 1). Структуры образующихся систем с $C = 2$ по первому пути усложняются, но становятся аналогичными, а по второму упрощаются, но в общем случае различны.

При отсутствии у системы степеней свободы $C = 0$ образовавшаяся сквозная дырка $d_0 = 1$ стремится захлопнуться $d_0 = 0$, аналогично предыдущему случаю с «антидыркой» $d_0 = -1$, а связный кусок из внутренней полости $C_e = -1$ стремится перейти на наружную поверхность $C_e = 1$ (см. табл. 1 и рис. 1). Происходит это в силу того, что при $C = 2$ выпуклый многогранник обладает наивысшим порядком и, следовательно, система – максимальной устойчивостью ($\delta\sigma^* \geq 0$), в отличие от квазиустойчивых стационарных состояний ($d\sigma^* = 0$) с $C = 0$ и $C = 4$, при минимальных отклонениях из которых начинается процесс эволюции ($d\sigma^* \leq 0$) к состоянию с $C = 2$.

Таблица 2

Схема этапов формирования новых связей в технологической системе на многомерной модели в зависимости от числа степеней свободы C

С учетом ребер (----) у точек M^* $B + \Gamma - P = C_B + 1 = C$	Многогранник диаграммы состояний	Без учета ребер (----) у точек M^* $B + \Gamma - P = C_B + 1 = C$
$8 + 9 - 15 = 1 + 1 = 2$		$7 + 7 - 12 = 1 + 1 = 2$
$11 + 12 - 21 = 1 + 1 = 2$		$11 + 10 - 18 = 2 + 1 = 3$
$8 + 12 - 18 = 1 + 1 = 2$		$8 + 12 - 18 = 1 + 1 = 2$

При $C = 3$ система стремится перейти в состояние с $C = 1$ так, чтобы выступ на многограннике $d_0 = -1/2$ (см. табл. 2) превратился во впадину $d_0 = 1/2$, т.е. к эволюции ($d\sigma^* \leq 0$), переходу из одного квазиустойчивого стационарного состояния (с $d\sigma_1^* = 0$) в другое (с $d\sigma_2^* = 0$). При этом, несмотря на то, что устойчивость системы повышается, как первое, так и второе состояние не обладают ею в достаточной мере (при которой $\delta\sigma^* \geq 0$). Происходит этот переход путем слияния и вырождения двух несвязных кусков графа (т.е. $C_a = 2$ превращается в $C_a = 0$) (см. табл. 1 и рис. 1).

Обратный переход из состояния с $C = 1$ в состояние с $C = 3$ возможен при определенных пороговых энергзатратах, но формирующиеся раздвоение и последующие бифуркации в системе могут привести ее в режим хаоса [15]. Это возможно вследствие того, что даже смена состояний с $C = 1$ на $C = 3$, при изменении выступа во впадину придает некоторую неопределенность геометрическому образу в результате потери жесткости многогранником [13].

Вследствие чувствительной зависимости от начальных условий (ЧЗНУ), состояние системы рационально представить в виде странного аттрактора, которому достаточно трех степеней свободы ($C \geq 3$) для возникновения хаотического режима [15]. Таким образом, во избежание непредсказуемости поведения детерминированных потоков энергии и вещества для их диссипации системе нужно предоставлять не более двух степеней свободы.

Исследование сингулярных элементов топологической модели. Особым образом следует рассмотреть сингулярные точки, показывающие на диаграмме образование новых, недиссоциированных, химических соединений – дальтонилов. В отличие от дальтонилов частично диссоциированные соединения – бертолиды – формируют максимумы и минимумы на линиях, но не образуют особых точек на диаграмме [7, 8].

Согласно принципу соответствия, на диаграмме каждой фазе должен отвечать определенный геометрический образ, а в соответствии с принципом непрерывности, этот образ должен быть непрерывным. Однако при образовании недиссоциированного соединения жидкой фазе соответствует не одна, а две кривых, сингулярная точка пересечения которых показывает состав образующегося химического соединения.

Для устранения этого противоречия Н.С. Курнаковым и С.Ф. Жемчужным было предложено [9] считать эти две линии за две ветви одной и той же кривой, которая пересекает сама себя в точке M (табл. 3). В этом случае M является двойной узловой точкой, в окрестности которой следует рассматривать устойчивость формирующихся состояний системы [15].

Таблица 3

Стадии формирования недиссоциированного соединения
из диссоциированного с образованием сингулярной точки M на диаграмме состояний

Элементы диаграммы состояний	Эйлерова характеристика, $X = B + G - P$	Степени свободы системы, $C = C_a + 1$
	$1 = 0 + 1 - 0$	$1 = 0 + 1$
	$1 = 1 + 2 - 2$	$1 = 0 + 1$
	$1 = 1 + 1 - 1$ $(2 = 1 + 2 - 1)$	$1 = 0 + 1$ $(2 = 1 + 1)$

Необходимо отметить, что петля, добавленная в сингулярной точке M , не является чисто гипотетической, как принималось ранее [7]. Образование петли показывает, согласно топологической модели, процесс формирования нового недиссоциированного химического соединения из диссоциированного в растворе, т.е. превращение бертолидов в дальтонилов, с образованием сингулярной точки M , при котором число степеней свободы C системы не изменяется (см. табл. 3). Но вместе с тем образование сингулярных точек создает предпосылки для формирования новых связей (фаз, структур и т.п.), что отражается на числе ребер P , влияет и может изменять число степеней свободы C системы [5, 6] (см. табл. 3, выражения в скобках).

