

УДК 666.233

А. В. Ножкина, д-р техн. наук^{1,2}, **В. И. Костиков**, член-корр. РАН²

¹АО «Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента», г. Москва, РФ

²Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва, РФ

ПОВЕРХНОСТНАЯ ЭНЕРГИЯ АЛМАЗА И ГРАФИТА

Рассмотрены методы экспериментального определения поверхностной энергии твердых тел Гилмана и Обреимова. Представлены и проанализированы результаты экспериментов по определению поверхностной энергии графита и природных алмазов. Приведены теоретические расчеты поверхностной энергии алмаза, выполненные Харкинсом и Ормонтом на основании термодинамических и кристаллографических характеристик алмаза. Проанализирована теория разрушения хрупких тел Гриффитса. Разработана методика экспериментального определения поверхностной энергии алмаза на основе теории Гриффитса.

Ключевые слова: алмаз, графит, поверхностная энергия, кристаллографические плоскости.

Определение поверхностной энергии твердых тел имеет большое значение в связи с тем, что реальная прочность твердого тела в соответствии с представлениями Гриффитса [1] определяется наряду с другими факторами поверхностной энергией. Кроме того, закономерности, описывающие смачивание и растекание жидких металлов по поверхности кристаллов, различных материалов, учитывают изменение свободной поверхностной энергии твердой фазы при взаимодействии для создания новых материалов с требуемыми физико-механическими и физико-химическими свойствами, а также новых видов синтетических алмазов. Однако экспериментальные исследования по определению поверхностной энергии твердых тел немногочисленны, особенно для таких высокотемпературных материалов, как графит и алмаз.

Для определения поверхностной энергии кристаллических тел применяют метод раскалывания кристалла по определенному кристаллическому направлению, основанный на предположении, что работа, затраченная на раскалывание кристалла, равна поверхностной энергии возникших при этом новых поверхностей, если разрушение было хрупким. Таким образом, И. В. Обреимов впервые [2] определил, поверхностную энергию слюды, затем Гилман [3] – поверхностную энергию твердых тел с различным типом связей (табл. 1).

Таблица 1. Поверхностная энергия твердых тел с различным типом связей (по Гилману)

Вещество	LiF (100)	MgO (100)	CaF ₂ (111)	BaF ₂ (111)	CaCO ₃ (100)	Si (111)	Zn (0001)
σ , мДж/м ²	340	1200	450	280	230	1240	105

Наиболее близка к прямому измерению поверхностного натяжения твердых тел методика, предложенная И.В. Обреимовым для измерения $\sigma_{т-г}$ слюды. Согласно этой методике под частично отщепленный слой слюды подводится валик или клин, как показано на рис 1.

Момент сил, отщепляющих и изгибающих пластину слюды, уравнивается ее упругим изгибом и работой, затраченной на создание двух новых поверхностей, пропорциональной свободной поверхностной энергии. Согласно М. А. Большаниной в этом случае

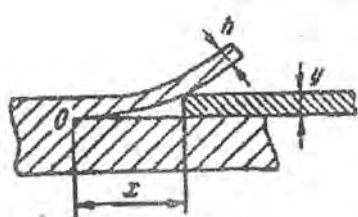


Рис. 1. Схема измерения поверхностного натяжения твердых тел методом Обреимова

$$\sigma_{\text{т-г}} = \frac{1}{12} \cdot \frac{Eh^3 y^3}{x^4}, \quad (1)$$

где E – модуль упругости; h – толщина отщепляемой пластинки; x, y – координаты произвольной точки на изогнутой поверхности.

Методом Обреимова впервые В. И. Костиков с сотрудниками [4] измерил поверхностную энергию пирографита, который расщепляется по плоскостям спайности подобно слюде. В этих опытах не было обнаружено различия при проведении эксперимента в вакууме и на воздухе. Поверхностная энергия пирографита оказалась около 1500 мДж/м^2 . Как и следовало ожидать,

такая энергия существенно зависит от способа получения пирографита.

Для определения свободной поверхностной энергии пирографита методом Гилмана в вакууме сконструировали специальную установку. Эксперименты проводили с пирографитом марки П2100В с максимальной толщиной образцов.

