

10. Graphene Nanoplatelets [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.cheaptubes.com/product-category/graphene-nanoplatelets/
11. N002-PDR Few Layer Graphene Powder [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.angstromaterials.com/shop/n002-graphene-powder/>.
12. Pei S., Cheng H.-M. The reduction of graphene oxide // Carbon – 2012. – 50. – N 9. – P. 3210–3228.
13. Single Layer Graphene Oxide [Электронный ресурс]. Режим доступа: <https://www.cheaptubes.com/product/single-layer-graphene-oxide/>
14. Фазовые превращения n-слойных графенов в алмаз в условиях высоких давлений и температур / А. А. Шульженко, Л. Яворска, А. Н. Соколов и др. // Сверхтвёрдые матер. 2017. – № 2. – С. 3–13.
15. Model 7404. Vibrating Sample Magnetometer [Электронный ресурс] – // <http://www.askcorp.co.kr/sub/newpro/7404.pdf>.
16. Влияние некоторых добавок на прочность и электрофизические свойства композита алмаз – карбид кремния / А. А. Шульженко, В. Г. Гаргин, А. А. Бочечка, Л. А. Романко // Синтез, спекание и свойства сверхтвёрдых материалов: сб. науч. тр. / Отв. ред. А. А. Шульженко. – К.: Ин-т сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2000. – С. 79–88.
17. Однослойные пленки оксида графена на поверхности кремния / А. Е. Алексенский, П. Н. Брунков, А. Т. Дидейкин и др. // Журнал техн. физики. – 2013. – 83. – № 11. – С. 67–71.
18. Вольфарт Э. Магнитно-твёрдые материалы. – М.;Л.: Госэнергоиздат, 1963. – 200 с.
19. Физические свойства алмаза: справочник / Н. В. Новиков (ред). – К.: Наук. думка, 1987. – 188 с.
20. González J., Guinea F., Vozmediano M. A. H. Electron-electron interactions in graphene sheets // Phys. Rev. – 2001. – В 63. – N 13. – P. 134421.
21. Макарова Т. Л. Магнитные свойства углеродных структур // Физика и техника полупроводников. – 2004. – 38. – № 6. – С. 641–665.
22. Mielke A., Tasaki H. Ferromagnetism in the Hubbard model. Examples from models with degenerate single-electron ground states // Comm. Math. Phys. – 1993. – 158. – N 2. – P. 341–371.
23. Magnetic structure of graphite ribbon / K. Wakabayashi, M. Fujita, K. Kusakabe, K. Nakada // Czechosl. J. Phys. – 1996. – 46. – N 4. – P. 1865–1866.

Поступила 17.05.17

УДК 620.22-419:621.921.34:661.657.5

В. Г. Полторацкий, канд. техн. наук

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

**СВЕРХТВЕРДЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОРОШКИ АБРАЗИВНОГО
НАЗНАЧЕНИЯ НА ОСНОВЕ АЛМАЗА И КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА,
СТРУКТУРИРОВАННЫЕ УГЛЕРОДНОЙ СВЯЗКОЙ**

Решена актуальная научно-техническая задача создания абразивных сверхтвёрдых композиционных материалов на основе алмаза и кубического нитрида бора за счет структурирования порошкового материала углеродной связкой при давлении ниже атмосферного. Описана технология

получения порошков композиционных материалов, приведены результаты исследования дисперсных материалов методами электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света, рентгеновской дифрактометрии, определены значения плотности, удельной поверхности, прочности, термостабильности, износстойкости, морфометрические характеристики. Установлено, что при использовании этих композиционных материалов повышается работоспособность шлифовального и полировального инструмента из сверхтвердых материалов.

Ключевые слова: алмаз, кубический нитрид бора, углеродная связка, абразивные сверхтвердые композиционные материалы, шлифпорошки, шлифовальный инструмент, пасты.

Введение

Важным заданием современного материаловедения сверхтвердых материалов (СТМ) является разработка новых ресурсосберегающих, наукоемких и высокопродуктивных технологий, обеспечивающих создание новых материалов с заданными и перспективными свойствами, соответствующими возрастающим требованиям производства [1].

В настоящее время поликристаллические и композиционные алмазосодержащие сверхтвердые материалы выпускаются в промышленных условиях как при высоком статическом давлении (5,0–12 ГПа) и высокой температуре (1400–3000 К), так и при низких их значениях – со связующим (металлы, керамика, стекло, полимеры) [2; 3].

Преимущество первого метода состоит в получении материалов достаточно высокой плотности (3,1–3,5 г/см³), прочности, и высокими эксплуатационными свойствами. Недостатками материалов, созданных при высоких значениях p , T - параметров синтеза, являются небольшие размеры полученных элементов – до 25 мм и высокая цена изготовленных композиционных сверхтвердых материалов вследствие применения энерго- и материалоемкого прессового оборудования и дорогостоящей оснастки.

Созданные по второму методу – при низком давлении и температуре – алмазосодержащие композиционные материалы с разными связующими также имеют высокие эксплуатационные показатели, но только для отдельных технологических процессов обработки твердого сплава, стали и цветных металлов [4]. Созданы также композиционные материалы с углеродной связкой в виде нанотрубок и твердые пленки, полученные методом газофазного осаждения [5–7].

Новым направлением получения материалов со свойствами поликристаллов и композитов является формирование структурированной углеродной связки для получения сверхтвердых композиционных материалов на основе алмаза и кубического нитрида бора (КНБ, cBN) при низком давлении углеродсодержащих газов – метод газофазного синтеза. В отличие от статического синтеза размеры композитных элементов, синтезированных при низких значениях p , T - параметров, не превышают 120 мм, что обусловлено размерами реактора. Благодаря таким размерам элементов возможно последующее изготовление из них крупнозернистых порошков с улучшенными свойствами (термостабильностью) [4; 8; 9].

Актуальность проблемы целенаправленного получения композиционных алмазосодержащих материалов с углеродной связкой с дифференцированными свойствами определяется необходимостью создания порошков нового поколения в целях изготовления из них шлифовального инструмента и паст.

В настоящей работе приведены результаты изучения процесса создания из СТМ композиционных материалов, структурированных углеродной связкой, установления закономерностей синтеза связки, формирования необходимого уровня физико-механических, физико-химических и эксплуатационных свойств композитов.

Исходные материалы, методы и методики исследования

В качестве исходных материалов для создания композиционных материалов методом газофазного синтеза использовали микропорошки кубонита (КМ 0,5/0, КМ 1/0, КМ 2/1,

КМ 3/1, КМ 3/2, КМ 10/7, КМ 14/10, КМ 40/28), микропорошки синтетических алмазов (АСМ 60/40, АСМ 14/10, АСМ 10/7, АСМ 3/2, АСМ 2/1, АСМ 1/0), шлифпорошки кубонита (КВ 125/100, КВ 160/125), шлифпорошки алмаза (АС6 125/100, АС20 125/100, АС50 125/100), порошки наноалмаза детонационного синтеза (АСУД 99); мелкодисперсные природные алмазы; порошки абразивных тугоплавких соединений В₄C, SiC, TiB₂ зернистости 125/100 – 50/40, 40/0.

Для синтеза углеродной структурированной матрицы использовали метан (CH₄) и природный газ (CH₄ – 95%) [10; 11].

Порошковые композиции смешивали со связующими – растворами поливинилового спирта (–CHОН–CH₂–CHОН)n в воде, фенолформальдегидной смолы СФ-34ФА в ацетоне или клея БФ2 в этиловом спирте, желатина в дистиллированной воде.

