

7. Уббелоде А.Р., Льюис А. Графит и его кристаллические соединения. – М.: Мир, 1965. – 256 с.
8. Сил М. Влияние поверхностной ориентации на графитизацию алмаза // Физика твердого тела. – 1963. – 3. – № 4. – С. 658–664.

Поступила 05.07.17

УДК 621.921.34:666.233+661.66:620.5

А. А. Шульженко, член-корр. НАН Украины¹; **L. Jaworska**, dr hab. inż.²; **А. Н. Соколов**, **В. Г. Гаргин**, кандидаты технических наук¹; **Г. А. Петасюк**, д-р техн. наук¹; **Н. Н. Белявина**, канд. физ.-мат. наук³; **А. П. Загора**, **М. В. Супрун**, **С. М. Коновал**, кандидаты технических наук¹; **В. Н. Ткач**, д-р техн. наук¹; **Л. М. Капитанчук**, инж.⁴

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

²The Institute of Advanced Manufacturing Technology, Krakow, Poland

³Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина

⁴Институт электросварки им. Е. О. Патона НАН Украины, г. Киев

СВОЙСТВА АЛМАЗНОГО ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА, ПОЛУЧЕННОГО В СИСТЕМЕ АЛМАЗ–ГРАФЕН–КРЕМНИЙ

Активированным НРНТ-спеканием алмазных порошков с добавкой n-слоя графена марки N002-PDR получен не содержащий свободного кремния новый алмазный композиционный поликристаллический материал, прочность которого на 35% и износостойкость в 7 раз выше, чем образцов, полученных без добавки графена.

Ключевые слова: алмаз, графен, активирующая добавка, НРНТ-спекание, прочность, износостойкость.

Как известно [1], под износом понимается постепенное изменение формы и размеров детали и инструмента в процессе работы. Критерием устойчивости материала к износу является износостойкость – свойство материала сопротивляться изнашиванию в определенных условиях трения, оцениваемое величиной, обратной скорости или интенсивности изнашивания. Износостойкость является одной из важнейших характеристик работы инструмента в различных условиях.

При оценке степени износа инструмента обычно рассматривают вклад трех составляющих:

- абразивного износа – изменения размеров и геометрии рабочих элементов инструмента при движении по поверхности трения;
- усталостного поверхностного износа – изменения размеров и геометрии инструмента вследствие многократных нагрузок и разгрузок в одних и тех же местах на поверхности инструмента в случае, когда фактическое контактное напряжение в этих местах не превышает пределов прочности и упругости материала;
- местного разрушения, т.е. разрушения на поверхности инструмента в виде сколов, образующихся от местного разрыва связей в случае, когда фактическое контактное напряжение равно пределу прочности материала или превышает его.

Благодаря уникальности свойств алмаза (твердости, высокой теплопроводности и низкого коэффициента трения) инструмент, оснащенный рабочими элементами из

композиционного поликристаллического материала на основе порошков алмаза с активирующими спекание добавками, более полувека активно внедряют во многие отрасли [2].

В целях обеспечения пластической деформации микропорошков алмаза НРНТ-спекание алмазных поликристаллических композиционных материалов осуществляют в аппаратах высокого давления при более высоких баротермических условиях, чем при синтезе алмаза.

Обычно спекание алмазных поликристаллических композиционных материалов осуществляют в присутствии активирующих спекание добавок, например, кобальта или кремния.

При использовании в качестве активирующих добавок кремния и его сплавов реализуются два механизма формирования структуры поликристаллов: вследствие взаимодействия образовавшегося в порах графита или аморфного углерода с кремнием создаются связи алмаз–карбид [3]; в результате пластической деформации алмазных частиц возникают дополнительные связи алмаз–алмаз [4].

При наличии жидкой фазы в соответствии с практикой спекания наблюдаются четыре стадии кривой уплотнения алмазных порошков [5]: холодное уплотнение; жидкое течение; растворение-осаждение; твердофазное спекание.

Первая стадия заключается в уплотнении композита вследствие сжатия алмаза без температуры (холодное уплотнение). С увеличением давления порошок уплотняется за счет взаимного скольжения зерен. При дальнейшем увеличении давления наблюдается частичное дробление зерен порошков. Однако следует отметить, что дробятся не все зерна. Прежде всего разрушаются менее прочные зерна. Если после достижения рабочего давления не нагревать шихту, а медленно снизить давление, легко обнаружить, что частицы твердой фазы окружены мельчайшими частицами (пудрой) этой же фазы.