Так, достаточно часто в физико-химических системах при температурах промежуточных между температурами плавления двойных, тройных и других эвтектик может расти число степеней свободы (см. табл. 2). В результате создаются условия для распада системы на независимые части ($C_a = 2$, так как $C = 3$), путем разрыва связей между компонентами и выделения обособленных фаз, структур и других образований.

Положения Н.С. Курнакова о сингулярной точке [9], могут быть рассмотрены [7] с позиций развития учения Д.И. Менделеева о растворах [16]. Согласно учению, производная свойства по концентрации претерпевает разрыв в точке, отвечающей концентрации образующегося соединения, но вместе с тем эта производная есть не что иное, как угловой коэффициент касательной к кривой, описывающей свойства. Таким образом, в точке, отвечающей образованию химического соединения, касательная становится неопределенной и имеет два предельных положения (т.е. эта точка становится особой). Введение петли у сингулярной точки снимает эту неопределенность путем назначения для касательной конкретного предельного положения при первоначально заданном направлении обхода кривой [9] и описывает, согласно предложенной модели [5, 6], механизмы формирования (см. табл. 3) химических соединений, обособленных фаз, структур и других образований в физико-химической системе.

Самоорганизация структурных изменений и фазовых переходов. Исследование состояний физико-химической системы по элементам диаграмм, согласно предложенной топологической модели, позволило выявить принципы самоорганизации при образовании структур и фаз [5, 6]:

- 1) физико-химическая система находится в состояниях, которым вследствие чувствительной зависимости от начальных условий достаточно трех степеней свободы ($C \geq 3$) для возникновения хаотического режима;
- 2) при числе степеней свободы $C \geq 3$ система переходит в неустойчивый режим, стабилизация которого достигается снижением числа степеней свободы ($C \leq 2$) в нескольких ($C_e = C - 1$) стационарных состояниях;
- 3) стабилизация состояний системы при неустойчивых режимах может быть обеспечена переходом физико-химических превращений на иной структурный уровень ($C = 0 \rightarrow C_e = -1$);
- 4) существуют основные пути эволюции физико-химической системы: на одном последовательность наследуемых состояний имеет нечетное число степеней свободы ($C = 2n + 1$, где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$), а на другом – состояния с нечетным числом ($C = 2n$);

5) переход системы с одного пути эволюции на другой возможен при формировании в системе особых или сингулярных элементов с их последующим обособлением (т.е. при введении новых структур или образовании в системе недиссоциированных структур из диссоциированных).

Существование различных путей развития процессов в физико-химической системе при определенных вариантах наследования свойств дает возможность использовать приведенные принципы для изучения процессов синтеза материалов как в метастабильных, так и в неравновесных условиях.

На основании принципов самоорганизации неравновесных физико-химических систем [5, 6] рассмотрим процессы синтеза сверхтвердых материалов [1, 3] на фазовых диаграммах состояния углерода и кубического нитрида бора [1, 2] с позиций термодинамики открытых систем.

Анализ диаграммы состояния углерода. Фазовые диаграммы углерода, построенные Берманом, Банди и Диккинсоном [1, 2], показывают фазовые границы между графитом, алмазом и их ликвидусами (рис. 2). При давлении свыше 60 ГПа имеется участок, свидетельствующий о существовании металлической фазы углерода-3 [1, 4].

Синтез алмазов из графита (рис. 2, а) при высоких статических давлениях (более 4,0 ГПа) и температурах (свыше 1400 К) осуществляется в присутствии катализаторов-растворителей углерода, в качестве

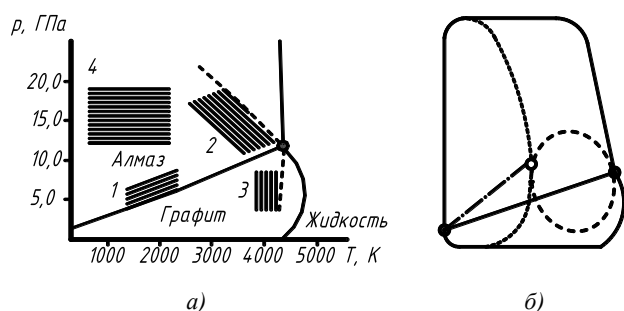


Рис. 2. Фазовая диаграмма состояния углерода (а) и соответствующая физико-химической системе топологическая модель (б): 1 – область каталитического синтеза алмаза из графита; 2 – область прямого перехода графита в алмаз; 3 – область прямого превращения алмаза в графит; 4 – область прямого превращения графита в лонсдейлит

которых используются металлы: Ni, Fe, Co, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Cr, Mn и Ta [2, 4]. Однако определение механизма образования алмазов в присутствии переходных металлов и их сплавов при высоких статических давлениях длительное время оставалось одной из сложнейших проблем [1, 2].