Холодное прессование брикетов осуществлялось в пресс-формах при давлении 10–15 МПа на гидро- или винтовом прессе.

Композиционные материалы получали методом спекания исходных порошков в газотермическом реакторе установки физико-химического синтеза при температуре 1273–1523 К и давлении ниже атмосферного в среде углеродсодержащего газа – метана [12].

Оптимальные способы и режимы изготовления композиционных материалов определялись соответствующими приборами и на определенных аппаратах посредством обратной связи – по прочности и термостабильности порошков.

Использовали следующие методы исследования исходных порошков СТМ и полученных из них композиционных материалов [13]:

- электронную микроскопию, спектроскопию комбинационного рассеяния света (КРС), рентгеновскую дифрактометрию;
- методы определения плотности, удельной поверхности, прочности, термостабильности, износстойкости, морфометрических характеристик.

Порошки из композиционного материала изготавливали на соответствующем дробильно-классификационном оборудовании и вибростолах [14]. Дробили полученные композиционные материалы дисковой дробилкой ОЦ-1А в три стадии с отсевом по граничному зерну 1000 мкм. После этого продолжали дробление роторной дробилкой по граничному зерну 800 мкм.

Ситовую классификацию композиционных порошков осуществляли виброситами с различным набором сит, а затем сортировали по форме на вибростолах. Шлифпорошки из смесей –100 мкм подвергали повторному спеканию. Выход порошков разных зернистостей: 800/630, 630/500 – 2%, 500/400, 400/315, 315/250 – 3%, 250/200 – 14%, 200/160 – 16%, 160/125 – 19%, 125/100 – 19%, 100/180 – 10%, –100 – 9%.

Структурно-морфологические характеристики внешнего строения и количественного элементного состава разнотипных углеродных конденсатов, микропорошков и композиционных материалов из cBN определяли с применением растрового электронного микроскопа (РЭМ) ZEISS EVO 50XVP (Германия), укомплектованного энергодисперсионным (ЭДС) анализатором рентгеновских спектров INCA ENERGY 450 (Великобритания).

Структурные фазы полученных композиционных материалов, структурированных углеродом, исследовали методом комбинационного рассеяния света (КРС). Спектры микро-КРС композитов на основе cBN и алмаза измеряли в нормальных условиях в геометрии на отражение тройным рамановским спектрометром T-64000 Horiba Jobin-Yvon, оснащенным охлаждаемым CCD детектором.

Рентгеновский анализ образцов композиционных материалов осуществляли на аппаратах ДРОН-3 в режиме непрерывной записи спектра и ДРОН-3М в дискретном режиме с компьютерным управлением. В аппаратах использовали медное фильтрованное излучение (К α). Напряжение на аноде составляло 30 кВ, сила тока – 20 мА, ширина входных щелей – 2 и

4 мм, ширина щели на детекторе – 0,1 мм, шаг сканирования – 0,05° с экспозицией в каждой точке в течение 5 с., нижний порог дискриминатора – 100 мкВ.

Морфометрические характеристики композиционных шлифпорошков, изготовленных из структурированных углеродом композиционных материалов диагностировались прибором DialInspect.OSM фирмы Vollstadt-Diamant GmbH (Германия). Были определены следующие параметры: площадь общая и площадь светлой части проекции зерна, их отношение, периметры истинного (фактического) и выпуклого контуров зерна, максимальный и минимальный диаметры, форм-фактор выпуклого и фактического изображения проекции зерна, эллиптичность (симметричность), шероховатость зерен [15].

Формирование сверхтвердых композиционных материалов, структурированных углеродной связкой

Структурированные углеродной связкой сверхтврдые композиционные материалы на основе алмаза и КНБ получили методом спекания исходных порошков в газотермическом реакторе установки физико-химического синтеза в среде метана при следующих условиях: давлении – $1 \cdot 10^2$ – $1 \cdot 10^5$ Па, температуре – 773–1523 К, что соответствует параметрам области синтеза углеродной связки на p - T диаграмме углерода.

Общий вид композиционного шлифпорошка 800/630, состоящего из исходного шлифпорошка марки КВ 125/100 и микропорошка КМ 3/1, показан на рис. 1, углеродная связка из углеродных нитей и коконов – на рис. 2.

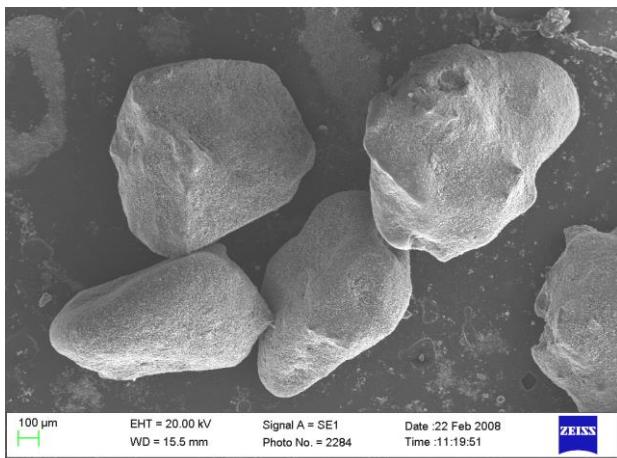


Рис. 1. Растворно-микроскопическое изображение композиционного шлифпорошка 800/630 из исходного шлифпорошка марки КВ 125/100 и микропорошка КМ 3/1

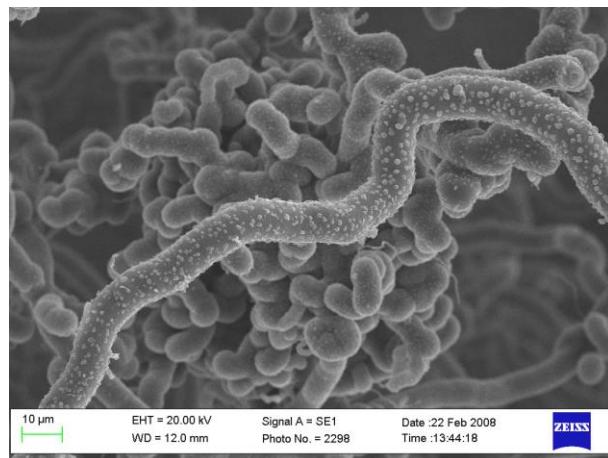


Рис. 2. Изображение углеродной связки из углеродных нитей и коконов

Свойства сверхтврдых композиционных материалов во многом определяются входящими в них исходными материалами и связывающей их матрицей. Многообразие структур твердых конденсированных систем углерода обусловлено возможностями атома углерода находиться в различных валентных состояниях и образовывать связи разных типов. В отличие от традиционных форм углерода – алмаза (sp^3)_{*m*}, графита (sp^2)_{*m*}, карбина (sp)_{*m*} полиинового ($-C \equiv C - C \equiv C -$)_{*m*} и кумулевного ($= C = C =$)_{*m*} типа – однородных по составу гибридных атомов углерода, в макромолекулах так называемых переходных форм углерода сочетаются атомы углерода в разных состояниях гибридизации валентных электронов (Csp^3 , sp^2 , sp)_{*m*} [16]. К последним относятся следующие разновидностиnanoуглеродных материалов [17, 18]: нитевидный и глобулярный углерод, нанотрубки, глиттер (углеродная

пена), хонекомб (объемная сотовая структура), клеерит (ситовая структура), кубаны, графено-фуллерены, графановые нанотрубки.

