

Получение, структура, свойства

УДК 621.921.34:666.233+661.66:620.5

А. А. Шульженко^{1,*}, Л. Яворска^{2,}, А. Н. Соколов¹,
В. Г. Гаргин¹, Г. А. Петасюк¹, Н. Н. Белявина³,
А. П. Загора¹, М. В. Супрун¹, В. Н. Ткач¹**

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля
НАН Украины

²The Institute of Advanced Manufacturing Technology,
Krakow, Poland

³Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
Украина

**alexshulzhenko35@gmail.com*

***lucyna.jaworska@ios.krakow.pl*

Новый износостойкий сверхтвердый алмазный композиционный поликристаллический материал

Активированным НРНТ-спеканием алмазных порошков с добавкой n-слоистого графена марки N002-PDR был получен новый сверхтвердый композиционный поликристаллический материал, не содержащий свободного кремния, с прочностью на 35 % и износостойкостью в 7 раз выше, чем у 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, а критерием устойчивости материала к износу является износостойкость – свойство материала оказывать сопротивление изнашиванию в определенных условиях трения, оцениваемое величиной, обратной скорости изнашивания 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;

© А. А. ШУЛЬЖЕНКО, Л. ЯВОРСКА, А. Н. СОКОЛОВ, В. Г. ГАРГИН, Г. А. ПЕТАСЮК, Н. Н. БЕЛЯВИНА,
А. П. ЗАГОРА, М. В. СУПРУН, В. Н. ТКАЧ, 2018

– усталостного поверхностного износа – изменения размеров и геометрии инструмента, происходящего от многократных нагрузок и разгрузок в одних и тех же местах на поверхности инструмента в случае, когда фактические контактные напряжения в этих местах меньше предела прочности и даже не превышают предела упругости материала;

– местного разрушения – 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 низкому коэффициенту трения) инструмент, оснащенный рабочими элементами из композиционного поликристаллического материала на основе порошков алмаза с активирующими процесс спекания добавками, уже более полувека активно внедряется во многих отраслях промышленности [2].

Чтобы обеспечить пластическую деформацию микропорошков алмаза, их спекание при высоких давлении и температуре (НРНТ-спекание) осуществляют при более высоких баротермических условиях, чем при синтезе алмаза.

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

Важным этапом формирования структуры композита является его уплотнение за счет сжатия алмазных порошков без температуры (холодное уплотнение). Вначале идет уплотнение за счет взаимного скольжения зерен до их заклинивания, а при дальнейшем увеличении давления начинается частичное дробление зерен порошков, но не все зерна подвергаются дроблению – разрушаются в первую очередь менее прочные. При этом, чем позднее начинается этап заклинивания, тем более плотную получим структуру композита. Поэтому с целью уменьшения трения при проскальзывании алмазных частиц и, соответственно, их заклинивания предложено в данной работе в качестве “смазки” вводить в шихту добавку *n*-слоистого графена, обладающего высокими трибологическими характеристиками [3].

После создания необходимого давления в ячейке высокого давления и повышении температуры до ее рабочих значений шихту пропитывает жидкая фаза, образующая в результате плавления активирующей добавки, что обеспечивает дальнейшее перемещение твердых частиц относительно друг друга – происходит быстрое заполнение пор и капилляров веществом. Если на контактных поверхностях частиц имеется прослойка жидкости (при хорошем смачивании), то резко уменьшается трение и заклинивание между частицами алмаза. Подвижность частиц увеличивается – происходит их перегруппировка и дальнейшее уплотнение, а при осуществлении непосредственного контакта между алмазными частицами в результате пластической деформации происходит сращивание зерен алмаза.

Цель данной работы – исследование влияния добавки *n*-слоистого графена к алмазному порошку при НРНТ-спекании в присутствии активирующей добавки (кремния) на износостойкость, прочность и твердость полученного алмазного поликристаллического композиционного материала.

ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В экспериментах по спеканию использовали микропорошок синтетического алмаза марки АСМ зернистости 40/28 [4], а в качестве *n*-слоистого графена – продукт фирмы “Angstrom Materials, Inc.” (США) марки N002-PDR

(Nano Graphene Platelets), состоящий из чешуек размером менее 10 мкм, толщиной 1,0–1,2 нм, с удельной поверхностью 400–800 м²/г [5].

