

УДК 621.921.34:621.921.34–413:621.923.4:662.23.05

Е. Е. Ашкинази, канд. техн. наук<sup>1,3</sup>; А. А. Шульженко, член-корр. НАН Украины<sup>2</sup>; А. Н. Соколов<sup>2</sup>,  
В. Г. Гаргин, А. С. Осипов, кандидаты технических наук<sup>2</sup>; А. А. Хомич, инженер<sup>1,3</sup>,  
В. Г. Ральченко, канд. физ.-мат. Наук<sup>1,3</sup>; В. И. Конов, член-корр. РАН<sup>1,3</sup>,  
Н. А. Русинова<sup>2</sup>, Н. Е. Ашкинази, инженеры<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, г. Москва

<sup>2</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАНУ, г. Киев

<sup>3</sup>Национальный исследовательский ядерный университет МИФИ, Москва

## ГИБРИДНЫЕ АЛМАЗНО-ТВЕРДОСПЛАВНЫЕ ПЛАСТИНЫ (АТП). ИССЛЕДОВАНИЕ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ КАРКАСА МАТРИЦЫ И CVD АЛМАЗНОЙ КОМПОНЕНТЫ МЕТОДОМ РАМАНОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Методом рамановской спектроскопии изучены особенности напряженно-деформированного состояния в гибридных алмазно-твердосплавных пластинах, армированных CVD алмазом, и спеченного поликристаллического алмазного слоя окружающего его.

Проведен анализ спектров комбинационного рассеяния, с помощью которого выявлены особенности изменения фазового состава, а также напряженно-деформированного состояния материала в различных точках CVD алмаза и каркаса алмазной оболочки, сформированной в условиях высоких давлений и температур.

**Ключевые слова:** CVD алмаз, алмазно-твердосплавная пластина, напряженно-деформированное состояние, рамановская спектроскопия.

Для оснащения долот для бурения скважин на нефть и газ, шпуров в угольной промышленности, а также коронок геологоразведочного бурения широко применяют алмазно-твердосплавные пластины (АТП).

Алмазно-твердосплавная пластина представляет собой неразъемное соединение алмазного поликристаллического слоя с твердым сплавом, полученное спеканием алмазных зерен синтетических или природных микропорошков на WC-кобальтовой подложке в аппарате высокого давления (АВД) при высокой температуре 1800–2000 °С и давлении 7,7 ГПа [1].

Отличительная особенность работы АТП в инструменте по сравнению с другими

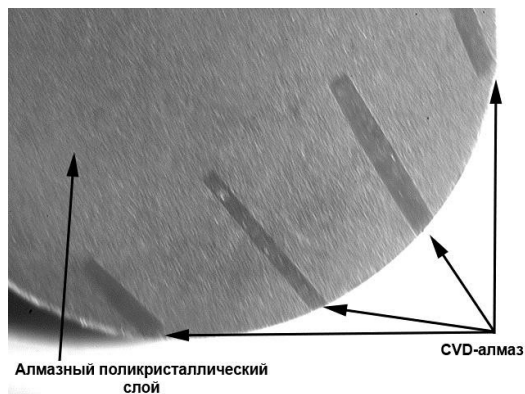


Рис. 1. Гибридная алмазно-твердосплавная пластина [3]

поликристаллическими материалами состоит в том, что несмотря на износ алмазного слоя его кромка остается острой за счет опережающего износа твердосплавной подложки (пластины) режущих АТП. В целях повышения эффективности работы пластин в инструменте важной научно-технологической задачей является поиск путей снижения износа режущей кромки АТП.

В институте сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины совместно с Институтом общей физики им. А. М. Прохорова РАН активно развивается новое направление создания сверхтвердых материалов – поликристаллических сверхтвердых композиционных материалов с гибридной алмазной основой [2–4].

Примером конкретной реализации этого направления является разработка конструкции гибридной АТП (рис. 1), в которой благодаря выбору компонентов алмазного слоя с различной

твердостью и трещиностойкостью и их расположения в поликристаллическом слое обеспечивается повышение ее износостойкости и скорости бурения [3–6].