При наличии жидкой фазы взаимно перемещаются твердые частицы с одновременным быстрым заполнением веществом пор и капилляров. Если на контактах частиц наблюдается прослойка жидкости (при хорошем смачивании), трение резко снижается и твердые частицы заклиниваются. При этом усиливается их подвижность, и они перегруппировываются.

Растворение-осаждение наблюдается в системах, где твердая фаза довольно растворима в жидкой. В рассматриваемом случае образовавшаяся в порах неалмазная форма углерода растворяется в металле, специально добавленном в шихту, либо в содержащейся в алмазном порошке примеси.

При переходе к четвертой фазе (твердофазному спеканию) при непосредственном контакте алмазных частиц без прослойки жидкой фазы в результате пластической деформации срачиваются алмазные зерна.

Цель настоящей работы – исследовать влияние добавки n-слоного графена к алмазному порошку при НРНТ-спекании в присутствии активирующей добавки (кремния) на его износостойкость, а также прочность и твердость полученного алмазного поликристаллического композиционного материала.

Выбор n-слоного графена обусловлен тем [6], что в случае добавки его в исходную шихту позволяет существенно повышаются физико-механические свойства спекаемого в условиях высокого давления и высокой температуры алмазного поликристаллического композита, в частности, возможно, вследствие снижения трения и взаимного заклинивания алмазных частиц при холодном уплотнении алмазного порошка при высоком давлении за счет высоких трибологических характеристик n-слоного графена, проявляющихся при его нанесении не только на плоские, но и на развитые поверхности [7].

Исходные материалы и методики экспериментов

В экспериментах по спеканию использовали микропорошок синтетического алмаза марки АСМ зернистостью 40/28 [8]. В качестве n-слоистого графена использовали продукт фирмы «Angstrom Materials inc.» (США) марки N 002-PDR (Nano Graphene Platelets), состоящий из чешуек размером менее 10 мкм, толщиной 1,0–1,2 нм и удельной поверхностью 400–800 м²/г [9].

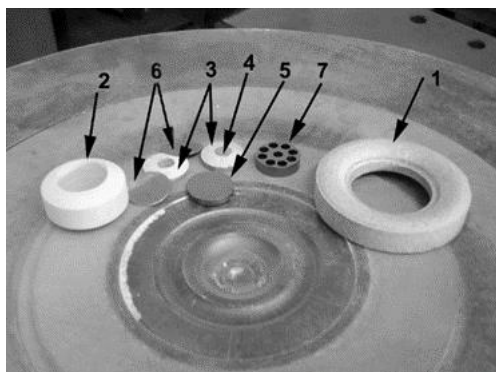


Рис. 1. Общий вид деталей снаряжения ячейки высокого давления для спекания композита: 1 – кольцо; 2 – втулка; 3 – шайба; 4 – токоподвод; 5 – диск графитовый; 6 – диск молибденовый; 7 – многопозиционная матрица

НРНТ-спекание проводили на прессовой установке ДО-043, развивающей усилие до 20 МН, с использованием аппарата высокого давления (АВД) типа «тороид» конструкции ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, диаметр центрального углубления которого составлял 30 мм. Шихту для спекания помещали в ячейки многопозиционной матрицы, которая, в свою очередь, размещалась в составном контейнере АВД, центральная часть (втулка) которого выточена из литографского камня, а периферийная часть тороидальной формы спрессована из смеси крошки литографского камня со связующим (рис. 1).

Спекали шихту при давлении 7,0–7,5 ГПа, температуре 1250–1350 °С по схеме, предложенной в [10]. Продолжительность спекания составляла около 100 с.

После спекания поверхность полученных образцов композиционного материала диаметром 4 мм и высотой 4,5 мм подвергали химической обработке с целью очистки от остатков графита.

Морфометрические характеристики зерен в полученных образцах оценивали оригинальным компьютерно-аналитическим методом [11] на основе экспериментальных данных, полученных с использованием прибора DiaInspect OSM (VollstadtDimantGmbH) [12].