НРНТ-спекание проводили на прессовой установке ДО-043, развивающей усилие до 20 МН с использованием аппарата высокого давления (АВД) типа “тороид” конструкции Института сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины с диаметром центрального углубления 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, имеющая тороидальную форму, спрессована из смеси крошки литографского камня со связующим (рис. 1).

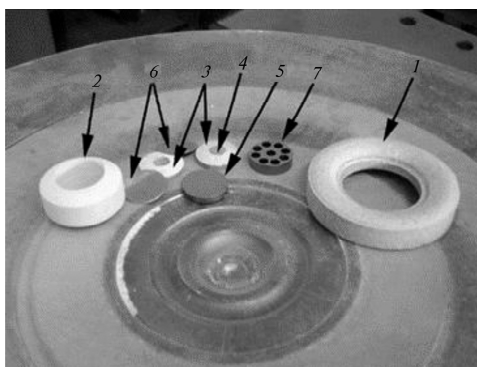


Рис. 1. Детали снаряжения ячейки высокого давления для спекания сверхтвердого композиционного поликристаллического материала: 1 – кольцо; 2 – втулка; 3 – шайба; 4 – токовод; 5 – диск графитовый; 6 – диск молибденовый; 7 – многопозиционная матрица.

Спекание шихты проводили при давлении 7,0–7,5 ГПа, температуре 1250–1350 °С по схеме, предложенной в [6]. Продолжительность спекания составляла приблизительно 200 с.

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

Оценку морфометрических характеристик зерен в полученных образцах проводили оригинальным компьютерно-аналитическим методом [7] на основе экспериментальных данных, полученных с использованием прибора DiaInspect. OSM (“Vollstadt-Diamant GmbH”, Германия) [8].

Исследование состава и структуры проводили методом рентгенофазового (РФА) и рентгеноструктурного (РСА) анализов на дифрактометре ДРОН-3, используя линию возбуждения CuK α медного анода. Дифрактограммы образцов снимали в угловом интервале $2\theta = 22^\circ$ – 120° в дискретном режиме с шагом сканирования $0,05^\circ$ и временем экспозиции в каждой точке 4 с. Качественный и количественный фазовый анализ образцов, а также уточнение периодов кристаллической решетки выполнены с помощью аппаратно-программного комплекса, разработанного на физическом факультете Киевского национального университета им. Тараса Шевченко [9].

Электронно-микроскопические изображения поверхности шлифов полученных образцов сверхтвердого композиционного поликристаллического материала и их элементный анализ проводили на растровом электронном микроскопе EVO 50 XVP фирмы “Carl Zeiss AG” (Германия), который был укомплектован энергодисперсионным анализатором рентгеновских спектров INCA450 с Si- или Li-детектором INCAPentaFETx3 с рабочей площадью

30 мм² и системой HKL CHANNEL-5 (“Oxford Instruments”, Великобритания) для дифракции отраженных электронов.

Испытания образцов на сжатие проводили на универсальной разрывной машине Р-5, которая может создавать нагрузку на образец до 50 кН. В качестве опор использовали алмазно-твердосплавные пластины. Как известно [10], с увеличением сжатия на торцевых поверхностях образца возникают силы трения, направленные по радиусам к его центру, что приводит к усложнению схемы напряженного состояния, которая отличается в различных участках образца. Поэтому для уменьшения силы трения на опорных поверхностях образца испытания проводили с использованием по торцам образца прокладок из алюминиевой фольги. Предел прочности при статическом сжатии для каждой изготовленной партии определяли как среднее значение при испытании восьми образцов.

Износостойкость образцов сверхтвердого композиционного поликристаллического материала исследовали при точении на токарно-винторезном станке модели ДИП-200 коростышевского гранита XI категории по буримости, который характеризуется стабильными свойствами, высокой твердостью и абразивностью [11]. При этом использовали специальное оснащение для закрепления керна горной породы в виде разрезного цилиндра и стакана, а также специального приспособления на основе сверлильного патрона для закрепления исследуемого образца в резцедержателе. Исследуемый образец сверхтвердого композиционного поликристаллического материала закрепляли в патроне специального приспособления и подводили к поверхности керна горной породы, где и осуществлялся процесс врезания и дальнейшего точения.