Гетерогенная углеродная матрица синтезируется в несколько стадий. На начальной стадии алмазные зерна одеваются в «рубашки» из свернутых в суперглобулы пакетов. На последующих стадиях возникают «завалы» из углеродных волокон, занимающие межзеренные промежутки. На заключительной стадии формируется углеродная субматрица, заполняющая пустоты между волокнами [19].

Разработанная на основе результатов проведенных исследований технология позволяет соединять алмаз и кубонит неравновесными формами углерода с промежуточной гибридизацией и без применения высокого давления синтезировать композиционные СТМ, используемые в составе паст, а также для оснащения абразивного инструмента.

Выделение углерода из газовой фазы происходит по реакции:



Разложение метана может происходить по схемам Теснера, Грисдейла, Касселя [20–23]. На конечных стадиях пиролиза метана выделяются углерод и водород.

Механизм образования углеродной связки из углеродсодержащего газа, например метана, наилучшим образом объясняется схемой Касселя [23], в соответствии с которой при дегидрировании углеводородов в процессе пиролиза изменяется состав газообразных продуктов реакции. При пиролизе углеводородов в замкнутом реакторе изменяется парциальное давление отдельных компонентов. По изменению давления системы можно судить о кинетике и механизме реакций разложения углеводородов внутри исходных материалов в композите.

Заращивание пор между отдельными частицами СТМ можно условно рассматривать как способ получения композитов алмаза и кубонита при низком давлении. При этом появляется возможность направленного воздействия на свойства композитов путем подбора условий осаждения углеродного связующего и исходных порошков СТМ. Разработаны теоретические принципы, методы и технологические режимы получения композитов из шлифпорошков, микропорошков СТМ различной зернистости, в том числе из отходов после сортировки шлифпорошков, зерен игольчатой и пластинчатой форм. Отметим, что при этом способе обеспечивается высокая степень адгезии между алмазными частицами и углеродным связующим, т.е. появляется некоторый переходной слой между исходным СТМ и осажденной углеродной фазой.

При формировании углеродного слоя на поверхности частиц порошков в реакции разложения метана CH_4 (природного газа, $CH_4 + CC_14$) массовую скорость выделения углерода V , $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$, как и при осаждении на плоскую поверхность, в широком интервале температур рассчитывают по Дерягину Б.В. [24]:

$$V = k \cdot C = A \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) C, \quad (2)$$

где k – коэффициент, $\text{м}/\text{с}$; C – концентрация метана, $\text{кг}/\text{м}^3$; A – предэкспоненциальный множитель; E – энергия активации, $\text{Дж}/\text{моль}$; R – универсальная газовая константа, $\text{Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$; T – температура, К .

Уравнение (2) является верным для роста углерода в кинетической области при отсутствии внутреннего и внешнего диффузионного сопротивления.

Линейная скорость выделения (осаждения) углерода v , $\text{м}/\text{с}$, связана с массовой скоростью соотношением

$$v = V/\rho, \quad (3)$$

где ρ – плотность осажденного углерода, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Экспериментально были установлены температурные зависимости скорости образования углеродного слоя на поверхности частиц, сформированных из порошков алмаза и КНБ, для разных газов, что подтверждает гипотезу. Из зависимостей было найдено значение предэкспоненциального множителя A . Например, для метана $A = 537,0$, для природного газа $A = 51,4$, для смеси $\text{CH}_4 + \text{CCl}_4 A = 0,272$. С учетом этих данных в соответствии с уравнением (2) рассчитали массовые и линейные скорости образования углеродного слоя. Порядок реакции оказался близок к первому.

Для исследования реакции в слое порошка был применен метод Зельдовича Я.Б. [25], согласно которому рассматривается гомогенная реакция в слое порошка, константа скорости которой связана с константой скорости гетерогенной реакции соотношением $k_1 = k \cdot d_1 \cdot S$, где d_1 – насыпная плотность порошка, $\text{кг}/\text{м}^3$; S – удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{кг}$. В этом случае – в квазистационарном приближении для реакции первого порядка в слое порошка толщиной l – следует рассматривать уравнение диффузии

$$D \frac{d^2 C}{dx^2} = k_1 \cdot C \quad (4)$$

с граничными условиями: $C = C_0$ при $x = 0$ (на поверхности слоя); при $x = l$ (непроницаемость дна).

Решение уравнения (4) имеет вид

$$\frac{C}{C_0} = \frac{\operatorname{ch}\left(\frac{l-x}{L}\right)}{\operatorname{ch}\left(\frac{l}{L}\right)}, \quad (5)$$

где L – эффективная глубина проникновения реакции, $L = \sqrt{\frac{D}{k_1}}$; D – эффективный коэффициент диффузии.

Если реакция протекает в кинетическом режиме, толщина слоя алмазного порошка намного меньше глубины эффективного проникновения реакции ($l \ll L$). Тогда из (5) следует, что $C/C_0 \approx 1$, т. е. концентрация реагирующего вещества C в слое порошка изменяется несущественно. В таком случае говорят, что поверхность равнодоступна для реакции. Относительно диффузионного режима принято говорить о степени использования слоя порошка или о доле доступной поверхности.

Углеродсодержащий газ диффундирует внутрь пористого тела, где вступает в химическую гетерогенную реакцию с выделением твердой фазы. Имеется некоторая эффективная глубина проникновения реакции внутрь пористого тела, связанная с расходованием углеродсодержащего газа. Для реакции первого порядка эффективную глубину проникновения определяют по формуле

$$L = \sqrt{\frac{D}{k_1}} = \sqrt{\frac{D}{k \cdot d \cdot S}}, \quad (6)$$

где D – эффективный коэффициент диффузии в пористом теле, $\text{см}^2/\text{с}$, в широком диапазоне давлений можно рассчитать по формуле Дерягина Б. В. [26],

$$D = \frac{12}{13} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \frac{\varepsilon^2}{S \cdot d}, \quad (7)$$

где ε – пористость слоя порошка; M – молекулярная масса регулирующего вещества; с учетом выражения (7) для эффективной глубины проникновения реакции получим

$$L = \frac{\varepsilon}{S \cdot d} \left(\frac{12}{13} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{1/2} \right)^{1/2} k^{-1/2}. \quad (8)$$

Согласно формуле (8) можно заранее оценить эффективную глубину проникновения реакции, т. е. однородность осаждения углеродной связки, в зависимости от дисперсности исходного порошка, состава газа и температуры. Температурные зависимости эффективной глубины проникновения L при сращивании порошков сверхтвердых материалов показаны на рис. 3 [27].

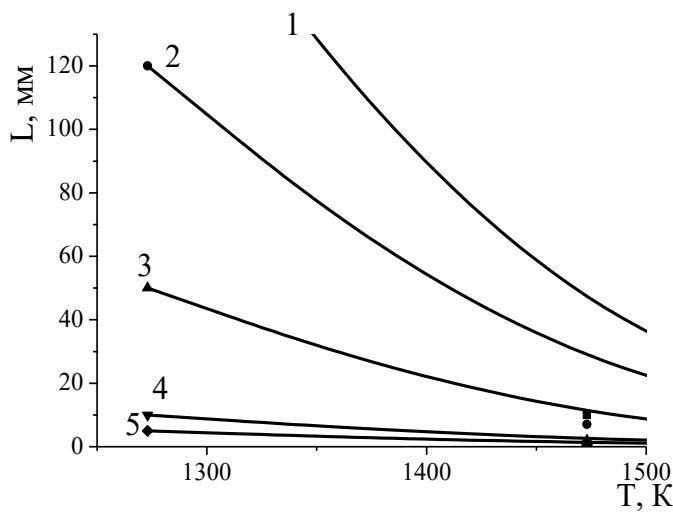


Рис. 3. Температурные зависимости эффективной глубины проникновения L при сращивании порошков сверхтвердых материалов с различной удельной поверхностью: 1 – $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$, 2 – $0,3 \text{ м}^2/\text{г}$, 3 – $1,0 \text{ м}^2/\text{г}$, 4 – $5,0 \text{ м}^2/\text{г}$, 5 – $20,0 \text{ м}^2/\text{г}$

Результаты исследования направленного синтеза углеродной связки на образцах, сформированных из алмазных порошков, показали, что наряду с изменением массы образцов в процессе синтеза наблюдается закономерное изменение пористости исходных заготовок, что указывает на постепенное заполнение углеродной связкой имеющихся пор (рис. 4).