Экспериментально установлено, что для каждого типа растворителя можно выделить определенную область давлений и температур (p, T -условий) образования алмазов.

При рассмотрении ряда металлов-растворителей, построенных в порядке роста температуры плавления эвтектических растворов в них углерода (включая и карбидные эвтектики), очевидна зависимость параметров процесса синтеза от температуры плавления растворов углерода в металлах [2].

Исследование различных физико-химических систем Me – C при высоких давлениях показало [1, 2], что алмазы зарождаются и растут в условиях пересыщенного раствора углерода в металле, который в определенный период оказывается пересыщенным в отношении концентрации алмаза, но недосыщенным в отношении концентрации к графиту.

При изучении механизма образования алмаза необходимо рассмотреть процесс зародышеобразования. При синтезе алмаза зародыш кристалла должен иметь определенное строение, размеры и свойства поверхности. При появлении зародыша метастабильная фаза превращается в более устойчивую стабильную фазу. Экспериментальным путем установлено [1, 2], что кристаллиты графита являются источниками центров кристаллизации алмаза. Кристаллиты представляют собой частицы графита с высокой степенью упорядоченности. При растворении металлом эти частицы достигают определенного размера и становятся центрами кристаллизации алмаза.

В дальнейшем рост кристаллов происходит путем транспортировки атомов углерода через расплав, а не посредством притока алмазных частиц. Это подтверждено работой П. Кэннона, в которой показано, что углерод, перешедший в синтетические алмазы, должен был предварительно диссоциироваться на атомы во время процесса диффузии [2, 3].

Следовательно, образование алмазов при статических давлениях в системе, растворяющей углерод, представляет собой рост кристаллов из пересыщенного раствора углерода в расплаве металла, а рост кристаллов осуществляется за счет диффузии атомов углерода через расплавленный металл. При этом источниками центров кристаллизации являются кристаллиты графита [1, 2, 4].

При давлении, большем 12 ГПа, и температуре выше 4000 К (рис. 2, а) происходит прямое превращение мартенситного типа графита в алмаз. Такой переход происходит при трансформации решетки графита в алмазную без присутствия металла – растворителя углерода. Естественно предположить, что при давлениях и температурах, более низких, чем соответствующие условиям прямого перехода, в присутствии растворителя углерода возможен рост кристаллов за счет диффузии атомов углерода и микродисперсии графита через расплавленный металл.

На основании приведенных экспериментальных данных [1 – 4] по предложенной модели (см. табл. 1 и рис. 1), с учетом введения дополнительных компонентов и формирования новых связей физико-химической системы (см. табл. 3 и рис. 1) при изменении числа степеней свободы (см. табл. 2), стабильности и равновесности системы, рассмотрим топологию диаграммы состояния углерода (рис. 2, б).

Топологическая модель (см. рис. 2, б) строилась по фазовой диаграмме состояния (рис. 2, а) на основе анализа числа степеней свободы физико-химической системы (табл. 4) при метастабильных состояниях, с учетом устойчивости неравновесных процессов при эволюции системы к стационарному состоянию.

Таблица 4

Формирование связей на диаграмме состояния углерода

Формирующиеся связи системы (см. рис. 2)	Степени свободы физико-химической системы $B + G - P = C_0 + 1 = C$
	$2 + 3 - 3 = 1 + 1 = 2$
	$2 + 5 - 4 = 2 + 1 = 3$
	$3 + 6 - 6 = 2 + 1 = 3$
	$3 + 7 - 8 = 1 + 1 = 2$

Анализ формирования связей (см. табл. 4) на топологической модели (см. рис. 2, б) показывает, что дополнительное введение в сингулярной точке (заштрихованной) только петли, охватывающей метастабильные состояния (отмечено штриховой линией), предоставляет системе три степени свободы ($C = 3$) и перспективу перехода к хаотическому состоянию, без возможности стабилизации неравновесных процессов. Стабилизация в одной из точек (не заштрихована) предельного состояния (обозначено штрихпунктирной линией) при введении дополнительного компонента (см. табл. 4) также невозможна (так как $C = 3$). Поэтому, только рассматривая новый узел (не заштрихованную точку) как формирование нового химического соединения с добавлением линий (см. рис. 2, б), отделяющих его из раствора (пунктирные), можно обеспечить устойчивость системы при ее эволюции к стационарному состоянию ($C = 2$).

Таким образом, согласно рассмотренной топологической модели подтверждается, что синтез алмаза проходит двумя путями: прямым и каталитическим; при этом возможно сочетание каталитического и прямого пути (переход с одного на другой).