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

Интенсивность изнашивания, определяемую как отношение потери массы образца к величине проходки, оценивали по результатам испытаний 9 образцов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Для спекания использовали два варианта шихты: шихта состояла из микропорошка АСМ 40/28; дополнительно в шихту вводили добавку графена марки N002-PDR в количестве 0,1 % (по массе). В обоих случаях в качестве активирующей процесс спекания добавки использовали порошок кремния.

Количество вводимого в шихту графена должно удовлетворять следующему основному требованию: оно достаточно для равномерного распределения графена на поверхности всех зерен алмаза, но при этом не превышает уровня, необходимого для заполнения пор, так как в противном случае это приведет к снижению прочности межзеренных границ. Таким образом, количество вводимого графена (или иного нанокремнистого материала) определяется его удельным объемом и поверхностью и будет разным в зависимости от марки графена (или иного нанокремнистого материала) – составляет от 0,05 до 0,3 % (по массе) [12]. Оптимальное содержание графена марки N002-PDR в шихте для спекания алмазных поликристаллических композитов составляет 0,1 % (по массе).

На рис. 2 приведены рентгенограммы полученных образцов композита, а в табл. 1 – их фазовый состав и параметры структуры.

Как следует из табл. 1 и рис. 2, добавка графена в шихту приводит к увеличению параметра решетки алмаза. Кроме того, в образцах, спеченных с добавкой графена, свободный кремний в поликристаллах отсутствует, что

указывает на более активное химическое взаимодействие с кремнием графена (благодаря его высокой удельной поверхности). Известно [13], что при охлаждении кремний увеличивается в объеме, поэтому наличие свободного кремния в спеченном композите приведет к увеличению уровня напряжений в нем и, соответственно, к ухудшению физико-механических свойств.

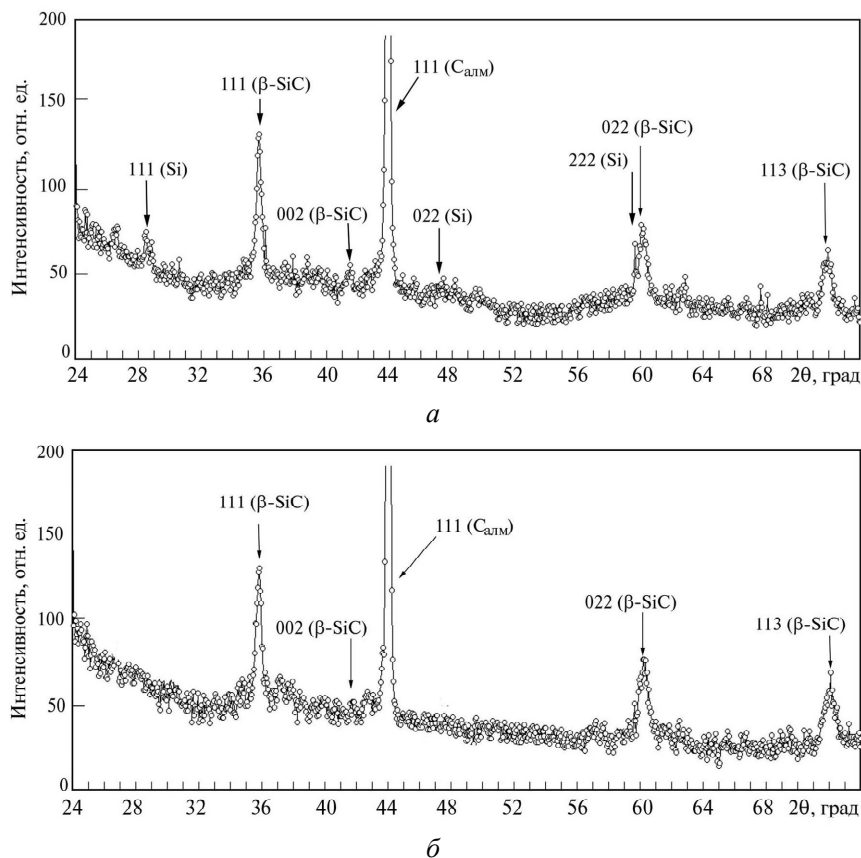


Рис. 2. Рентгенограммы образцов сверхтвердого композиционного поликристаллического материала без добавки (а) и с добавкой (б) графена.