Состав и структуру зерен исследовали с помощью рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализов на дифрактометре «ДРОН-3», используя линию возбуждения CuK_α медного анода. Дифрактограммы образцов снимали в угловом интервале 2θ = 22–120° в дискретном режиме с шагом сканирования 0,05° и продолжительностью экспозиции в каждой точке 4 с. Для фазового анализа образцов и уточнения периодов кристаллической решетки использовали аппаратно-программный комплекс, разработанный на физическом факультете Киевского национального университета имени Тараса Шевченко [13].

В целях определения элементного состава в приповерхностной области исследуемых шлифов и изучения электронного строения и химического состояния атомов в них наряду с РФ- и РС-анализами с помощью Оже-микросзонда с полевым эмиссионным катодом JAMP-9500F (JEOL Ltd) анализировали энергетические спектры оже-электронов, возникающих при облучении исследуемого вещества электронным пучком.

Поверхности шлифов полученных образцов сверхтвердого композиционного поликристаллического материала с элементным их анализом изучали с помощью растрового электронного микроскопа «ZEISS EVO 50XVP» фирмы «ZEISS» с энергодисперсионным анализатором рентгеновских спектров INCA450, детектором «INCA PentaFETx3» с рабочей площадью Si (Li) последнего 30 мм² и системой «HKL CHANNEL-5» фирмы «OXFORD» для дифракции отраженных электронов.

Твердость полученных поликристаллов определяли стационарным микротвердомером «UIT-NV micro-1» с использованием в качестве индентора алмазной пирамиды Кнупа [14].

Испытания образцов на сжатие проводили на универсальной разрывной машине Р-5, способной создавать нагрузку на образец до 50 кН. В качестве опор использовали алмазно-твердосплавные пластины. Как известно [15], с увеличением сжатия на торцевых поверхностях образца возникают направленные по радиусам к его центру силы трения, что приводит к усложнению схемы напряженного состояния, которая становится разной в различных участках образца. В целях снижения силы трения на опорных поверхностях образца по торцам образца использовали прокладки из алюминиевой фольги. Предел прочности при статическом сжатии для каждой изготовленной партии образцов определяли как среднее значение по испытанию восьми образцов.

Износостойкость образцов сверхтвердого композиционного поликристаллического материала исследовали при точении на токарно-винторезном станке модели «ДИП-200» коростышевского гранита XI категории по буримости со стабильными свойствами, высокой твердостью и абразивностью [16]. При этом использовали специальное оснащение для закрепления керна горной породы в виде разрезного цилиндра и стакана, а также специального приспособления для закрепления исследуемого образца в резцедержателе на основе сверлильного патрона. Исследуемый образец сверхтвердого композиционного поликристаллического материала закрепляли в патроне специального приспособления и подводили к поверхности керна горной породы, где и осуществляли врезание и дальнейшее точение.

Для измерения износа по массе образцов при проведении исследований использовали электронные весы типа «Sartorius».

Интенсивность изнашивания определяли как отношение потери массы образца к величине проходки на вставку.

Результаты экспериментальных исследований и их обсуждение

Для спекания использовали два варианта шихты: из микропорошка АСМ 40/28; с дополнительным введением добавки графена марки N002-PDR в количестве 0,1% (по массе). В обоих случаях в качестве активирующей спекание добавки использовали порошок кремния.

При выборе количества вводимого в шихту графена руководствовались следующими критериями: его должно быть достаточно для равномерного распределения по поверхности зерен алмаза, но при этом не превышать количества, необходимого для заполнения пор, так как в противном случае будет снижаться прочность межзеренных границ. Но, для удовлетворения этих критериев в зависимости от марки графена (или иного нанокремнистого материала), отличающихся плотностью и удельной поверхностью, необходимое их количество различное и составляет от 0,05 до 0,3% (по массе) [6]. В частности, при использовании в шихте для спекания алмазных поликристаллических композитов графена марки N 002-PDR оптимальное его количество составляет 0,1% по массе.

Фазовый состав и параметры структуры полученных образцов сверхтвердого композиционного поликристаллического материала приведены в табл. 1, а их рентгенограммы показаны на рис. 2.