Следовательно, синтез алмаза из графита, в зависимости от условий формирования кристаллов алмаза, может осуществляться по различным механизмам:

1) при экстремальных условиях (условия прямого перехода графита в алмаз без использования растворителей углерода) происходит трансформация графитовой решетки в алмазную (переход мартенситного типа);

2) при синтезе монокристаллов алмаза (при малых пересыщениях) рост кристаллов происходит за счет диффузии атомов углерода через расплавленный металл;

3) при синтезе поликристаллических алмазов (при больших пересыщениях) рост кристаллов может осуществляться одновременно за счет диффузии микрогруппировок графита и атомов углерода через расплавленный металл.

Анализ диаграммы состояния нитрида бора. Диаграмма состояния нитрида бора в зависимости от давления и температуры (рис. 3) показывает, что за жидкой фазой имеется ряд областей. В зоне α графитоподобный нитрид бора стабилен, а нитрид бора с кристаллической структурой вюртцитного и сфалеритного типа в зонах ν и $\text{с}\phi$ метастабилен.

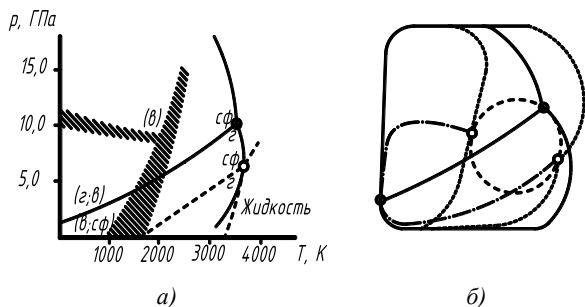


Рис. 3. Фазовая диаграмма состояния нитрида бора (а) по данным Ф.Р. Корригана и Ф.П. Банди (сплошные линии и заштрихованные области), по данным В.Л. Соложенко (штриховые линии) и соответствующая физико-химической системе топологическая модель (б): ν – вюртцитный BN; α – графитоподобный BN; $\text{с}\phi$ – сфалеритный BN (в скобках указано метастабильное состояние фаз)

Механизмы образования кубического нитрида бора более сложны, чем механизмы образования алмаза.

Венторфом предложена модель образования кубического нитрида бора [2, 3], согласно которой металл реагирует с нитридом бора, вследствие чего образуется соединение типа MeN и в расплаве нитрида металла плавится BN, а при соответствующих термодинамических условиях в расплаве происходит кристаллизация кубического нитрида бора.

Механизм фазового превращения, в котором нитрид бора гексагональной модификации адсорбируется расплавленным металлом, а затем десорбируется из него при определенных p, T -условиях в виде кубического нитрида бора [1, 3]

описан Родевальдом. В.И. Фарафоновым и Я.А. Калашниковым предложен механизм каталитического превращения гексагонального нитрида бора в кубический [1, 2]

В настоящее время отсутствует общепринятая модель фазового превращения (в присутствии металлов и их нитридов) гексагонального нитрида бора в кубический. Вместе с тем экспериментальные данные показывают, что наиболее часто проявляется механизм, предложенный Р.Х. Венторфом [1 – 3].

Рост кристаллов кубического нитрида бора вследствие значительных пересыщений на начальном этапе и высоких скоростей роста идет в стесненных условиях, что и определяет особенности их морфологии. В зависимости от условий роста, состава и свойств среды кристаллизации, выращенный кубический нитрид бора представляет собой агрегаты, друзы нарастания, перекристаллизации, сростки или монокристаллы различной степени кристаллического совершенства [2].

Проанализируем различные механизмы синтеза кубического нитрида бора, используя предложенную топологическую модель (см. табл. 1 и рис. 1), с позиций формирования новых связей физико-химической системы (табл. 5) при введении в неравновесном состоянии дополнительных компонентов (см. рис. 3). Топологическая модель (см. рис. 3, б) диаграммы состояния нитрида бора (рис. 3, а) строилась на основе изучения числа степеней свободы, при формировании связей системы в процессе введения новых компонентов (см. табл. 5).

Таблица 5

Формирование связей на диаграмме состояния нитрида бора

Формирующиеся связи системы (см. рис. 3)	Степени свободы физико-химической системы $B + G - P = C_0 + 1 = C$
—————	$2 + 3 - 3 = 1 + 1 = 2$
- - - - -	$2 + 5 - 4 = 2 + 1 = 3$
— · · · · —	$4 + 7 - 8 = 2 + 1 = 3$
· · · · ·	$4 + 10 - 12 = 1 + 1 = 2$

Анализ формирования связей системы (см. табл. 5), охватывающих метастабильное состояние фаз (см. рис. 3, а) и описывающих различные механизмы фазовых превращений нитрида бора (см. рис. 3, б), показывает: только рассматривая новые узлы (не заштрихованные точки) с позиций образования новых химических соединений, с учетом линий (рис. 3, б), выделяющих их растворы (пунктирные), обеспечивается устойчивость метастабильных состояний неравновесной системы ($C = 2$).