Таблица 1. Фазовый состав и параметр решетки фаз в образцах сверхтвердого алмазного композиционного поликристаллического материала

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

На рис. 3 приведены полученные во вторичных электронах изображения поверхности спеченных образцов, а в табл. 2 – результаты элементного анализа (данные нормализованы).

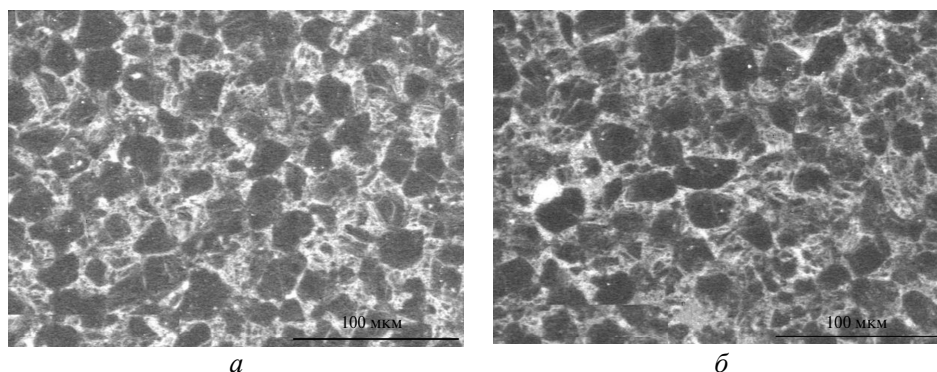


Рис. 3. Изображения во вторичных электронах поверхности спеченных образцов сверхтвердого поликристаллического композита без добавки (а) и с добавкой (б) графена.

Таблица 2. Результаты элементного анализа и рентгеновского микроанализа образцов сверхтвердого алмазного композиционного поликристаллического материала

Метод	Содержание элементов в исследуемой области, % (по массе)	
	C	Si
Без добавки графена		
Элементный анализ с помощью растрового электронного микроскопа EVO 50XVP	90,09±0,19	9,91±0,19
Рентгеновский количественный фазовый анализ	91,5±0,5	8,5±0,5
С добавкой графена		
Элементный анализ с помощью растрового электронного микроскопа EVO 50XVP	90,06±0,19	9,94±0,19
Рентгеновский количественный фазовый анализ	90,9±0,5	9,1±0,5

Как следует из табл. 2, усредненные по площади данные элементного анализа образцов хорошо коррелируют с результатами рентгеновского количественного фазового анализа.

Сравнительными морфометрическими исследованиями изображений поверхностей спеченных образцов композита (см. рис. 3) установлено, что в образце, полученном НРНТ-спеканием с добавкой графена N002-PDR более чем на 20 % возрастает доля более мелких зерен за счет разрушения менее прочных зерен, на это указывают рассчитанные распределения как по среднему, так и по эквивалентному диаметру зерен (рис. 4).

Изучение физико-механических свойств показало, что добавка 0,1 % (по массе) графена в шихту существенно повлияла на прочность на сжатие композита. Образцы с добавкой графена имели в среднем прочность 2316±224 МПа, при этом максимальное ее значение достигало 2700 МПа. В то же время средняя прочность образцов без добавки графена составляла 1721±98 МПа при ее максимальном значении 1994 МПа. Следовательно, введение в шихту нанографена обеспечивает повышение прочности поликристалла более чем на 35 %.