Таблица 1. Фазовый состав и параметр решетки фаз в исследуемых образцах

Образец	Фазовый состав и параметр a , нм, решетки фаз			
	$S_{алм}$	β -SiC	Si	α -SiO ₂
Без добавления графена	3,5669(0)	4,3506(9)	5,4310(0)	4,9210(0)
С добавлением графена	3,5733(4)	4,3591(3)	–	–

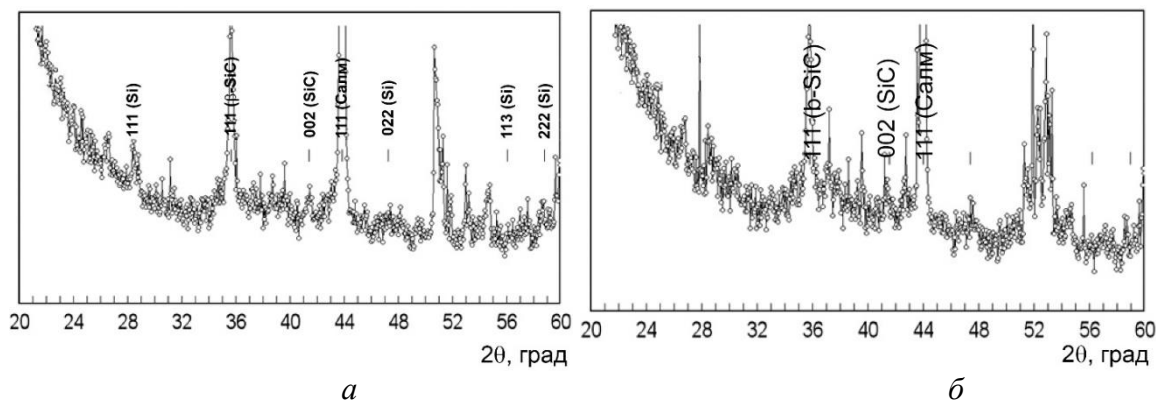


Рис. 2. Рентгенограммы образцов сверхтвёрдого композиционного поликристаллического материала: а – без добавления графена; б – с добавлением графена

Как следует из данных табл. 1 и рис. 2, с добавлением в шихту графена увеличивается параметр решетки алмаза a . Кроме того, в образцах, спеченных с добавлением графена свободного кремния в поликристаллах не содержится, что свидетельствует о более активном химическом взаимодействии графена с кремнием, благодаря его высокой удельной поверхности. Как известно [17], при охлаждении увеличивается объем кремния. В этой связи при содержании в поликристаллическом композите свободного кремния в нем будет повышаться уровень напряжений и, соответственно, ухудшаться физико-механические свойства.

Полученные во вторичных электронах изображения поверхности спеченных образцов показаны на рис. 3, результаты элементного анализа (данные нормализованы) приведены в табл. 2.

Таблица 2. Результаты элементного анализа и рентгеновского микроанализа

Метод	Содержание в исследуемой области, % (по массе)	
	C	Si
Образец без добавления графена		
Элементный анализ с помощью растрового электронного микроскопа «ZEISS EVO 50XVP»	90,09	9,91
Рентгеновский количественный фазовый анализ	91,51	8,49
Образец с добавлением графена		
Элементный анализ с помощью растрового электронного микроскопа «ZEISS EVO 50XVP»	90,06	9,94
Рентгеновский количественный фазовый анализ	90,87	9,13

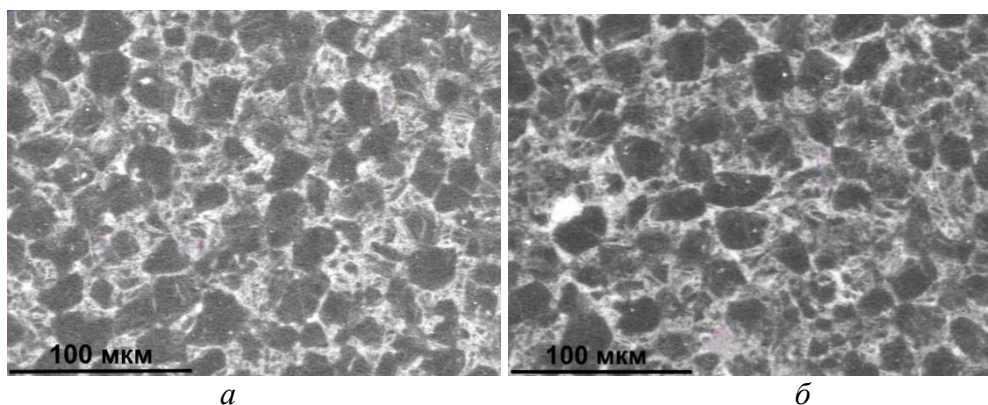


Рис. 3. Изображения во вторичных электронах поверхности спеченных образцов алмазного поликристаллического композита: а – без добавления графена; б – с добавлением графена

Как следует из данных табл. 2, усредненные по площади результаты элементного анализа образцов согласованно коррелируют с результатами рентгеновского количественного фазового анализ.