Как известно, гибрид – это материал, содержащий два или более объектов, сочетание физико-механических свойств которых обеспечивает ожидаемые технические возможности, недоступные для каждого из элементов в отдельности [7]. Гибридная алмазная оставляющая АТП представляет собой поликристаллический алмазный слой, содержащий пластинки поликристаллического CVD-алмаза (рис. 1). Таким образом реализуется сочетание уникальных физико-механических и теплофизических характеристик CVD-алмаза с высокой твердостью, прочностью и термостойкостью поликристаллической оболочки из алмазов статического синтеза.

Экспериментально показано, что при формировании гибридного материала (гибридаита [8]) влиянием на CVD-алмаз высокого давления и температуры в результате пластической деформации в нем реализуется сложно-напряженное деформированное состояние, что приводит к существенному повышению его твердости [9].

Также было установлено [10], что интенсивность изнашивания CVD-алмаза в гибридаите зависит как от его кристаллической структуры, так и того, какая сторона (зародышевая, ростовая или боковая) является рабочей.

Цель настоящей работы – оценить напряженно-деформированное состояние CVD алмаза и поликристаллического алмазного слоя вокруг него в гибридных алмазно-твердосплавных пластинах с использованием рамановской спектроскопии.

#### Материалы и методика исследования

Объектом исследования служила гибридная алмазно-твердосплавная пластина и ее составляющие (CVD-алмаз и поликристаллический алмазный слой).

Поликристаллический алмазный слой формировался в результате спекания при высоком давлении и температуре алмазного микропорошка марки АСМ 60/40.

Для армирования поликристаллического алмазного слоя АТП применяли пластины размером 0,3×0,5×4,0 мм из так называемого «черного алмаза» (black diamond), изготовленного по технологии ИОФ РАН, – поликристаллического CVD-алмаза быстрого роста, с высоким содержанием структурных дефектов (микродвойники, дислокации, нанометровые аморфизованные домены), вызывающих в нем сильное оптическое поглощение.

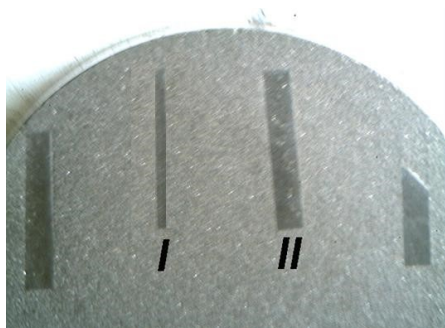


Рис. 2. Гибридная алмазно-твердосплавная пластина с различной ориентацией CVD-алмаза в поликристаллическом алмазном слое: I – боковая сторона, образованная в результате алмазной резки; II – мелкозернистая зародышевая сторона

В спеченном алмазном слое пластины CVD-алмаза были ориентированы двумя способами (рис. 2): боковой стороной (шириной 0,3 мм), образованной в результате алмазной резки; и мелкозернистой зародышевой стороной (шириной 0,5 мм).

Спекание гибридных АТП осуществляли в АВД типа «тороид» при давлении 7,7 ГПа и температуре ~1800 °С.

Спектры Рамановского рассеяния были получены в лаборатории алмазных материалов

ОСПЯ ЦЕНИ ИОФ им. А. М. Прохорова РАН с помощью Рамановского спектрометра LabRAM HR 800 фирмы Horiba.

При измерении Рамановских спектров использовали решетку 1800 штр./мм (середины диапазона сканирования находилась в 1450 см<sup>-1</sup>), короткофокусный объектив ×100, фильтр D2 (с ослаблением возбуждающего сигнала в 100 раз). Щель на входе спектрометра составляла 100 мкм. Накопление сигнала в течение 60 сек было повторено 5 раз.

Для возбуждения спектров использовали  $Ag^+$  лазер с основной длиной волны 488 нм. Мощность возбуждающего излучения на выходе лазера составляла 200 мВт. Лазерный луч фокусировали в область размером  $1 \times 1$  мкм.