Таким образом, исходные алмазные зерна постепенно сращиваются в композит. Из этого следует, что пористость и связанные с нею свойства материала можно регулировать продолжительностью осаждения при выбранной температуре (рис. 3, рис. 4).

Для того, чтобы знать заранее время, необходимое для получения композитов определенной прочности, зависящей от заполнения пор, рассмотрим модель заполнения цилиндрической (или призматической) поры в результате гетерогенной химической реакции, которой является синтез углеродной связки. Изменение объема поры при ее заполнении углеродом в зависимости от пористости образца описывается так:

$$\sqrt{\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}} = 1 - \frac{v}{R_n} t, \quad (9)$$

где ε , ε_0 – текущая и начальная пористость, соответственно; R_n – исходный радиус оп.

Зависимость $\varepsilon = f(t)$ в координатах $\sqrt{\varepsilon/\varepsilon_0} = f(t)$, измеренная

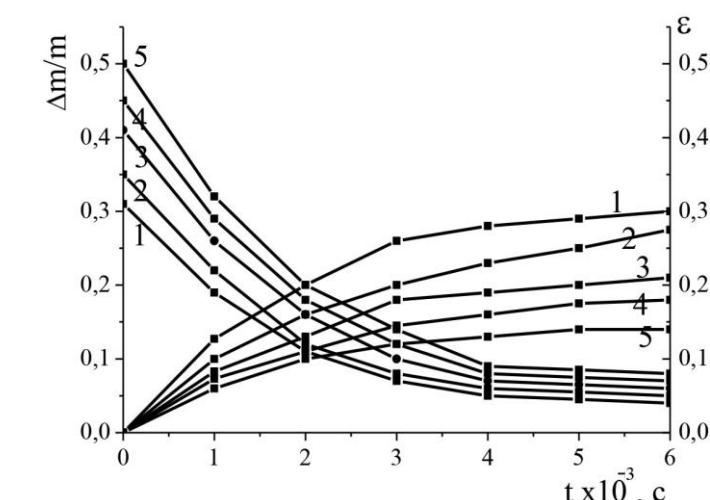


Рис. 4. Кривые изменения массы и пористости образца при синтезе углеродной связки: 1 – ACM 1/0; 2 – ACM 5/3; 3 – ACM 10/7; 4 – ACM 28/20; 5 – ACM 60/40

в широком интервале значений ε (0,45–3,0) указывает на применимость рассмотренной модели

к процессу заполнения пор реального образца углеродной связкой (рис. 5). Как видим, с уменьшением угла наклона уменьшается радиус пор.

Из уравнения (9) следует, что время, необходимое для получения образца заданной пористости ε , определяется как

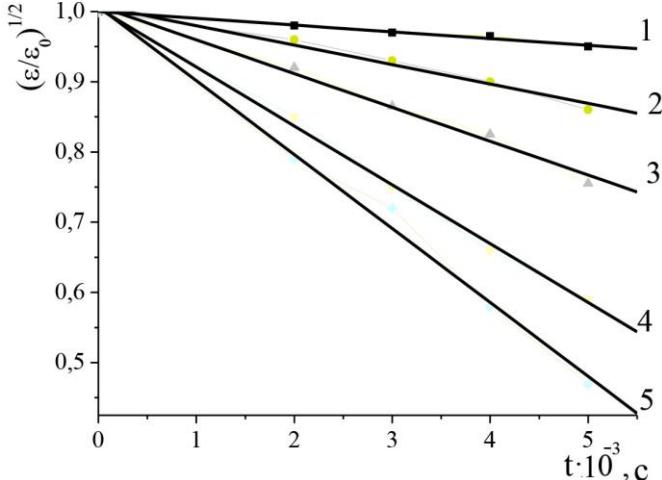


Рис. 5. Зависимости $(\varepsilon/\varepsilon_0)^{1/2}$ от длительности (времени) процесса образования углеродной связки на заготовках композиционных материалов:
1 – AC20 315/250; 2 – AC20 100/80; 3 – AC15 63/50;
4 – ACM 10/7; 5 – ACM 1/0

повышается – в линейной зависимости от пористости порошка. Полученная экспериментально зависимость описывается уравнением:

$$F = F_0 \left(1 - \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \right), \quad (11)$$

где F – показатель прочности (Н) при статическом сжатии единичного зерна при пористости ε ; F_0 – то же, при нулевой пористости, ε_0 – пористость заготовки (спрессованного материала).

Уравнение (11) указывает на необходимость наиболее полного насыщения пор материала углеродной связкой для достижения достаточной прочности.

Для оценки влияния углеродсодержащей среды синтезировали композиты зернистостью 400/315 на основе микропорошка алмаза ACM 1/0 в разных средах: CH_4 , природный газ, $\text{CH}_4 + \text{CCl}_4$, $\text{CH}_4 + \text{CCl}_4 + \text{He}$. Результаты исследования показаны на рис. 6. С использованием метана обеспечивается наибольшая прочность, но технологически наиболее доступным является природный газ, обеспечивающий достаточно высокую прочность композитов. Прочность зерен композитов 400/315, полученных из подготовленных порошков различных исходных зернистостей, показана на рис. 7. Наибольшей прочностью обладают композиционные порошки, изготовленные из смесей порошков различных исходных зернистостей.

Согласно результатам испытаний получили зависимость прочности синтезированного материала (композита) от размера зерна, которая описывается эмпирическим уравнением

$$F = A \cdot d_k^n, \quad (12)$$

где d_k – размер зерна композита, A и n – коэффициенты.

Высокий уровень механических свойств композиционных материалов обусловлен образованием зон контакта между зернами и армированием пор нитевидным и глобулярным углеродом. Согласно данным Бережковой Г.В. [28] при изменении диаметра нити с 2 до 1 мкм предел прочности нитевидного углерода повышается с 7,85 до 18,63 ГПа.