В результате сравнительных морфометрических исследований полученных изображений поверхности образцов алмазного поликристаллического композиционного материала (рис. 3) установлено, что в образце, полученном НРНТ-спеканием с добавлением графена N 002-PDR, более чем на 20% увеличивается доля более мелких зерен вследствие разрушения менее прочных зерен, на что указывают рассчитанные распределения как по среднему диаметру зерен, так и по эквивалентному (рис. 4).

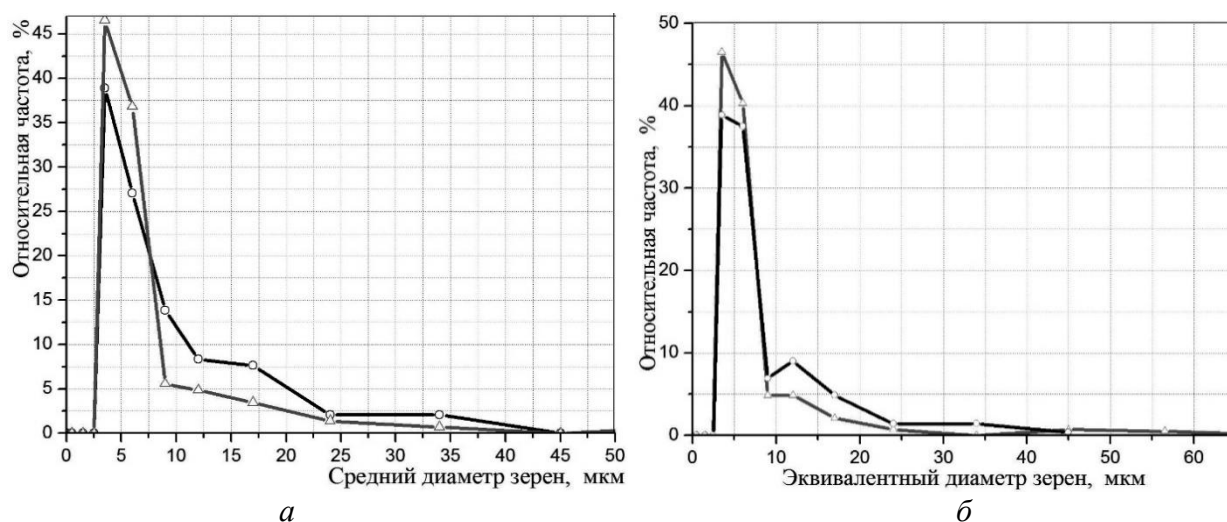


Рис. 4. Распределение зерен в поликристалле без добавления графена (○) и с добавлением графена (Δ): а – по среднему диаметру; б – по эквивалентному диаметру

Была предпринята попытка с помощью оже-микросканда «JAMP-9500F» («JEOL Ltd») проанализировать энергетические спектры оже-электронов в целях изучения химического состояния атомов кремния в полученных образцах сверхтвердого композиционного поликристаллического материала. Для сравнения были получены оже-спектры от монокристаллов кремния и карбида кремния (рис. 5).