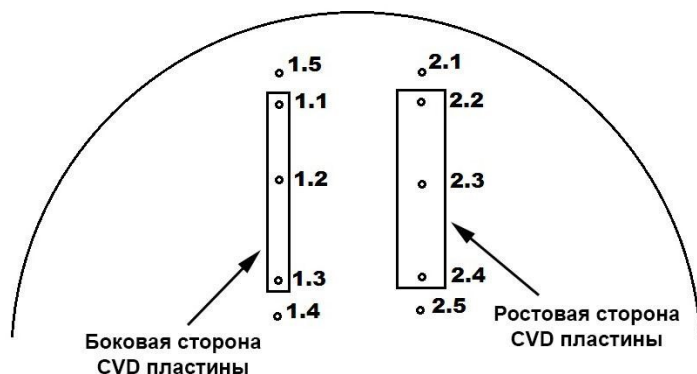


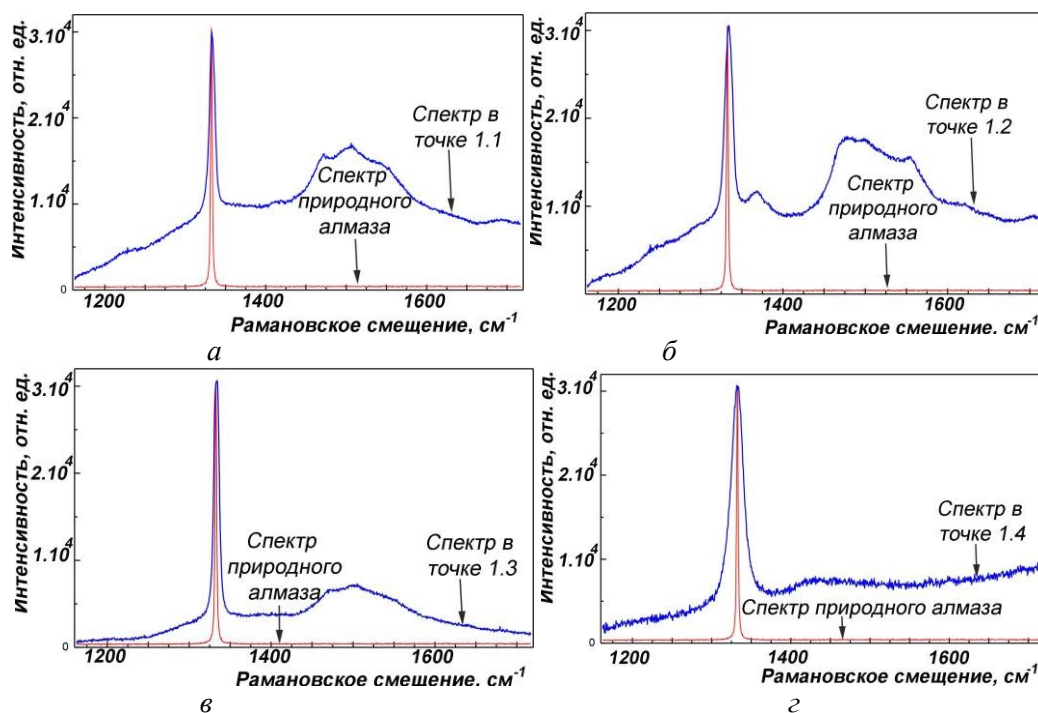
Рис. 3. Схема расположения точек, в которых были получены спектры КРС

Измерения проводили в различных точках пластин CVD алмаза и поликристаллического алмазного слоя, как схематически показано на рис. 3.

Как следует из приведенной схемы, точки 1.1, 1.2, 1.3, 2.2, 2.3 и 2.4 находились непосредственно на CVD пластинах в порядке удаления от края образца. Остальные точки находились на алмазных зернах поликристаллического слоя АТП.

### Результаты исследований и их обсуждение

Спектры КРС, полученные в соответствии с рис. 3, в заданных точках гибридной АТП при CVD алмазной компоненте развернутой боковой и ростовой гранями в средней части и на ее концах, а также на АТП показаны на рис. 4 и 5. Для сравнения на спектрах приведен спектр КРС природного алмаза.