Таким образом, комплексная топологическая модель объединяет различные механизмы каталитического синтеза кубического нитрида бора в присутствии растворителей металлов и их нитридов. Комплексная модель позволяет определить наиболее предпочтительный сценарий кристаллизации кубического нитрида бора при наименьших температурах в метастабильных условиях. Однако повышение давлений и температур, рост их градиентов при интенсификации процесса синтеза делают другие сценарии более вероятными.

Изучение процессов применения инструментов из сверхтвердых материалов. Для исследования условий рационального применения инструментов, свойств формирующегося поверхностного слоя обрабатываемого изделия, представляющего собой в процессе обработки хрупкую, упругую, пластичную, вязкую или другую среду [17, 18], необходимо описать состояния инструментального и обрабатываемого материала параметрами, которые при значительных изменениях внешних воздействий отражают фазовые переходы.

Движения потоков вещества в объеме технологической среды сопровождаются явлением внутреннего трения. Динамические касательные τ_d и нормальные σ_d напряжения внутреннего трения в движущейся среде описываются формулой Ньютона [19]:

$$\tau_d = -(\nu\rho)\sigma_d \text{grad}\vec{v} \quad (6)$$

и характеризуются первой (или динамической) вязкостью

$$\eta = \nu\rho,$$

где ν – кинематическая вязкость; ρ – плотность среды; $\text{grad}\vec{v} = d\vec{v}/d\vec{n}$ – градиент скорости движения слоев среды \vec{v} в направлении внутренней нормали \vec{n} к поверхности слоя.

При сжатии или растяжении среды наряду с σ_d в направлении \vec{n} возникают нормальные напряжения σ_0 , вызываемые динамическим трением [19]:

$$\sigma_0 = -(\zeta/\rho)d\rho/d\sigma_d = -\zeta \text{div}\vec{v}, \quad (7)$$

которые описываются второй (или объемной) вязкостью ζ .

Устойчивость состояний технологической среды [6] описывается уравнением баланса во времени t локальной плотности энтропии $\rho\varepsilon$ [11, 20]:

$$d(\rho\varepsilon)/dt + \text{div}(\rho\varepsilon\vec{v}) + \text{div}\vec{F}_\varepsilon = \sigma, \quad (8)$$

где \vec{F}_ε – плотность потока энтропии ε ; $\sigma = d\varepsilon/dt$ – производство энтропии.

Исходя из того, что

$$\vec{v} = \text{rot}\vec{v}^*, \quad (9)$$

где \vec{v}^* – составляющая вращения в потоках среды, движущихся со скоростью \vec{v} (9), является решением уравнения (8), можно для описания состояний среды предложить третью (или ротационную) вязкость [6]:

$$\mu = 1/\nu^*,$$

где $\nu^* = (\sigma_z/\sigma_{yz})(v/S)$, в которой (σ_z/σ_{yz}) – соотношение трансляционной и ротационной составляющих напряженного состояния среды [21]; (v/S) – соотношение главного и дополнительного движений обрабатываемых изделий. Тогда добавочные касательные напряжения τ_0 будут представлены формулой:

$$\tau_0 = -(1/\nu^*)\text{rot}\vec{v}^* = -\mu\text{rot}\vec{v}^*. \quad (10)$$

Рассмотрим, согласно параметрам напряженного состояния технологической среды (6), (7) и (10), кинетику процессов изнашивания инструментов из сверхтвердых материалов, стружкообразования и формирования свойств поверхностного слоя при возрастании скоростей главного v и дополнительного S движений обработки или увеличении мощности воздействий концентрированными источниками энергии (рис. 4, 5 и табл. 6).

В процессе обработки на малой скорости при образовании опережающей хрупкой трещины скольжения (рис. 4, I; рис. 5, I и табл. 6, I) состояние зоны формообразования определяется давлением на технологическую среду в направлении главного движения v сжимающим напряжением σ_z , пропорциональным объемной вязкости ζ . Если σ_z превышает критическое значение, то происходит разрушение берегов трещины, а образующиеся частицы раскалываются на более мелкие [22].

В том случае, когда частицы разрушения не имеют возможности вращаться (рис. 4, II; рис. 5, II и табл. 6, II), они повышают составляющую трения скольжения τ_{yz} между берегами трещины и компактируются скоплениями или элементами формирующейся суставчатой стружки при резании. Такая структура описывается соотношением (τ_{yz}/σ_z) , в котором τ_{yz} определяется в направлении геометрической суммы векторов главного движения и перемещений компактирующихся скоплений [22].