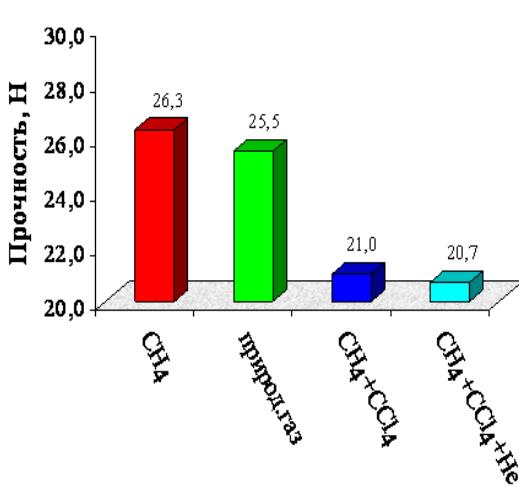


Рис. 6. Прочность зерен композитов 400/315, изготовленных из ACM 1/0 с использованием разных углеродсодержащих газов и их смесей

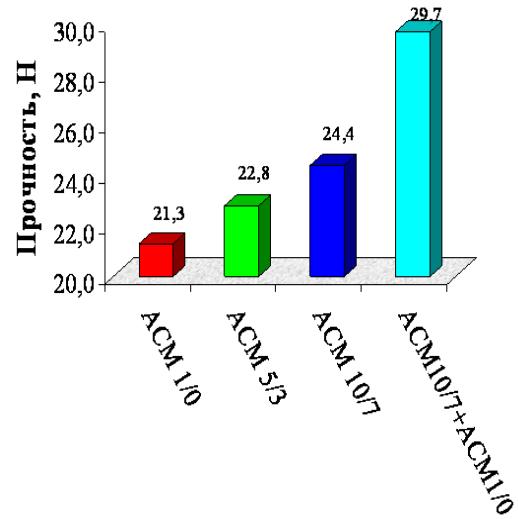


Рис. 7. Прочность зерен композитов 400/315, полученных из подготовленных порошков различных исходных зернистостей

В эксперименте линейная скорость роста нитевидного углерода $v_{n,y} \approx 25 \cdot 10^{-3}$ м/ч (при $T = 1523$ К, $p = 2,5 \cdot 10^4$ Па).

Скорость синтеза пироуглеродного слоя $V_{n,y}$ в широком диапазоне температуры и давления описывается соотношением (1) [21]. При $T = 1523$ К, $p = 2,5 \cdot 10^4$ Па получили $V_{n,y} = 6,2 \cdot 10^{-5}$ моль/(м²·с).

Число столкновений молекул метана с поверхностью частиц порошка в единицу времени на единицу площади (z) определяется как [29]

$$z = \frac{P}{(2\pi MRT)^{1/2}}, \quad (13)$$

где M – молекулярная масса метана, $M_{CH_4} = 1,6 \cdot 10^{-2}$ кг/моль. При $T = 1523$ К, $p = 2,5 \cdot 10^4$ Па получили $z = 560$ моль/(м²·с).

Массовая скорость образования нитевидного углерода $V_{n,e}$ определяется как

$$V_{n,y} = v_{n,y} \cdot \rho_{n,y}, \quad (14)$$

где $\rho_{n,y}$ – удельная плотность нитевидного углерода, $\rho_{n,y} = 2 \cdot 10^{-3}$ кг/м³.

При $v_{n,y} \approx 25 \cdot 10^{-3}$ м/ч и с учетом того, что молярная масса углерода – $12 \cdot 10^{-3}$ кг/моль, получили $V_{n,y} = 1,2$ моль/(м²·с). Вычисленные данные хорошо коррелируют с экспериментальными.

Сравнивая значения $V_{n,e} = 6,2 \cdot 10^{-5}$ моль/(м²·с) и $V_{n,e} = 1,2$ моль/(м²·с) с числом соударений молекул метана с поверхностью частиц порошка $z = 560$ моль/(м²·с), получаем, что в реакцию образования слоя пироуглерода на поверхности зерна вступает около $1 \cdot 10^{-7}$ молекул CH₄, которые соударяются с поверхностью частиц порошка, тогда как при выращивании нитевидного углерода в реакцию вступает $1 \cdot 10^{-3}$ молекул газа. Такая, довольно значительная, доля вступающих в реакцию молекул углеродсодержащего газа подтверждает, что нитевидный углерод образуется по механизму винтовой дислокации [30].

Уникальной структурой нитевидного углерода обусловлена его высокая прочность, близкая к теоретической. Армирование частиц порошка СТМ нитевидным углеродом приводит к образованию композиционного материала с очень ценным сочетанием свойств

[31]. Результаты электронно-микроскопических исследований композиционного материала, структурированного нитевидным и глобулярным углеродом, состоящим на 91–95% из углерода, показаны на рис. 8.

Как свидетельствуют результаты термогравиметрических исследований, нитевидный углерод высоко термостабилен в условиях полтермического нагревания на воздухе до 1273 К. Вследствие этого композиционные материалы, армированные углеродными нитями, не теряют своей прочности при нагревании до 1473 К в течение 20 мин в среде аргона, а в отдельных случаях их прочность даже увеличивается [32]. Результаты, подтвержденные экспериментально расчетов, показали, что нитевидный углерод образуется при следующих условиях: температуре 1273–1523 К, давлении газа $2,5 \cdot 10^4$ – $5,1 \cdot 10^4$ Па, расходе газа $3,1 \cdot 10^{-5}$ – $4,7 \cdot 10^{-5}$ м³/с.

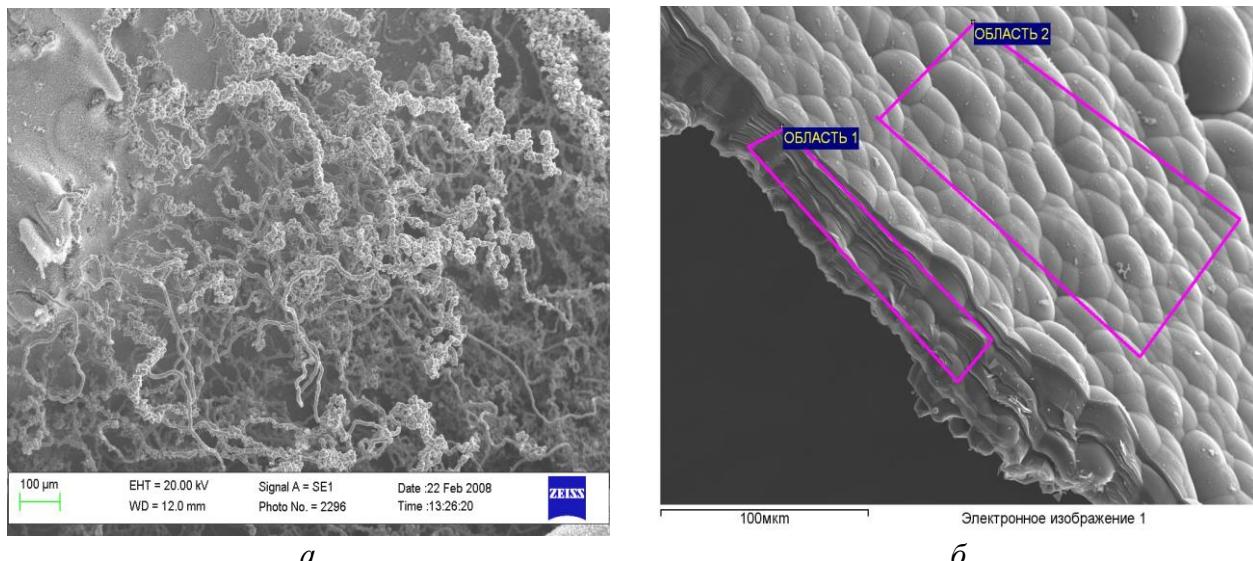


Рис. 8. Углеродные нити в структуре композита из алмаза (а), глобулярный углерод (б) на поверхности частицы порошка КНБ (область 1: 91 % углерода, область 2: 95 % углерода)

В результате экспериментальных исследований и теоретических расчетов разработали технологический процесс изготовления из композиционных материалов шлифпорошков, пригодных для использования в инструменте.

Для всесторонней аттестации композиционных материалов на основе cBN и алмаза, структурированных углеродной связкой, образцы исследовали следующими методами: КРС спектроскопией и рентгеновской дифрактометрией.