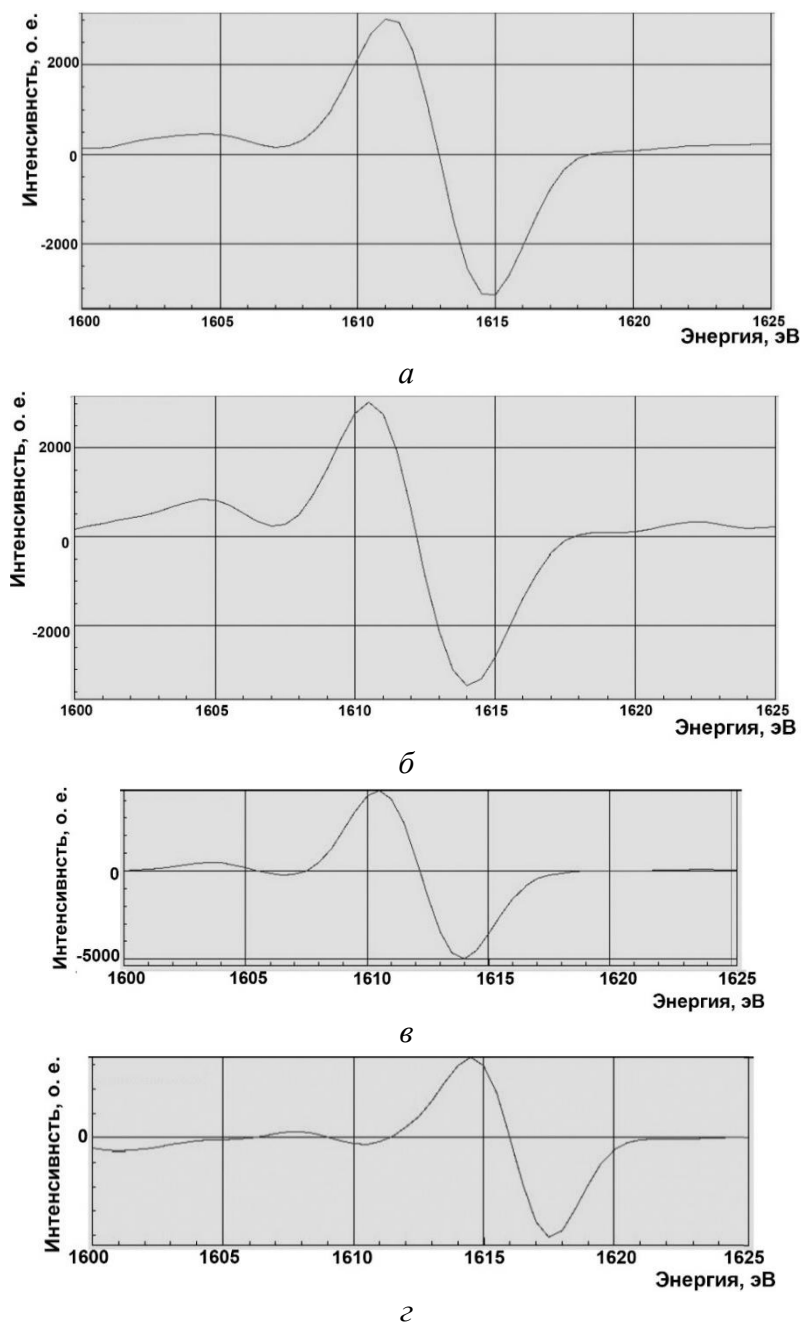


Рис. 5. Фрагменты оже-спектров образцов (с увеличенным масштабом по оси энергий): а – без добавления графена; б – с добавлением графена; в – монокристалла SiC; г – монокристалла Si

В результате анализа оже-спектров, полученных от образца без добавления графена (рис. 5 а) и с добавлением п-слоя графена (рис. 5 б) показали, что эти спектры смещены относительно друг друга на 0,8 эВ.

Как следует из результатов сравнения оже-спектров, полученных от монокристаллов карбида кремния (рис. 5 в) и кремния (рис. 5 г), со спектром образца, полученного с добавлением п-слоя графена (рис. 5 б), последний смещен на 0,2–0,3 эВ относительно спектра монокристалла SiC. Это может обуславливаться, например, различием параметра решетки, на который могут влиять условия формирования SiC. Установленный сдвиг также возможен вследствие влияния примесных атомов кислорода и водорода (например, в порошке графена

N002-PDR содержание кислорода может составлять до 2,5%, водорода – до 2,0% (по массе)). Таким образом, для однозначной интерпретации результатов оже-спектрального анализа необходимо дополнительные детальные рентгеноструктурные исследования.

Рассмотрим результаты изучения физико-механических свойств полученных поликристаллов.

В результате измерения твердости спеченного поликристалла установили, что добавление в шихту 0,1% (по массе) графена не влияет на нее. Так твердость НК1.0 поликристалла с добавлением графена составила $50,1 \pm 0,4$ ГПа, а без добавления графена – $50,9 \pm 0,6$ ГПа. В то же время прочность на сжатие существенно изменилась. Так, средняя прочность образцов с добавлением графена составляла 2316 ± 224 МПа, максимальное значение прочности достигало 2700 МПа. В то же время средняя прочность образцов без добавления графена составляла 1721 ± 98 МПа при максимальном ее значении 1994 МПа. Следовательно, введение в шихту нанографена обеспечивает повышение прочности поликристалла более чем на 35%.