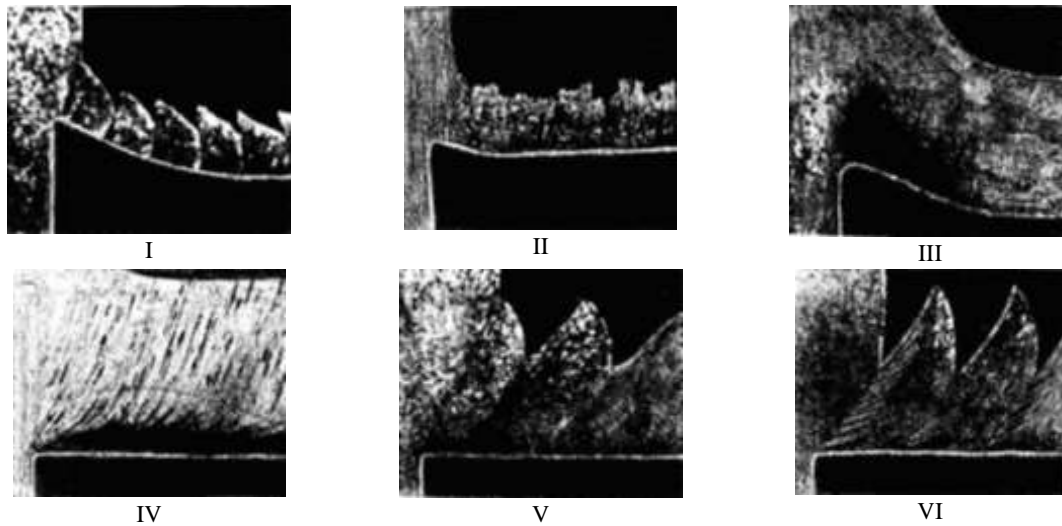


Рис. 4. Стружкообразование в процессах лезвийной обработки:
 I – элементной стружки; II – суставчатой стружки; III – при наростообразовании;
 IV – сливной стружки; V и VI – ступенчатой стружки

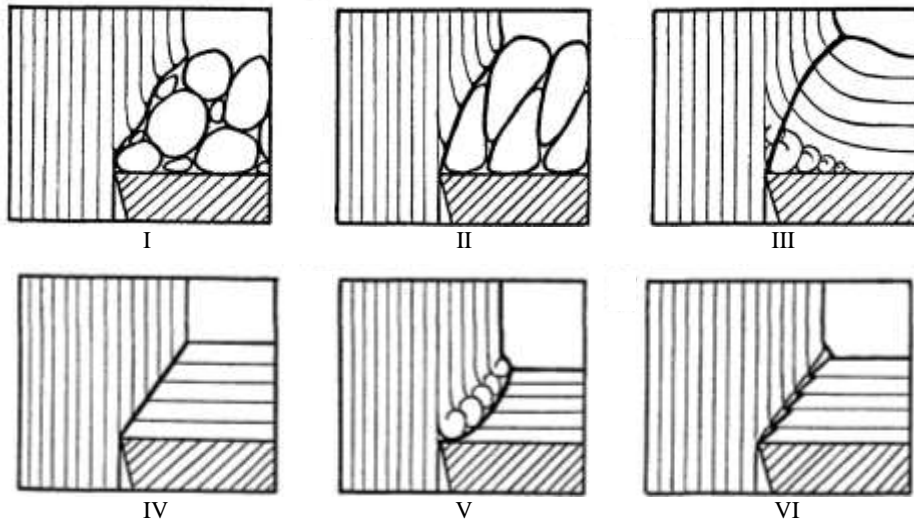


Рис. 5. Схемы этапов структурообразования в процессах формирования поверхности:
 I – хрупкое разрушение материала опережающей трещиной; II – компактирование частиц разрушения;
 III – вихревое образование застойных структур; IV – пластическое течение материала;
 V – волновое образование складок; VI – расслоение материала адиабатическими сдвигами

Таблица 6

Изменения составляющих напряженного состояния материала, описывающих вязкость, при увеличении скорости обработки лезвийным инструментом

Стадии	I	II	III	IV	V	VI	VII
Скорость	v_I	$< v_{II}$	$< v_{III}$	$< v_{IV}$	$< v_V$	$< v_{VI}$	$< v_{VII}$
Напряженное состояние	σ_z	$\frac{\tau_{yz}}{\sigma_z}$	$\frac{\sigma_{yz}}{\sigma_z}$	τ_{yz}	$\frac{\sigma_{yz}}{\sigma_z}$	$\frac{\tau_{yz}}{\sigma_z}$	τ_{yz}
Вязкость	Объемная, ζ	Ротационная, μ				Динамическая, η	

В процессе наростообразования (рис. 4, III и рис. 5, III; табл. 6, III) формирование вихревых диссипативных структур характеризуется соотношением (σ_{yz}/σ_z) [6], в котором σ_{yz} – ротационная, а σ_z – трансля-

ционная составляющие напряженного состояния термомодеформационного процесса. При этом ротационная составляющая $\sigma_{yz} = \sigma_y \cdot \sigma_z$ определяется в направлении вектора момента формообразования поверхности [6].