Методом микро-КРС спектроскопии были исследованы образцы: 1 – композит cBN (исходный порошок КМ 3/1); 2 – композит cBN (исходная смесь

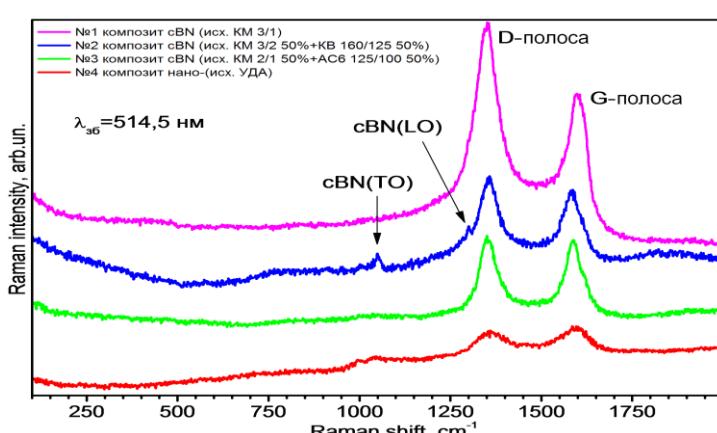


Рис. 9. Спектры КРС композитов на основе cBN и алмаза (образцы 1–4)

КМ 3/2 – 50% + КВ 160/125 – 50%); 3 – композит сcBN (исходная смесь КМ 1/1 – 50% + АС6 125/100 – 50%); 4 – композит наноалмаза (исходный порошок УДА).

Спектры микро-КРС измеряли в нормальных условиях в геометрии на отражение на тройном рамановском спектрометре T-64000 Horiba Jobin-Yvon, оснащенным охлаждаемым CCD детектором. Для возбуждения использовали линию Ar-Kr ионного лазера с длиной волны 514,5 нм. Излучение фокусировалось на образце в пятно размером 1 мкм; мощность падающего излучения составляла ≈ 1 мВт. Спектры КРС исследованных образцов показаны на рис. 9.

Результаты анализа частотных положений, полуширины и интенсивностей D - и G -полос по разложению спектров КРС на соответствующие компоненты приведены в табл. 1.

Таблица 1. Частотные положения (ω), полуширина (FWHM), соотношение интегральных интенсивностей для D - и G -полос (I_D/I_G) и латеральный размер корреляционной области (L_a), оцененные по спектрам КРС (рис. 9)

№ обр.	D-полоса			G-полоса			I_D/I_G	L_a , Å
	ω , см ⁻¹	FWHM, см ⁻¹	I_D	ω , см ⁻¹	FWHM, см ⁻¹	I_G		
1	1348,9	78,6	801	1600,1	59,7	562	1,43	30,9
2	1353,4	69,4	337	1583,4	65,2	296	1,14	38,6
3	1354,2	58,3	324	1589,2	54,6	308	1,05	41,8
4	1360,4	99,7	90	1589,9	100,1	98	0,92	47,9

Для оценки характерных размеров кластеров в плоскости кристаллической области использовали зависимость $L_a = 44/R$. Наибольшее значение величины I_D/I_G для образца 1 свидетельствует о более сильном разупорядочении углерода в этом композите.

Проведен рентгеновский анализ образцов композиционных материалов на основе сcBN и алмаза, структурированных углеродной связкой:

- 1 – композит сcBN зернистость 315/250 (исходная смесь КМ 3/1 + КВ 125/100),
- 2 – композит сcBN зернистость 315/250 (исходный порошок КМ 3/1),
- 3 – композит с нитевидным углеродом (исход. смесь КМ 3/1 + АС32 200/160),
- 4 – композит сcBN зернистость 400/315 (исходный порошок КМ 3/1),
- 5 – композит сcBN (исходный порошок КМ 3/1).

Дифрактограммы образцов 1–5 записаны для угла $2\theta = 10\text{--}140^\circ$.

Следует заметить, что определить в образце конкретную фазу среди пар алмаз – сcBN и графит – hBN* при обычном методе съемки затруднительно, поскольку их рентгеновские линии практически совпадают как по углу отражения, так и относительной интенсивности. При больших значениях углов отражения разница пары сcBN – алмаз возрастает, но на таких углах пики рентгенограмм нечеткие, сильно расширены. С определенной долей вероятности судить об одновременном присутствии обеих фаз каждой пары можно поискажению профиля или расширению соответствующих рентгеновских линий.

Общие результаты фазового анализа образцов, полученные рентгеновским методом, приведены в табл. 2.

* гексагональный нитрид бора

Таблица 2. Результаты фазового анализа образцов (* – основная фаза)

№ обр.	Исходный состав композиционного материала	Фазовый состав согласно рентгенографическим данным
1	композит сBN зерн. 315/250 (исходная смесь КМ 3/1+КВ 125/100)	cBN*, hBN, примеси
2	композит сBN зерн. 315/250 (исходный порошок КМ 3/1)	cBN*, hBN
3	композит с нитевидным углеродом (исходная смесь КМ 3/1+AC32 200/160)	cBN*, алмаз, hBN, графит
4	композит сBN зерн. 400/315 (исходный порошок КМ 3/1)	cBN*, hBN
5	композит сBN (исх. порошок КМ 3/1)	cBN*, hBN

Приведены результаты экспериментальных и аналитических исследований полученных композиционных материалов (конечного продукта), в частности показателей, определяющих эффективность применения материала в абразивном инструменте: прочности и термостабильности.

Прочность изготовленного материала определяли для двух групп порошков на основе сBN: крупнозернистых (800/630 – 200/100 мкм) и шлифовально-полировальных (160/125 – 50/40 мкм). В результате установили, что с повышением зернистости повышаются прочность и коэффициент термостабильности (рис. 10), а насыпная плотность и удельная поверхность уменьшаются (рис. 11).

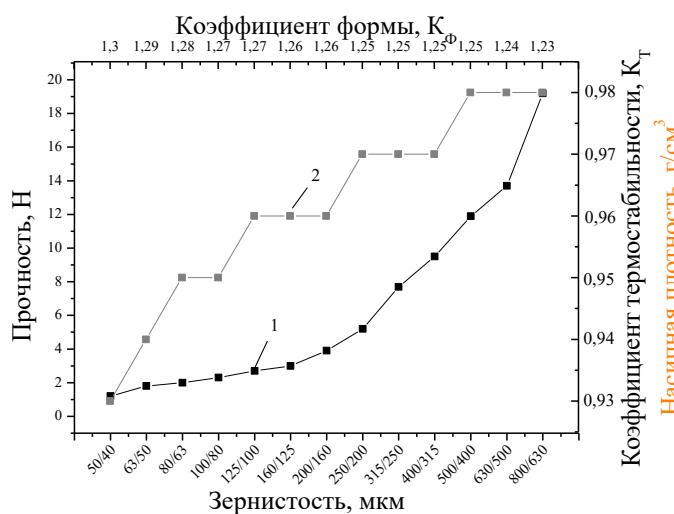


Рис. 10. Влияние зернистости композиционных шлифпорошков на основе КМ 3/2 на прочность (1), коэффициент термостабильности К_T (2) и коэффициент формы К_F