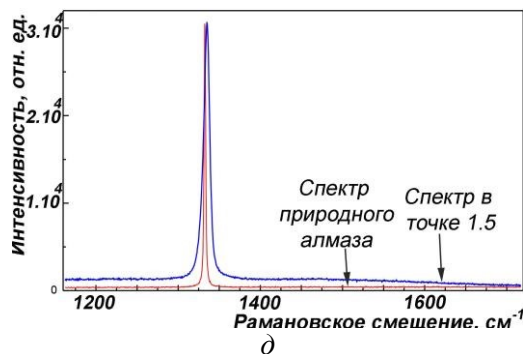


Рис. 4. Спектры КРС, полученные в соответствии с рис. 3 в заданных точках гибридной АТП при CVD алмазной компоненте развернутой боковой гранью, а); б) и в) - точки измерения КРС выполненные в середине и на концах CVD алмазной компоненты; г) и д) - точки измерения КРС выполненные по концам CVD алмазной компоненты на АТП

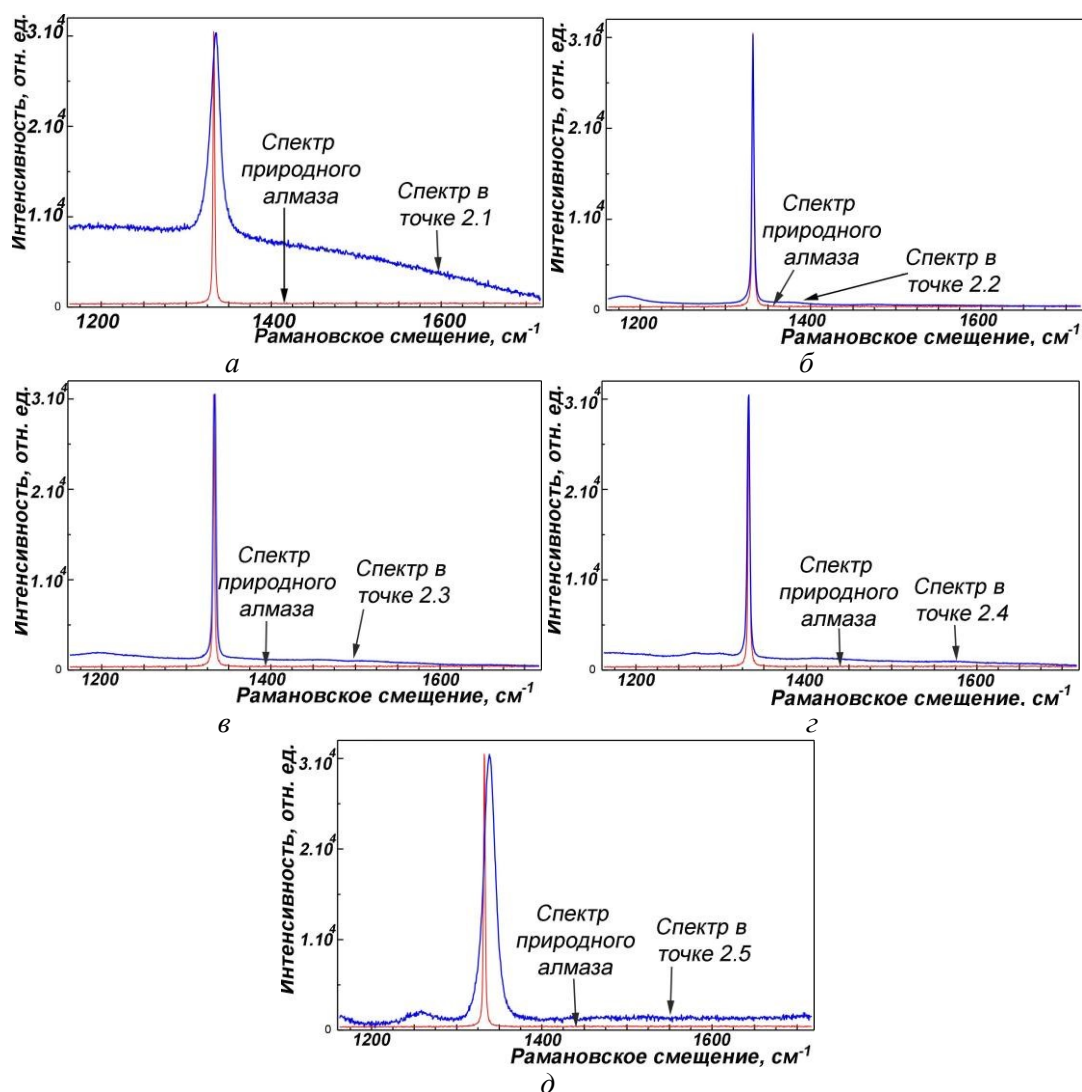


Рис. 5. Спектры КРС, полученные в соответствии с рис. 3 в заданных точках гибридной АТП при CVD алмазной компоненте расположенной ростовой гранью вверх, б); б) и г) - точки измерения КРС выполненные в середине и на концах CVD алмазной компоненты; а) и д) - точки измерения КРС выполненные по концам CVD алмазной компоненты на АТП