Пластическое течение поверхностных слоев обрабатываемого материала или формирование сливной стружки в процессе резания (рис. 4, IV; рис. 5, IV и табл. 6, IV) описывается составляющей сдвига τ_{yz} , характеризующей напряженное состояние вблизи условной плоскости сдвига [23].

Образование вихреподобных уплотненных структур, следующих за условной плоскостью сдвига (рис. 4, V; рис. 5, V и табл. 6, V), вновь определяется соотношением (σ_{yz}/σ_z) ротационной и трансляционной составляющих термомодеформационного процесса [6].

При циклических адиабатических сдвигах или формировании ступенчатой стружки в процессе резания (рис. 4, VI; рис. 4, VI и табл. 6, VI) напряженное состояние описывается аналогично суставчатому стружкообразованию (τ_{yz}/σ_z) составляющими термопластического сдвига τ_{yz} и сжатия σ_z [24].

Образование жидкой фазы между контактирующими поверхностями (табл. 6, VII) характеризуется течением расплава материала с динамической вязкостью η пропорциональной касательным напряжениям τ_{yz} между условными слоями жидкости [24].

Проанализируем результаты изучения процессов стружкообразования и формирования свойств поверхностного слоя обрабатываемого изделия (см. табл. 6).

Объемное, трехмерное, формоизменение и главное движение формообразования v задает технологической системе четыре степени свободы $C = 4$ [6]. В процессе эволюции происходит переход при $C = 0$ в новое агрегатное состояние – жидкое, например, при использовании концентрированных источников энергии без механических воздействий инструментами. Рациональное применение инструментов при обработке обеспечивает стабилизацию одномерного формообразования и движения в главном направлении, следовательно, $C = 2$. При этом изменения в технологической системе, образующие дополнительную степень свободы (в данном случае ротационную (9)), приводят к подавлению прежних движений и стабилизации новых при снижении числа степеней свободы ($C = 4 \rightarrow C = 0$ или $C = 4 \rightarrow C = 2$).

Таким образом, кинетика процессов стружкообразования и формирования эксплуатационных свойств изделий при обработке инструментами из сверхтвердых материалов характеризуется циклическостью состояний структур поверхностного слоя (см. табл. 6). При этом структурообразование в технологической среде описывается переходом объемной вязкости ζ (7) в динамическую η (6) через ротационную μ (10) со снижением числа степеней свободы термодинамической системы.

Учет циклических особенностей и свойств среды при переходе из одного состояния в другое в процессах стружкообразования и формирования структур поверхностного слоя позволяет рациональным образом выбрать инструменты из сверхтвердых материалов для проектируемых методов обработки.

Взаимосвязь процессов стружкообразования с изнашиванием и разрушением инструментов.

Изучение процессов структурообразования при обработке инструментом с нагревом срезаемого слоя позволяет отметить, что с ростом интенсивности плазменного электродугового нагрева, вместе с изменением процессов стружкообразования происходит смена видов изнашивания и разрушения инструмента из сверхтвердого материала, формирующего обрабатываемую поверхность (табл. 7) [6].

Таблица 7

Изменения составляющих напряженного состояния, описывающих изнашивание и разрушение лезвия инструмента при увеличении интенсивности дополнительного нагрева

Стадии	I	II	III	IV
Интенсивность нагрева	I_I	I_{II}	I_{III}	I_{IV}
Напряженное состояние	$\frac{\tau_{yz}}{\sigma_z}$	$\frac{\sigma_{yz}}{\sigma_x}$	τ_{xy}	$\frac{\sigma_{yz}}{\sigma_x}$
Обрабатываемый материал	Хромоникелевые порошковые наплавки	Наплавки стальными легированными проволоками	Высокопрочные наплавки порошками и проволоками	Жаропрочные хромоникелевые сплавы
Толщина срезаемого слоя, мм	до 0,2	до 0,4	до 0,3	до 0,5
Сила тока электрической плазменной дуги, А	40...60	30...50	80...100	100...120
Виды изнашивания	Механотермическое	Термоусталостное	Механическое	Усталостное циклическое
Допустимая величина износа, мм	0,1...0,2	0,3...0,4	0,5...0,7	0,8...1,0
Разрушение	Смятие, сколы	Трещины, выкрашивания	Сколы (при потере прочности)	Трещины, выкрашивания

При низкой интенсивности нагрева механотермическое изнашивание (табл. 7, I) в процессе обработки под воздействием давления σ_z приводит к сколам вдоль линии касательных напряжений τ_{yz} .

Дальнейшее изнашивание носит термоусталостный характер (табл. 7, II), а термоциклические напряжения σ_x создают трещины, по которым происходит выкрашивание в результате воздействия ротационной составляющей напряженного состояния σ_{yz} .

Повышение интенсивности нагрева до рациональных значений обеспечивает длительное механическое изнашивание (табл. 7, III), а разрушение наступает только при потере прочности лезвием, путем сколов по линии скольжения τ_{yz} .

При обработке вязких материалов наблюдается циклическая усталость (табл. 7, IV), сопровождающаяся растрескиванием от циклических напряжений σ_x и выкрашиванием с вращением фрагментов инструментального материала под действием σ_{yz} .