Внешний вид частиц разрушенных образцов с добавлением и без добавления графена показан на рис. 6.

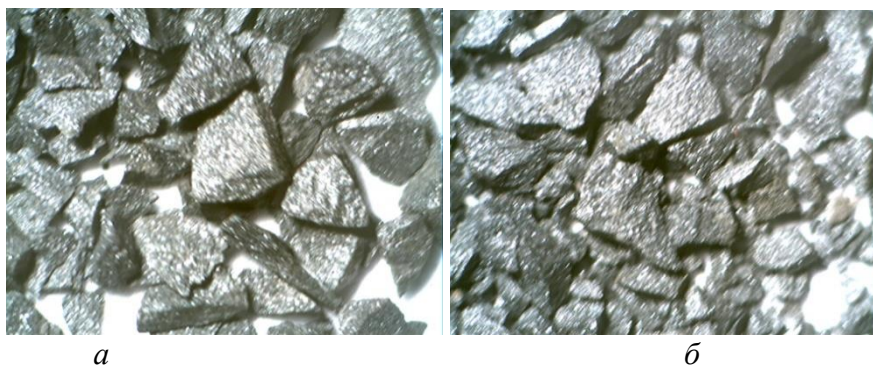


Рис. 6. Внешний вид разрушенных в результате испытаний на прочность фрагментов поликристалла: а – без добавления графена; б – с добавлением графена

Как видно из данных рис. 6, во втором случае мелких фрагментов больше, т. е. в этом случае наблюдается хрупкое разрушение, что указывает на формирование более прочных связей частиц при введении в исходную шихту n-слоистого графена.

Таким образом, благодаря формированию с участием графена при спекании более плотной и однородной структуры в поликристалле в целом повышается общая прочность алмазного композиционного поликристаллического материала.

Как показали результаты сравнительных испытаний образцов алмазного поликристаллического композиционного материала при точении песчаника IX категории по буримости (табл. 3), разработанный новый алмазный композиционный поликристаллический материал по износостойкости более чем в 7 раз превосходит материал, полученный без добавления n-слоистого графена.

Таким образом, при использовании предложенного подхода к изготовлению сверхтвердого алмазного поликристаллического композиционного материала получили материал с высоким уровнем таких физико-механических свойств, как прочность и износостойкость, что позволяет использовать его для оснащения различного вида инструментов.

Таблица 3. Сравнительные испытания образцов 1 и 2 при точении песчаника IX категории по буримости

Образец	Износ по массе, мг	Интенсивность изнашивания по массе, мг/км
Без добавления графена	0,60	0,140
С добавлением графеном	0,08	0,019

Выводы

1. В результате исследований по активированному HPHT-спеканию алмазных порошков с добавлением n-слоя графена марки N 002-PDR получен новый алмазный композиционный поликристаллический материал, не содержащий свободного кремния, прочностью на 35% и износостойкостью в 7 раз выше, чем образцов, полученных без добавления графена.

2. Существенно повысились физико-механические характеристики вследствие формирования с участием графена более плотной и однородной структуры в результате снижения трения и заклинивания алмазных частиц при холодном уплотнении алмазного порошка в условиях высокого давления.

3. В настоящей работе в качестве одного из вариантов реализации предлагаемого подхода к созданию износостойкого алмазного композита предложено добавлять n-слойный графен марки N 002-PDR. Однако, как показали результаты экспериментов, положительный эффект достигается как при использовании n-слойных графенов, так и других добавок неалмазных форм нанокремниевых материалов, например, нанографита. Объем вводимой в шихту добавки должен быть достаточным для равномерного распределения по поверхности всех зерен алмаза, но при этом не превышать уровня, необходимого для заполнения пор, так как в противном случае это будет вести к снижению прочности межзеренных границ.

Активованим HPHT-спіканням алмазних порошків з додаванням n-шарового графена марки N002-PDR був отримано новий алмазний без вмісту вільного кремнію композиційний полікристалічний матеріал, міцність якого на 35% і зносостійкість у 7 разів вище, ніж зразків, отриманих без додавання графена.

Ключові слова: алмаз, графен, активуюча добавка, HPHT-спікання, міцність, зносостійкість.