Измеренные параметры алмазных линий в разных точках гибридной АТП при различной ориентации CVD алмазной компоненты приведены в таблице.

### Параметры алмазных линий в различных точках гибридной АТП

Точки измерений (в соответствии с рис. 3)	Ширина, см <sup>-1</sup>	Центр, см <sup>-1</sup>	Сдвиг*, см <sup>-1</sup>	Наличие sp <sup>2</sup> -фазы
1.1	8,2	1333,4	+0,9	+
1.2	13,3	1334,2	+1,7	+
1.3	7,5	1333,3	+0,8	+
1.4	18,3	1332,5	0	–
1.5	8,4	1334,7	+2,2	–
2.1	13,7	1334,2	+1,7	–
2.2	2,6	1332,4	-0,1	–
2.3	3,6	1333,4	+0,9	–
2.4	3,2	1332,0	-0,5	–
2.5	15,9	1338,5	+6,0	–
Природный алмаз	2,0	1332,5		

\* сдвиг относительно положения линии природного алмаза

Результаты анализа приведенных спектров КРС показывают, что во всех точках, находящихся на CVD алмазных пластинах, ширина алмазной линии меньше, чем в окружающем их поликристаллическом алмазном слое. При этом структурные состояния ориентированных различным образом пластин CVD алмаза в поликристаллическом алмазном слое гибридной АТП существенно различаются.

Так, при ориентации пластины боковой стороной ширина алмазной линии составляет 7,5–13,3 см<sup>-1</sup>, что обусловлено в основном расщеплением линии в результате влияния упругих деформаций сжатия, на что указывает как форма линий, так и их сдвиг в сторону больших энергий – от 0,8 и 0,9 см<sup>-1</sup> по краям пластины до 1,7 см<sup>-1</sup> в центре. Кроме того, в спектрах точек 1.1–1.3 наличие G-линии вблизи 1585 см<sup>-1</sup>, соответствующей колебательной энергии C–C связи, свидетельствует о наличии кристаллической фазы углерода. Эта линия характерна для графита, графена и нанотрубок [11]. Размытость и некоторая асимметрия G-линии может указывать, что она является суперпозицией двух линий ~1585 см<sup>-1</sup>, соответствующей графиту, и ~1620 см<sup>-1</sup>, характерной для рассеяния малоразмерными фрагментами графеновых плоскостей [12].

Кроме того, присутствие в точке 1.2 D-линии вблизи 1350 см<sup>-1</sup> свидетельствует о наличии аморфной фазы углерода или дефектов кристаллической структуры.

Различие форм спектров свидетельствует о неоднородном распределении дефектов и примесей не алмазной фазы по боковой поверхности пластины.

Алмазные линии в точках 1.4 и 1.5 поликристаллического алмазного слоя очень широкие и существенно различаются по сдвигу относительно природного алмаза. Это свидетельствует не только о малом размере алмазных зерен, но и наличии разнонаправленных напряжений в поликристаллическом слое.

Ширина алмазной линии спектров КРС от ростовой стороны пластины CVD алмаза составляет 2,6–3,6 см<sup>-1</sup>. Это свидетельствует о высоком качестве пластины в этом направлении и незначительных значениях упругих напряжений в этой части образца, что подтверждается данными о положении линий. По краям пластины, в точках 2.2 и 2.4 наблюдается незначительное растяжение материала, а в центре (точках 2.3) – сжатие. При этом D-и G-линии не наблюдаются, значит отсутствует sp<sup>2</sup>-фаза и низкий уровень дефектов. Следовательно, наиболее вероятно расположение

неалмазных фаз и дефектов по ростовым межкристаллитным границам, что и проявляется на спектрах КРС от боковой стороны пластины CVD алмаза.