Свободная поверхностная энергия пирографита указанной марки $\sigma_{\text{т-г(сп)}} = 5000 \text{ мДж/м}^2$; в расчетах приняли $E = 40 \text{ ГПа}$. Полученное методом Гилмана среднее значение свободной поверхностной энергии значительно превышало значение $\sigma_{\text{т-г}}$ того же пирографита П2100В, определенного методом Обреимова ($\sigma_{\text{т-г}} = 1500 \text{ мДж/м}^2$). Эти различия, вероятнее всего, обусловлены недостатками методики Гилмана. По предлагаемой уточненной методике $\sigma_{\text{т-г(сп)}} = 1800 \text{ мДж/м}^2$.

Значения свободной поверхностной энергии пирографита, полученные двумя различными методами, хорошо согласуются. Как и при исследовании методом Обреимова, различий значений $\sigma_{\text{т-г}}$ пирографита в вакууме и на воздухе не обнаружено.

Результаты экспериментов по определению свободной поверхностной энергии пирографита марок П1800, П2100 и П2100В на воздухе показывают, что свободная поверхностная энергия пирографита существенно зависит от степени совершенства его структуры (условий получения пирографита).

Этим методом определяли также поверхностную энергию тугоплавких оксидов. Значения свободной поверхностной энергии некоторых твердых тел приведены в табл. 2.

Таблица 2. Свободная поверхностная энергия твердых тел

Материал	$\sigma_{\text{т-г}}$, мДж/м ²	Метод измерения	T , °С	$\sigma_{\text{т-г}}/\sigma_{\text{ж-г}}$
Пирографит П2100В	1500	Обреимова	20	-
Пирографит П2100В	1800	Гилмана	20	-
Оксид магния MgO (100)	1200	То же	20	-
Кремний Si (111)	1240	То же	20	1,32
Титан Ti	1700	Нулевой ползучести	1600	1,22
Цирконий Zr	1850	То же	1800	1,23
Ниобий Nb	2100	То же	2250	1,02

Однако применение методов Обреимова и Гилмана для экспериментальной оценки поверхностной энергии алмаза не представляется возможным из-за значительных технических проблем при реализации расщеплений. В связи с трудностями экспериментального

определения свободной поверхностной энергии алмаза большое внимание было уделено теоретическим расчетам этой величины. Так, Б. Ф. Ормонт [5], следуя Харкинсу [6], показал, что удельная поверхностная энергия твердых тел со связями, близкими к ковалентным, определяется для грани hkl выражением:

$$U_{hkl} = M_u \cdot \lambda / d^2, \quad (2)$$

где M_u – структурная постоянная поверхностной энергии; d – период идентичности; λ – энергия атомизации.

Зависимость (2) получили в предположении, что энергия связей атома в кристалле одинакова по всем направлениям, причем связь атома рассматривали только с ближайшими соседями. Структурный фактор учитывает общее количество разрываемых на плоскости связей. Свободная поверхностная энергия алмаза, по данным Ормонта, для грани (100) составляет 9100 мДж/м², для грани (III) – 5270 мДж/м², при 298 К $\partial\sigma/\partial T$ принято равным соответственно 200 и 90 мДж/м². В основу расчетов, выполненных Ормонтом, положена работа Харкинса, опубликованная в 1942 г. На основе термодинамических и кристаллохимических данных Харкинс рассчитал плотности атомов углерода на плоскостях (III) и (100) и плотность разрываемых связей. Энергию связи С–С в алмазе Харкинс принял равной 90 ккал/моль. Полагая, что энергия когезии алмаза равна удвоенному значению поверхностной энергии, он вычислил свободную поверхностную энергию алмаза по плоскостям (III) и (100). Для расчета σ_{hkl} Харкинс принял, что свободная поверхностная энергия при температуре 25 °С на 4,5% ниже общей поверхностной энергии. Полученные таким образом значения свободной поверхностной энергии для алмаза, составили $\sigma_{(III)} = 5400$ мДж/м²; $\sigma_{(100)} = 9400$ мДж/м². Следует отметить, что данные Ормонта [5] незначительно, на 150 мДж/м² отличаются от результатов Харкинса [6]. Это расхождение получено в результате применения более точных термодинамических данных. При расчетах Харкинс принял $\Delta H_{cp} = 180$ ккал/моль. Несмотря на первоначальные разногласия в настоящее время различные экспериментальные работы, проводившиеся как по методу измерения давления пара, так и определению энергии связи бомбардировкой электронами, дают для теплоты испарения графита значение $\Delta H = 170,4$ ккал/моль (А. Р. Уббелодде, Ф. А. Льюис, [7]). Кроме того, уточненное значение $N_0 = 6,023 \cdot 10^{23}$ ат/моль, а не $6,06 \cdot 10^{23}$ ат/моль. Отсюда $\sigma_{(III)} = 5270$, $\sigma_{(100)} = 9100$ эрг/см², как рассчитал В. Ф. Ормонт.