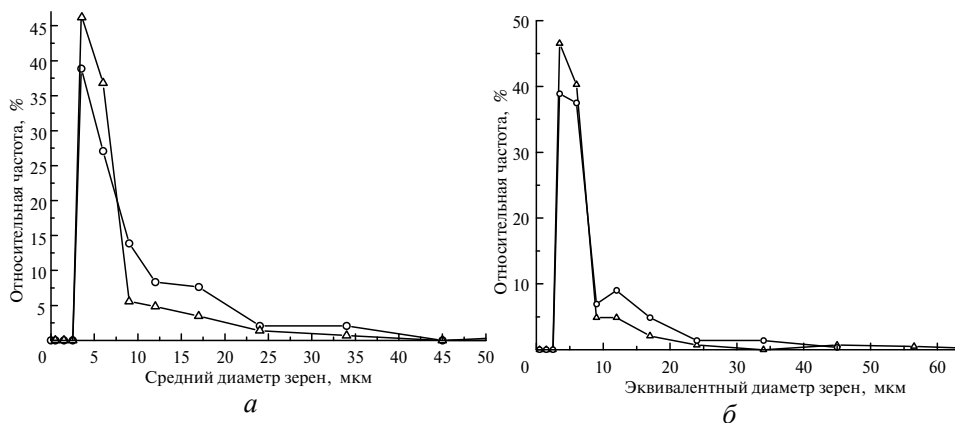


Рис. 4. Распределение зерен в композите без добавки (\circ) и с добавкой (Δ) графена по среднему (a) и по эквивалентному (b) диаметрам.

На рис. 5 показан внешний вид фрагментов разрушенных образцов композита как с добавкой, так и без добавки графена.

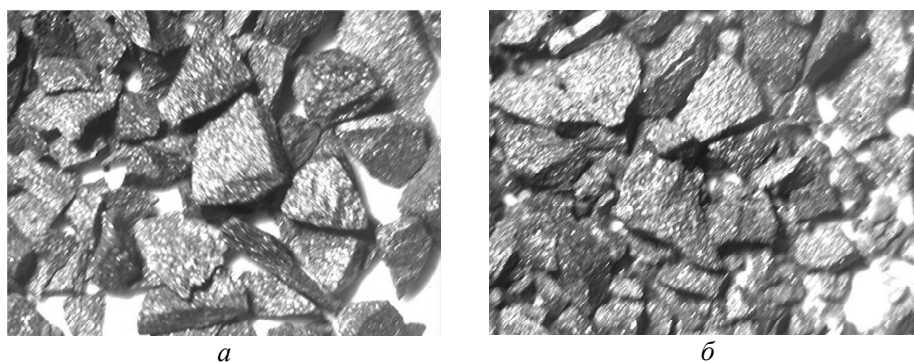


Рис. 5. Внешний вид разрушенных в результате испытаний на прочность фрагментов композита: образец без добавки (a) и с добавкой (b) графена.

Как видно на рис. 5, во втором случае доля мелких фрагментов выше, т. е. имеет место хрупкое разрушение, что указывает на формирование более прочных связей между частицами при введении в исходную шихту n -слоистого графена.

Таким образом, благодаря формированию с участием графена в процессе спекания более плотной и однородной структуры в поликристалле в целом обеспечивается повышение общей прочности алмазного композита.

Как показали сравнительные испытания при точении песчаника IX категории по буримости, разработанный новый алмазный композиционный поликристаллический материал по износостойкости более чем в 7 раз превосходит материал, полученный без добавки n -слоистого графена (табл. 3).

Таким образом, использование предложенного подхода к изготовлению сверхтвёрдого алмазного поликристаллического композиционного материала позволило получить композит 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 сверхтвердого алмазного композиционного поликристаллического материала без добавки и с добавкой графена при точении песчаника IX категории по буримости

Образец	Износ по массе, мг	Интенсивность изнашивания по массе, мг/км
Без добавки графена	0,60±0,01	0,140±0,011
С добавкой графена	0,08±0,01	0,019±0,009

ВЫВОДЫ

В результате проведенных исследований по активированному НРНТ-спеканию алмазных порошков с добавкой *n*-слоистого графена марки N002-PDR получен новый сверхтвердый композиционный поликристаллический материал, не содержащий свободного кремния, с прочностью на 35 %, а износостойкостью в 7 раз выше, чем у образцов, полученных без добавки графена.