В поликристаллическом слое вокруг пластины, ориентированной ростовой стороной (точки 2.1, 2.5, 2.6, 2.7 и 2.8), алмазная линия сильно уширена (до  $15,9 \text{ см}^{-1}$ ) и проявляется различное напряжение сжатия, приводящие к сдвигу линии до  $6 \text{ см}^{-1}$ .

В результате ранее проведенных исследований было установлено, что твердость по длине пластины изменяется незначительно и составляет при ориентации боковой стороной  $88\text{--}92 \text{ ГПа}$ , при ориентации зародышевой стороной –  $105\text{--}112 \text{ ГПа}$  [3]. Исходная твердость пластины CVD-алмаза, измеренная на зародышевой стороне (до спекания) составила  $77 \text{ ГПа}$ , следовательно, твердость CVD-алмаза после спекания в алмазном слое в условиях НРНТ повысилась на  $32\text{--}45\%$ . Твердость алмазного поликристаллического слоя в различных областях АТП составила  $51\text{--}60 \text{ ГПа}$ , трещиностойкость –  $9\text{--}10 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ . Трещиностойкость CVD-алмаза установить не удалось, так как при нагрузке на индентор  $50 \text{ Н}$  пластина разрушалась.

Таким образом, как следует из приведенных выше экспериментальных данных, работоспособность пластин CVD алмаза в алмазном поликристаллическом слое гибридной АТП зависит не только от геометрических размеров пластины, но в большей мере от ее структуры и ориентации в алмазном поликристаллическом слое.

### **Выводы**

Проведен анализ спектров комбинационного рассеяния света в различных точках поликристаллической алмазной оболочки гибридного АТП и армирующей CVD алмазной компоненты, ориентированной ростовой и боковой сторонами (после лазерной резки). Выявлен контраст фазового состава и напряженно - деформированного состояния, вызванных упругими деформациями в результате воздействия высоких давлений и температур.

Контраст по ширине спектров КРС, полученных от боковой стороны составляет  $7,5\text{--}13,3 \text{ см}^{-1}$ . Наблюдается расщепление формы и величины алмазных линий в результате упругих деформаций сжатия и сдвига в сторону больших энергий от  $0,8$  и  $0,9 \text{ см}^{-1}$  по краям пластины до  $1,7 \text{ см}^{-1}$  в центре.

В спектрах КРС CVD алмазной компоненты (в т. 1.1–1.3) на периферии АТП присутствует сигнал от неупорядоченной  $sp^2$ -фазы, которая не наблюдается в остальных точках. Наличие  $G$ -линии вблизи  $1585 \text{ см}^{-1}$ , свидетельствует о наличии кристаллической фазы углерода, характерной для графита, графена, нанотрубок, а  $D$ -линия вблизи  $1350 \text{ см}^{-1}$  свидетельствует о присутствии аморфной фазы углерода или дефектов кристаллической структуры. Причем интегральная интенсивность  $D$ -линии относительно  $G$ -линии увеличивается с возрастанием разупорядочения и с уменьшением кристаллитов.

Алмазная линия в точках 1.4–1.7 имеет значительную ширину и сдвинута в обе стороны относительно природного алмаза, что свидетельствует о малом размере алмазных зёрен, и о разнонаправленных напряжениях в CVD алмазе при удалении от края АТП.

Ширина алмазной линии спектра КРС от зародышевой стороны находится в пределах  $2,6\text{--}3,6 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на достаточно высокое качество CVD алмаза в этом направлении и незначительные упругие напряжения в этой части образца. По краям пластины, в точках 2.2 и 2.4 наблюдается незначительное растяжение материала, а в центре, в точках 2.3 – сжатие.

Контраст по ширине спектров КРС, от поликристаллической оболочки, вблизи CVD алмазной компоненты (точки 2.1 и 2.5) составляет от  $13,7$  до  $15,9 \text{ см}^{-1}$ , при этом сдвиг линии –  $1,7$  и  $6,0 \text{ см}^{-1}$  указывает на наличие напряжений сжатия различной силы, и образовании участков с повышенной твердостью. Не значительное напряжение растяжения наблюдается только в точке 2.8, что может говорить о возможных колебаниях давления в реакционном объеме при спекании АТП.