Результаты расчета свободной поверхностной энергии различных кристаллографических плоскостей алмаза (табл. 3) на основании данных Рамасешана о величине энергии их кливажа с уточненными данными по величине энергии сублимации (ΔH_{cp}) и числа Авогадро (N_0), как показано в работе Ормонта, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Поверхностная энергия различных кристаллографических плоскостей алмаза

Плоскость	Энергия кливажа, мДж/м ²	Поверхностная энергия, мДж/м ²	Свободная поверхностная э
1	2	3	4
111	10780	5400	5270
332	11880	5940	5673
221	12380	6190	5912
331	12780	6390	6102

Окончание табл. 3.

1	2	3	4
110	13140	6570	6274
332	13530	6765	6460
321	14510	7255	6930
221	15174	7587	7246
320	15460	7730	7382
210	16220	8110	7746
311	16800	8400	8023
100	18600	9300	9100

Для экспериментального определения поверхностной энергии алмаза можно использовать теорию хрупкого разрушения, поскольку алмаз является идеальным хрупким кристаллом, пластическая деформация алмаза отсутствует вплоть до температур 1500 °С [8]. Гриффитс [1] показал, что критическое разрушающее напряжение зависит от свободной поверхностной энергии твердого тела и размера зародышевой трещины если разрушению подвергается хрупкое тело:

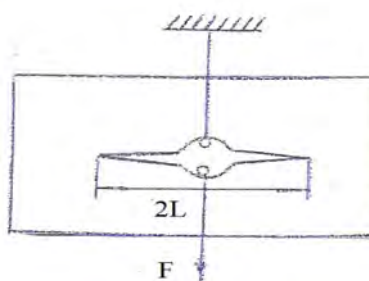


Рис. 2. Схема разрушения образца с трещиной по Гриффитсу

$$F = (2E\sigma_{т-г}/\pi l)^{0,5}, \quad (3)$$

где $\sigma_{т-г}$ – поверхностная энергия, мДж/м²; E – модуль упругости, ГПа; l – полудлина зародышевой трещины, м.

Если при длине трещины $2L$ приложенное напряжение достигает F , то дальнейшее увеличение длины трещины, даже сколь угодно малое, приводит к разрушению. Трещина распространяется спонтанно и напряжение является разрушающим (рис. 2).

Схема Гриффитса основана на балансе поверхностной и упругой энергии трещины в процессе ее распространения. Метод трещин даст хорошие результаты при определении поверхностной энергии хрупких кристаллов.

Для измерения удельной свободной поверхностной энергии алмаза отобрали образцы алмазов типа 1, что подтверждается данными спектральных исследований. Они имели вид алмазных пластин треугольной формы со сторонами длиной 3–5 мм, толщиной 200–300 мкм. Образцы просматривали с помощью поляризованного микроскопа для определения напряжений. В центре каждой алмазной пластины пробивали канал диаметром 400–700 мкм, перпендикулярный к плоскости (111). Канал получали двумя способами: лазерным и ультразвуковым сверлением с последующей полировкой. Лазерное сверление выполняли на установке «Квант», ультразвуковое – на установке «НИАС». Режимы получения отверстия на установке «Квант» были следующие: мощность импульса – 0,5 Вт, частота импульсов – 1 с⁻¹. Начальные трещины выявляли с помощью поляризационного микроскопа при 48-кратном увеличении. Толщину пластин измеряли микрометром, а также при увеличении с помощью микроскопа. Диаметр канала измеряли с помощью микроскопа МБС-1 при 87,5-кратном увеличении. Для нагружения применяли проволоку из закаленной стали 40ХС диаметром 160 мкм с временным сопротивлением разрыву 120 Н/м².