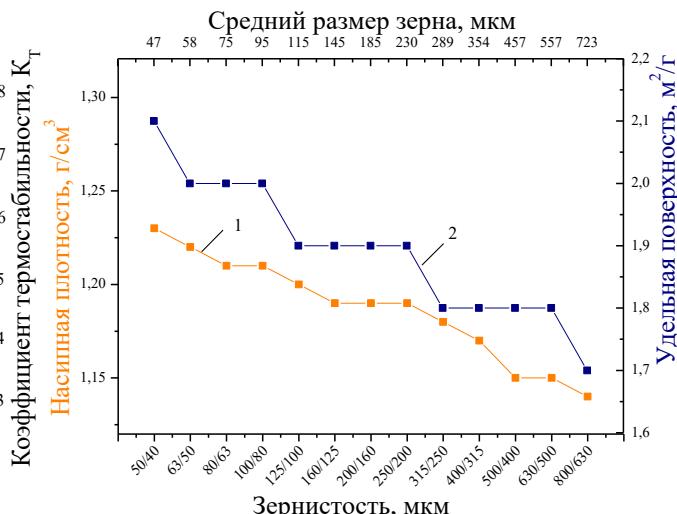


Рис. 11. Влияние зернистости и среднего размера зерна композиционных шлифпорошков на основе КМ 3/2 на насыпную плотность (1) и удельную поверхность (2)

Установлено, что прочность композиционных шлифпорошков на основе смеси КМ 3/2 + АС6 125/100 со структурированной углеродной связкой повышается на 25–30 % по

сравнению с прочностью композиционных шлифпорошков на основе сВН вследствие прочности зерен алмаза. С уменьшением удельной поверхности порошков насыпная плотность также уменьшается, с чем связано повышение термостабильности при увеличении зернистости.

Определена эффективность применения новых композиционных материалов, структурированных углеродной связкой, в инструменте [33].

Для шлифовальных кругов на полимерной связке (В2-08) и металлополимерной (ВР) связке введение в связку композиционных порошков КМ 3/2 при основном абразивном материале – алмазе АС6 125/100 – приводит к снижению относительного расхода алмаза в кругах. С введением такого наполнителя при продуктивности шлифования твердого сплава до 500 $\text{мм}^3/\text{мин}$ износстойкость шлифовальных кругов на полимерной связке (В2-08) и металлополимерной (ВР) связке повышается в 1,5–3,0 раза.

Результаты исследования микронеровностей обработанной поверхности показали, что при добавлении композиционных порошков можно получить особенный микропрофиль, который невозможно получить при обработке стандартными кругами. Такой микропрофиль делает возможным получение поверхности с увеличенными «масляными карманами».

Результаты испытаний позволяют рекомендовать к применению в алмазных шлифовальных кругах частичную (25%) замену алмазных шлифпорошков композиционными шлифпорошками на основе сВН, что позволит гарантированно (почти в 1,5 раза) повысить износстойкость алмазных кругов при шлифовании твердых сплавов [34].

Абразивную способность паст с композиционными шлифпорошками определяли при обработке различных материалов (бронза, медь, сталь 10, твердый сплав ВК-6). Установили, что абразивная способность паст с композиционными шлифпорошками в 1,3–1,5 раза превышает абразивную способность исходных микропорошков при том же качестве обработанной поверхности, что обеспечивают исходные микропорошки сВН.

Выводы

В результате исследований решена актуальная техническая задача создания абразивных сверхтвердых композиционных материалов на основе алмаза и КНБ путем структурирования порошкового материала углеродной связкой при давлении ниже атмосферного. Их использование в инструменте позволило повысить работоспособность шлифовального и полировального инструмента из СТМ.

Научно обоснован и разработан высокоэффективный способ создания композиционных материалов сращиванием порошков СТМ, заключающийся в структурировании материала углеродом при низком давлении (до $5,1 \cdot 10^4 \text{ Па}$) и низкой температуре (до 1523 К). При образовании углеродной связки из углеродсодержащего газа (CH_4) в порошках на поверхности частиц алмаза и КНБ образуются нитевидные и глобулярные углеродные структуры, связывающие частицы между собой, что способствует повышению термостабильности композиционного материала, прочность которого не снижается при нагревании до температуры 1473 К в среде аргона.

Определены зависимости скорости реакции V , эффективной глубины проникновения L , соотношения пористостей $\varepsilon/\varepsilon_0$ и прочности F от температуры, давления, скорости подачи газа и длительности процесса синтеза композитов, структурированных углеродом, что позволяет выбирать режим получения композиционных порошков, предназначенных для различных видов алмазного инструмента и паст.

Установлена возможность целенаправленного влияния на свойства композитов как составом углеродсодержащего газа, так и качеством исходных порошков СТМ (шлиф-, микро-, субмикро-, нанопорошки и их смеси). При добавлении микропорошков алмаза или сВН

зернистости 3/2, 2/1, 1/0 к исходным порошкам прочность композита повышается на 20 % вследствие уменьшения размера пор композита.

Изготовлены композиты на основе СТМ с углеродной связкой, обладающие необходимыми свойствами с уникальным сочетанием прочности и термостабильности, высоких абразивных показателей. Разработана технология производства композиционных порошков, позволяющая использовать их в шлифовальном инструменте, способствующая повышению износостойкости шлифовальных кругов на полимерной связке (В2-08) и металлополимерной (ВР) связке при шлифовании твердого сплава в 1,5–3,0 раза, абразивной способности паст – в 1,3–1,5 раза.

Автор благодарен академику НАН Украины Новикову Н. В., д.т.н. Бочечке А. А. и д.т.н. Лавриненко В. И. за содействие в работе.

Вирішено актуальну науково-технічну задачу створення абразивних надтвердих композиційних матеріалів на основі алмазу та кубічного нітриду бору за рахунок структурування порошкового матеріалу вуглецевою зв'язкою при тиску нижче атмосферного, що сприяє підвищенню працездатності шліфувального та полірувального інструменту з надтвердих матеріалів.

Ключові слова: алмаз, кубічний нітрид бору, вуглецева зв'язка, абразивні надтверді композиційні матеріали, шліфпорошки, шліфувальний інструмент, пасты.

SUPERHARD COMPOSITE POWDERS OF ABRASIVE PURPOSES BASED ON DIAMOND AND CUBIC BORON NITRIDE STRUCTURED BY CARBON BINDER

Actual scientific and technical problem of creating abrasive superhard composite materials based on diamond and cubic boron nitride due to structuring the powder material by carbon binder at sub-atmospheric pressures has been solved. It results in increase of efficiency of grinding and polishing tools based on superhard materials.

Key words: diamond, cubic boron nitride, carbon binder, abrasive superhard composite materials, grinding powders, grinding tools, pastes.

Література

1. Инструменты из сверхтвердых материалов / Под ред. Новикова Н. В. – М.: Машиностроение, 2005. – 555 с.
2. Синтез алмазов / Новиков Н. В., Федосеев Д. В., Шульженко А. А, Богатырева Г. П.; Под ред. Новикова Н. В. – К.: Наук. думка, 1987. – 160 с.
3. Скородат В. В. Наука про спікання: еволюція ідей, досягнення, поточні проблеми та нові тенденції. II. Проблема активного спікання. Роботи раннього періоду. Порошкова металургія. – К.: ППМ ім. І. М. Францевича НАН України, 2016. – № 1/2. – С. 26–40.
4. Poltoratskiy V. G., Lavrinenko V. I., Safonova M. N., Petasyuk G A. A novel composite diamond-containing dispersed material of natural and synthetic diamonds powders and abrasive tools made of it. // Diamond and Related Materials, V. 68. – September 2016. – P. 66–70.
5. Формирование композиционной керамики в порошковой системе (SiC-C)-Al на воздухе / Ю. М. Солонін, А. В. Ненахов, А. Г Косторнов и др. // Порошковая металлургия. – 2012. – № 1/2. – С. 94–100.
6. Даниленко М. І., Горбань В. Ф., Карпець М. В. Композиційний матеріал фторопласт-багатостінні вуглецеві нанотрубки: структура, механічні і триботехнічні характеристики // Порошкова металургія. – 2013. – № 11/12. – С. 12–26.
7. Синтез плівок TiO₂ методом хімічного газофазного осадження та їх властивості / П. М. Силенко, Д. Б. Данько, Шлапак О. М. и др. // Електронна мікроскопія і міцність матеріалів. – 2008. – № 15. – С. 145-146.