Анализ видов стружкообразования (см. табл. 6) и изнашивания инструментов из сверхтвердых материалов (см. табл. 7) позволил рекомендовать использование дополнительного плазменного электродугового нагрева при обработке высокопрочных материалов и покрытий твердостью свыше 50 HRC.

Рассмотренные стадии кинетики изнашивания и разрушения инструмента I – II – III – IV (см. табл. 7) аналогичны стадиям структурообразования II – III – IV – V (см. табл. 6) при формировании стружки. Отсутствие I, VI и VII стадий свидетельствует о более узком диапазоне изменения свойств инструментальных материалов по сравнению с обрабатываемым под воздействием концентрированных потоков энергии.

Заключение. Переход от метастабильных к неравновесным процессам при физико-химическом анализе по фазовым диаграммам состояния и соответствующим им комплексным топологическим моделям позволяет определить возможность и вероятность фазовых переходов и превращений структур, а также механизмов их реализации при синтезе и применении сверхтвердых материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Витязь, П.А. Синтез и применение сверхтвердых материалов / П.А. Витязь, В.Д. Грицук, В.Т. Сенють. – Мн.: Бел. наука, 2005. – 359 с.
2. Инструменты из сверхтвердых материалов / Под ред. Н.В. Новикова. – М.: Машиностроение, 2005. – 555 с.
3. Получение, свойства и применение порошков алмаза и кубического нитрида бора / В.Б. Шипило [и др.]. – Мн.: Бел. наука, 2003. – 335 с.
4. Научные основы материаловедения / Б.Н. Арзамазцев [и др.]. – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 1994. – 366 с.
5. Технологические основы управления качеством машин / А.С. Васильев [и др.]. – М.: Машиностроение, 2003. – 256 с.
6. Хейфец, М.Л. Проектирование процессов комбинированной обработки / М.Л. Хейфец. – М.: Машиностроение, 2005. – 272 с.
7. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И. Озерова, Ю.Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 504 с.
8. Курнаков, Н.С. Введение в физико-химический анализ / Н.С. Курнаков. – М.-Л.: АН СССР, 1940. – 562 с.
9. Курнаков, Н.С. Избранные труды. Т. 1 / Н.С. Курнаков. – М.: Изд. АН СССР, 1960. – 595 с.
10. Гиббс, Дж.В. Термодинамические работы / Дж.В. Гиббс. – М.-Л.: Гостехтеориздат, 1950. – 492 с.
11. Гленсдорф, П. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуации / П. Гленсдорф, И. Пригожин. – М: Мир, 1973. – 280 с.
12. Понтрягин, Л.С. Основы комбинаторной топологии / Л.С. Понтрягин. – М.: Наука, 1986. – 118 с.
13. Cauchy, A. Recherches sur les polyedres / A. Cauchy // Journal de l'Ecole polytechnique. – 1813. – V. IX. – P. 68 – 86.
14. Stringham, W.J. Regular figures in n-dimensional space / W.J. Stringham // American journal of mathematics. – 1880. – V. III. – P. 1 – 14.
15. Берже, П. Порядок в хаосе: О детерминистическом подходе к турбулентности / П. Берже, И. Помо, К. Видаль. – М.: Мир, 1991. – 368 с.
16. Менделеев, Д.И. Исследование водных растворов по удельному весу / Д.И. Менделеев // Избр. произв. – Л.: Госхимтехиздат, 1934. Т. III. – 497 с.
17. Работнов, Ю.Н. Элементы наследственной механики твердых тел / Ю.Н. Работнов. – М.: Наука, 1977. – 384 с.
18. Ильюшин, А.А. Основы математической теории термовязкоупругости / А.А. Ильюшин, Б.Е. Победра. – М.: Наука, 1970. – 280 с.
19. Теоретические основы теплотехники. Теплотехнический эксперимент / Под ред. В.А. Григорьева, В.М. Зорина. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 560 с.
20. Эбелинг, В. Образование структур при необратимых процессах: введение в теорию диссипативных структур / В. Эбелинг. – М.: Мир, 1979. – 279 с.
21. Лихачев, В.А. Введение в теорию дисклинаций / В.А. Лихачев, Ю.Р. Хайров. – Л.: ЛГУ, 1975. – 183 с.
22. Алексеев, Н.М. О самоподобии процессов трения и изнашивания на различных масштабных уровнях / Н.М. Алексеев [и др.] // Трение и износ. – 1992. – Т. 13, № 1. – С. 161 – 171.
23. Силин, С.С. Метод подобия при резании металлов / С.С. Силин. – М.: Машиностроение, 1979. – 152 с.
24. Клименко, С.А. Режущий инструмент из ПСТМ на основе нитрида бора / С.А. Клименко, Ю.А. Муковоз, Л.Г. Полонский. – Киев: Знание, 1994. – 36 с.

Поступила 20.02.2007