Алмазную пластину нагружали по схемам, показанным на рис. 2 и 3. Нагружение производили плавно. После разрыва образцов определяли предельную разрушающую нагрузку, фотографировали, затем исследовали в поляризованном свете для определения

напряжений и трещин. Затем образцы травили в расплаве KNO_3 в течение 15–30 мин при температуре 550 °С для определения дефектных участков на поверхности кристаллов. Плоскость раскола определяли рентгенографически на установке УРС-50м.

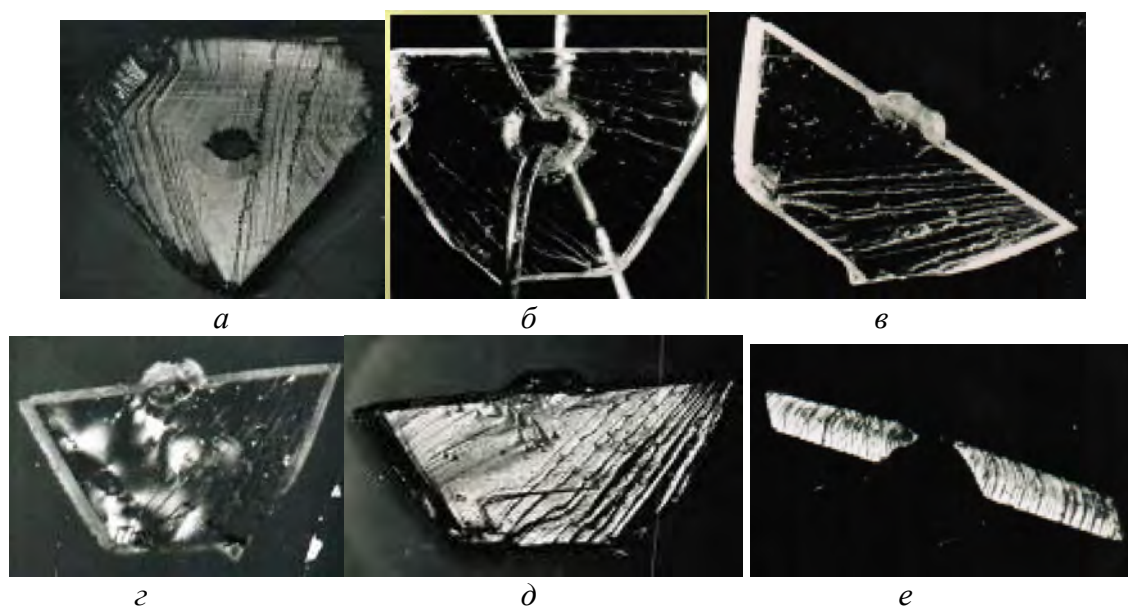


Рис. 3. Общий вид пластины природного алмаза, подготовленной для эксперимента: а – после лазерной обработки и химического травления для формирования устья трещины; б – с элементами для передачи нагрузки для раскрытия трещины; в – нижняя часть пластины после раскола; г – напряжения в расколотой пластине; д – ямки травления на поверхности расколотой пластины после химической обработки; е – поверхность раскола

Результаты экспериментов показали, что плоскость кливажа расположена под углом к основанию пластины, поэтому высота образованной плоскости кливажа несколько отличается от толщины пластины ($h^l = 1,03h$).

Результаты экспериментального измерения поверхностной энергии алмаза по методу Гриффитса представлены в табл. 4.