8. Новиков Н. В., Бондаренко В. П. Структурированные материалы – новое направление в материаловедении композитов // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изго-тования и применения: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2013. – Вып. 16. – С. 393–404.
9. Надтверді абразивні матеріали в механообробці: енциклопед. довідник / В. І. Лавріненко, М. В. Новіков; Ред. Новіков М. В. – К.: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2013. – 456 с.
10. Соколов В. А. Природные газы осадочной толщи. – Л., 1976.
11. ГОСТ 31371.7-2008. Газ природный. Определение состава методом газовой хроматографии с оценкой неопределенности. Ч. 7. Методика выполнения измерений молярной доли компонентов. – 2008.
12. Целенаправленное получение композиционных алмазных материалов с углеродной связкой и дифференцированными свойствами / Н. В. Новиков, Ю. И. Никитин, В. Г. Полторацкий и др. // Сверхтвёрдые материалы. – 1995. – № 3. – С. 13–19.
13. Методические рекомендации по изучению физико-химических свойств сверхтвёрдых материалов // под ред. Богатыревой Г. П. – К.: – ИСМ НАН Украины, 1992. – 40 с.
14. Технология изготовления и контроль качества алмазных порошков / Никитин Ю. И. – К.: Наук. думка, 1984. – 264 с.
15. Новый композиционный абразивный материал из невостребованных порошков природного алмаза / В. Г. Полторацкий, Г. А. Петасюк, М. Н. Сафонова и др. // Сверхтвёрдые материалы. – 2014. – № 2. – С. 93–104.
16. Смирнов Е. П. Синтез твердых соединений на основе углерода // Направленный синтез твердых веществ: Вып. 1. Межвуз. сб. / Под ред. Алексовского В.Б. – Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1983. – С. 51–78.
17. Беленков Е. А. Анализ возможной структуры новых каркасных форм углерода. Ч. I. Структура графенофуллеренов // Вестник Челябинск. науч. центра. – 2002. – Вып. 1(14). – С. 12–16.
18. Беленков Е. А. Анализ возможной структуры новых каркасных форм углерода. Ч. II. Структура графановых нанотрубок. // Вестник Челябинск. науч. центра. – 2002. – Вып. 1(14). – С. 17–21.
19. Структура углеродной связки алмазосодержащих композиционных СТМ, полученной при низком давлении / В. Г. Полторацкий, А. В. Лысенко, Э. А. Пугач и др. // Сверхтвёрдые материалы. – 1990. – № 5. – С. 40–45.
20. Волков Г. М., Калугин В. И. Исследование макромеханизма образования углерода при высокотемпературном пиролизе углеводородов // Конструкционные материалы на основе графита: Сб. тр. – М.: Металлургия, 1967. – № 3. – С. 96–103.
21. Теснер П. А. Кинетика образования пироуглерода. – М.: МХТИ, 1979. – 203 с.
22. Grisdale R. O. et al. // Proc. Roy. Soc. – 1961. – V. A264. – N 1316.
23. Kassel L.C. // J. Am. Chem. Soc. – 1932. – V. 54. – N 10.
24. Дерягин Б. В., Федосеев Д. В., Бакуль В. Н., Рябов В. А., Спицын Б. В., Никитин Ю. И., Бочко А. В., Варнин В. П., Лаврентьев А. В., Примачук В. Л. Физико-химический синтез алмаза из газа – К.: Техника, 1971. – 45 с.
25. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1969. – 492 с.
26. Дерягин Б. В. Измерение удельной поверхности пористых и дисперсных тел по сопротивлению течению разреженных газов // Докл. АН СССР. – 1946. – Т. 53. – № 7. – С. 627–630.
27. Никитин Ю. И., Полторацкий В. Г., Внуков С. П., Федосеев Д. В. О диффузационной кинетике при наращивании и окислении алмазных порошков. // Сверхтвёрдые материалы. – 1987. – № 2. – С. 19–22.

28. Бережкова Г. В. Нитевидные кристаллы. – М., 1969. – 158 с.
29. Эткинс П. Физическая химия: – в 2 т. – М.: Мир, 1980. – Т. 2. – 318 с.
30. Sears G. W. //Acta Met. – 1955. – 3. – Р. 361.
31. Новиков Н. В., Никитин Ю. И., Полторацкий В. Г., Гордеев С. К. Нитевидные углеродные кристаллы // Сверхтвёрдые материалы. – 1995. – № 2. – С. 40–46.
32. Никитин Ю. И., Урюков Б. А., Полторацкий В. Г. Термостойкость и прочность после нагрева сверхтвёрдых компактированных материалов // Поверхностные и теплофизические свойства алмазов: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ АН УССР, 1985. – 68 с.
33. Пат. 63614 Україна, МПК С01В 31/06 (2006.01). Спосіб виготовлення інструментального композиційного надтвёрдого матеріалу / В. Г. Полторацький, Г. П. Богатирьова, Г. С. Грищенко та ін. – Заявл. 04.04.2011; опубл. 10.10.2011; Бюл. № 19.
34. Композити на основі мікропорошків КНБ, структурованих вуглецевою зв'язкою, як функціональні елементи в структурі робочого шару алмазно-абразивного інструменту.
35. Шліфпорошки з композитів як абразивні елементи / В. І. Лавріненко, Б. В. Ситник, В. Г. Полторацький и др. // Сверхтвёрдые материалы. – 2014. – № 3. – С. 65–72.

Поступила 05.05.17

УДК 621.891

М. Н. Сафонова, канд. техн. наук¹, **А. А. Федотов**¹;
А. С. Сыромятникова, канд. физ.-мат. наук²

¹Северо-Восточный федеральный университет имени М.К. Аммосова, г. Якутск, Россия

² Институт физико-технических проблем Севера имени В. П. Ларионова СО РАН, г. Якутск

ДИАГНОСТИКА ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ

Непосредственному практическому использованию алмазных порошков предшествует установление значений их эксплуатационных свойств или характеристик, именуемое для краткости диагностикой. Результаты диагностики в одинаковой мере важны как для производителей порошков, так и потребителей. Для первых они нужны для идентификации порошка по определенному нормативному документу. Потребителям они важны для эффективного и рационального использования при изготовлении алмазно-абразивного инструмента и разработке алмазосодержащих композиционных материалов.

Однако предписываемые действующими стандартами традиционные методы диагностика многих характеристик порошков сверхтвёрдых материалов (СТМ) трудоемки, а их практическая реализация требует длительного времени. Как показывают результаты анализа новейших публикаций по этой тематике, интенсификация данного процесса предусматривает совершенствование технических средств диагностики. В частности, автоматизацию испытаний, съема данных и их первичной обработки. Значительные успехи здесь достигнуты для размерных, геометрических и морфологических (совокупно морфометрических) характеристик благодаря использованию компьютерно-цифровой обработке изображений. Разработка новых, ориентированных на современные технические средства получения исходных данных, высокоинформационных методических средств диагностики характеристик и оценивания качества алмазных порошков и порошков других СТМ, является важной и актуальной научно-прикладной задачей.

Ключевые слова: сверхтвёрдые материалы, алмазные порошки, абразивные инструменты, активные зерна, композиционные материалы, диагностика