Существенное повышение физико-механических характеристик достигнуто благодаря формированию с участием графена более плотной и однородной структуры вследствие уменьшения трения и снижения заклинивания между собой алмазных частиц в процессе холодного уплотнения алмазного порошка при высоком давлении.

Количество вводимой в шихту добавки должно быть достаточным для равномерного распределения на поверхности всех зерен алмаза, но при этом не превышать уровня, необходимого для заполнения пор, так как в противном случае это приведет к снижению прочности межзеренных границ.

Активованим НРНТ-спіканням алмазних порошків з добавкою n-шарового графена марки N002-PDR було отримано новий надтвердий композиційний полікристалічний матеріал, який не містить вільного кремнію, з міцністю на 35 % і зносостійкістю в 7 разів вище, ніж у зразків, отриманих без добавки графена.

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

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

Keywords: diamond, graphene, activating additive, HPHT sintering, strength, wear resistance.

1. Спивак А. И., Попов А. Н. Разрушение горных пород при бурении скважин: Учеб. для вузов. – М.: Недра, 1986. – 208 с.
2. Синтетические сверхтвердые материалы: В 3-х т. Т. 3. Применение синтетических сверхтвердых материалов / Редкол.: Н. В. Новиков (отв. ред.) и др. – К.: Наук. думка, 1986. – 280 с.
3. Penkov O., Kim H.-J., Kim H.-J. Kim D.-E. Tribology of graphene: A review // Int. J. Precision Eng. Manufact. – 2014. – 15, N 3. – P. 577–585.
4. Государственный стандарт Украины 3292–95. Порошки алмазные синтетические. Общие технические условия. – К.: Госстандарт Украины, 1995. – 71 с.
5. N002-PDR Few Layer Graphene Powder [Электронный ресурс]. – <https://angstrommaterials.com/wp-content/uploads/2015/05/Angstrom-Materials-TDS-N002-PDR.pdf>.
6. Пат. на корисну модель 21897 Україна. МПК CO1 B 31/06, CO1 B 31/04, CO1 B 33/025, CO4 B 35/52, CO4 B 35/573. Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі алмазу / О. О. Шульженко, В. Г. Гаргін, Н. О. Русінова. – Опубл. 10.04.07, Бюл. № 4.

7. *Петасюк Г. А.* Діагностика морфометричних характеристик порошків надтвердих матеріалів засобами цифрової обробки зображень // Відбір і обробка інформації. – 2009. – Вип. 30 (106). – С. 138–145.
8. *List E., Frenzel J., Vollstadt H.* A new system for single particle strength testing of grinding powders // *Ind. Diamond Rev.* – 2006. – № 1. – Р. 42–47.
9. *Марків В. Я., Белявіна Н. М.* Апаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх дифракційними спектрами // Тез. доп. II міжнар. конф. “КФМ 97”. – Львів, 1997. – С. 260–261.
10. *Механічні властивості та конструкційна міцність матеріалів. Ч. I. Основні види механічних випробувань: Методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт / Уклад. В. В. Холякко, Ю. М. Подрезов.* – К.: КАПРІ, 2010. – 80 с.
11. *Шульженко А. А., Загора А. П., Богданов Р. К. и др.* Исследование работоспособности нового гибридного алмазного композиционного поликристаллического материала при разрушении крепких горных пород // Наук. праці Донецького націон. техн. ун-ту. Серія “Гірничо-геологічна”. – Донецьк, 2011. – Вип. 13. – С. 117–121.
12. *Пат. на корисну модель 113565 Україна.* МПК В24Д 18/00. Спосіб виготовлення надтвердого алмазного полікристалічного композиційного матеріалу // О. О. Шульженко, Л. Яворска, О. М. Соколов, В. Г. Гаргін, Р. К. Богданов, А. П. Загора. – Опубл. 10.02.17, Бюл. № 3.
13. *Гасик М. И., Лякишев Н. П.* Теория и технология электрометаллургии ферросплавов: Учеб. для студентов вузов, обучающихся по специальности “Металлургия черных металлов и сплавов”. – М.: СП Интермет Инжиниринг, 1999. – 764 с.

Поступила 15.05.17