Таблица 4. Определение поверхностной энергии алмаза методом раскрытия трещин

№ п/п	Разрушающая нагрузка P , Н	Длина образца $2L$, м ⁻³	Толщина образца h , м ⁻³	Длина трещины $2L_0$, м ⁻³	Поверхностная энергия U , мД	Свободная поверхностная энергия, мД
1	23,52	3	0,32	0,72	5088	4859
2	21,6	3	0,3	0,87	5628	5375
3	34,9	3,3	0,40	0,94	5606	5350
4	34,79	3,65	0,42	0,83	5567	5316
5	23,52	3	0,30	0,79	5359	5118
6	27,83	2	0,35	0,79	5451	5205
7	31,36	3,5	0,39	0,93	4913	4692
8	27,33	3,3	0,38	0,78	4538	4338
9	30,97	3,7	0,43	0,72	4962	4738
					5235	4999±355

Как показали результаты экспериментов, 10 образцов алмаза оказались практически не напряженными, напряжение не появилось и после изготовления каналов. Таким образом, можно полагать, что полученные в опытах значения критического разрушающего напряжения относятся к совершенному кристаллу. В этом случае значение $\sigma_{т-г}$, вычисленное по формуле (3) было наибольшим. Удельную свободную поверхностную энергию рассчитывали по формуле Гиббса – Гельмгольца. По данным Харкинса [6], для алмаза $T \times \partial F^s / \partial T = 4,5\%$ от поверхностной энергии.

Выводы

Результаты измерения предельной разрушающей нагрузки и определения удельной поверхностной энергии по формуле (3) показывают, что для плоскости алмаза (111) это значение составляет 4999 ± 355 мДж/м². Полученные данные $\sigma_{т-г}$ алмаза по-видимому завышены, т. к. не учитывали шероховатости плоскости кливажа. Однако вызванная этим ошибка не превышает 10%. Полученные данные согласуются с теоретическими оценками поверхностной энергии алмаза, выполненными Харкинсом и Ормонтом на основании термодинамических данных.

Розглянуто методи експериментального визначення поверхневої енергії твердих тіл Гілмана і Обреїмова. Наведено та проаналізовано результати експериментів з визначення поверхневої енергії графіту та природних алмазів. Надано теоретичні розрахунки поверхневої енергії алмазу, виконані Харкінсоном та Ормонтом за термодинамічними та кристалографічними характеристиками алмазу. Проаналізовано теорію руйнування крихких тіл Гріффітса. Розроблено методіку експериментального визначення поверхневої енергії алмазу на підставі теорії Гріффітса.

Ключові слова: алмаз, графіт, поверхнева енергія, кристалографічні площини.

SURFACE ENERGY OF DIAMOND AND GRAPHITE

The paper considers methods for experimental determination of surface energy of solids Gilman and Obreimova. Presented and analysed the results of experiments on the determination of surface energy of graphite. Theoretical calculations of surface energy of diamond, made Harkins, as well as Ormont based on thermodynamic and Crystallographic characteristics of the diamond. Considered the theory of fracture of brittle solids Griffiths. Methodology of experimental determination of surface energy of diamond based on the theory of Griffiths and presents the results of experiments on the determination of surface energy of natural diamonds.

Key words: diamond, graphite, surface energy, Crystallographic plane.

Литература

1. Griffith A. A. The Phenomena of Rupture and Flow in Solids // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. – 1921. – 221 – P. 163–198.
2. Обреимов И. В., Терехов Е. С. О прочности слюды на разрыв по плоскости спайности, Исследование по экспериментальной и теоретической физике (памяти О. Ландсберга). М.: Изд. АН СССР, 1959. – С. 159–169.
3. Gilman J. Direct Measurements of Surface Energies of Crystals // J. Appl. Phys. – 1960. – 31. – N 12. – P. 2208–2218.
4. Костиков В. И., Варенков А. Н. Сверхвысокотемпературные композиционные материалы. – М.: Интермет инжиниринг, 2003. – 560 с.
5. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников: учеб. пособие для студентов технич. вузов, 3-е изд., испр. и доп. – М.: Высшая школа, 1982. – 528 с.
6. Harkins W. D. Energy Relations of surface of Solids // J. Chem. Phys. – 10. – 1942. – P. 268–272.

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-слоистого 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