*Методом раманівської спектроскопії вивчено особливості напружено-деформованого стану в гібридних алмазно-твердосплавних пластинах, армованих CVD алмазом і спеченого полікристалічного алмазного шару навколо його.*

*Проведено аналіз спектрів комбінаційного розсіювання, за допомогою якого виявлено особливості зміни фазового складу, а також напружено-деформованого стану матеріалу в різних точках CVD алмазу і каркаса алмазної оболонки, сформованої в умовах високих тисків і температур.*

**Ключові слова:** CVD алмаз, алмазно-твердосплавна пластина, напружено-деформований стан, раманівська спектроскопія.

*Peculiarities of stress-strain state in the hybrid diamond-carbide plates, reinforced CVD diamond and sintered polycrystalline diamond layer surrounding it were investigated by Raman spectroscopy method*

*The analysis of the Raman spectra with which the peculiarities of change of phase composition, as well as the stress-strain state of the material at different points in CVD diamond and diamond frame shell, formed under high pressures and temperatures was made.*

**Key words:** CVD diamond, diamond-carbide inserts, the stress-strain state, Raman spectroscopy.

## Литература

1. Шульженко А. А., Гаргин В. Г., Шишкин В. А., Бочечка А. А. Поликристаллические материалы на основе алмаза. – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с.
2. Соколов А. Н., Шульженко А. А., Гаргин В. Г. Поликристаллические сверхтвердые композиционные материалы с гибридной алмазной основой различного функционального назначения // Структурна релаксація у твердих тілах. Збірник наукових праць (відп. ред. О. В. Мозговий). – Вінниця: ФОП «Костюк Н. П.», 2015. – С. 85–87.
3. Гибридная алмазно-твердосплавная пластина / А. А. Шульженко, А. Н. Соколов, Л. И. Александрова и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. Вып. 17. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2014. – С. 232–240.
4. Structure and properties of impact diamonds from the Popigai Deposit and polycrystals based on them / A. A. Shulzhenko, E. E. Ashkinazi, A. N. Sokolov et. al. // Journal of Superhard Materials. – 2014. – 36. – N. 3. – P. 156–164.
5. Патент № 107698 Україна МПК В22F 7/04 (2006.01), В22F 3/15 (2006.01), В24D 3/04 (2006.01), В32В 5/16 (2006.01), С23С 24/00. Алмазно-твердосплавна пластина / М. В. Новіков, О. О. Шульженко, В. Г. Гаргин та ін. – Опубл. 10.02.15, Бюл. № 3.
6. Патент № 2542241 Россия МПК В24D 3/00 (2006.01), В22F 7/02 (2006.01), В32В 5/16 (2006.01). Алмазно-твердосплавная пластина / Е. Е. Ашкинази, В. Г. Ральченко, В. И. Конов и др. – Опубл. 10.02.15, Бюл. № 15.
7. Hybrid [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://de.wikipedia.org/wiki/Hybrid>.
8. Свідоцтво України на знак для товарів і послуг № 158183. – Гібридайт. – Опубл. 10.07.12, Бюл. № 13.
9. Структура и физико-механические свойств CVD-алмаза различного кристаллического совершенства в материале гибридайт / А. Н. Соколов, А. А. Шульженко, В. Г. Гаргини др. // Сверхтвердые материалы. – 2013. – № 2. – С. 29–40.
10. Исследование работоспособности нового гибридного алмазного композиционного поликристаллического материала при разрушении крепких горных пород / А. А. Шульженко, А. П. Загора, Р. К. Богданов и др. // Наукові праці Донецького технічного університету. Серія «Гірничо-геологічна». – 2011. – № 13. – С. 117–121.
11. Прудников А. М., Линник А. И., Шалаев Р.В. и др. Особенности формирования наноструктурных пленок нитрида углерода // Наносистемы: Физика химия, математика. – 2012. – № 3. – С. 134–145.
12. H. Wilhelm, Lelaurain M., McRae E., Humbert B. Raman spectroscopic studies on well-defined carbonaceous materials of strong two-dimensional character // J. Appl. Phys. – 1998. – 84. – N 12. – P. 6552; <http://dx.doi.org/10.1063/1.369027>.

Поступила 13.07.15