PROPERTIES OF DIAMOND POLYCRYSTALLINE COMPOSITE MATERIAL OBTAINED IN THE DIAMOND-GRAPHENE-SILICON SYSTEM

A new diamond composite polycrystalline material free of silicon, with a strength of 35% and wear resistance of 7 times higher than that of samples without the addition of graphene was produced by activated HPHT sintering of diamond powders supplemented with n-layer graphene of grade N002-PDR

Key words: diamond, graphene, activating additive, HPHT-sintering, strength, wear resistance

Литература

1. Спивак А.И., Попов А.Н. Разрушение горных пород при бурении скважин: учебник для вузов. – 4-е издание, перераб. и доп. – М.: Недра, 1986. – 208 с.
2. Синтетические сверхтвердые материалы: в 3 т. Т. 3. Применение синтетических сверхтвердых материалов / Редкол. Н. В. Новиков (отв. ред.) и др. – К.: Наук. думка, 1986. – 280 с.
3. Pat. N 5266236 USA. МПК H01B 1/04. Thermally stable dense electrically conductive diamond compacts / Н. Р. Bovenkerk. – Опубл. 30.11.93.

4. Поликристаллические материалы на основе алмаза / А. А. Шульженко, В. Г. Гаргин, В. А. Шишкин, А. А. Бочечка; Отв. ред. Н. В. Новиков. – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с.
5. Шульженко А. А. Получение сверхтвердых материалов // Инструменты из сверхтвердых материалов / Под ред. акад. НАН Украины Н. В. Новикова. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2002. – С. 54–62.
6. Патент на корисну модель № 113565 Україна. МПК В24D 18/00. Спосіб виготовлення надтвердого алмазного полікристалічного композиційного матеріалу / О. О. Шульженко, Л. Яворска, О. М. Соколов та ін. – Опубл. 10.02.17, Бюл. № 3.
7. Tribology of Graphene: A Review / O. Penkov, H.-J. Kim, H.-J. Kim, D.-E. Kim // Intern. J. of Prec. Eng. and Manufacturing. – 2014. – 15. – N 3. – P. 577–585.
8. Государственный стандарт Украины 3292-95. Порошки алмазные синтетические. Общие технические условия. – К.: Госстандарт Украины, 1995. – 71 с.
9. N002-PDR Few Layer Graphene Powder [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://angstrommaterials.com/wp-content/uploads/2015/05/Angstrom-Materials-TDS-N002-PDR.pdf>.
10. Патент на корисну модель № 21897 Україна МПК С01 В 31/06, С01 В 31/04, С01 В 33/025, С04 В 35/52, С04 В 35/573. Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі алмазу / О. О. Шульженко, В. Г. Гаргін, Н. О. Русінова. – Опубл. 10.04.07, Бюл. № 4.
11. Петасюк Г. А. Діагностика морфометричних характеристик порошків надтвердих матеріалів засобами цифрової обробки зображень // Відбір і обробка інформації. – 2009. – Вип. 30 (106). – С. 138–145.
12. List E., Frenzel J., Vollstadt H. A new system for single particle strength testing of grinding powders // Industrial diamond rev. – 2006. – N 1. – P. 42–47.
13. Марків В. Я., Белявіна Н. М. Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами: Тез. доп. II міжнар. конф. «КФМ 97». – Л., 1997. – С. 260–261.
14. Глазов В. М., Вигдорович В. Н. Микротвердость металлов и полупроводников. – М.: Металлургия, 1969. – 248 с.
15. Механічні властивості та конструкційна міцність матеріалів. Ч. I. Основні види механічних випробувань: метод. рек. щодо виконання лаб. робіт / Уклад. В. В. Холявко, Ю. М. Подрезов. – К.: КАПРІ, 2010. – 80 с.
16. Исследование работоспособности нового гибридного алмазного композиционного поликристаллического материала при разрушении крепких горных пород / А. А. Шульженко, А. П. Загора, Р. К. Богданов и др. // Наук. пр. Донецьк. Техн. ун-ту. Сер. «Гірничо-геологічна». – 2011. – № 13. – С. 117–121.
17. Гасик М. И., Лякишев Н. П. Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: учеб. для студ. вузов, обучающихся по специальности «Металлургия черных металлов и сплавов». – М.: Интермет Инжиниринг, 1999. – 764 с.

Поступила 26.04.17