

**Delong Xie^{1,2,3,*}, Feng Lin^{1,2,3}, Xiaoyi Pan^{1,2,3}, Leyin Xiao^{1,2,3},
Chao Chen^{1,2,3}**

¹Guangxi Key Laboratory of Superhard Materials, Guilin, P.R. China

²Chinese National Engineering Research Center for Special Mineral Materials, Guilin, P.R. China

³China Nonferrous Metal (Guilin) Geology and Mining Co, Ltd, Guilin, P.R. China

*xiedelonghn@foxmail.com

Вплив границі розділу між алмазним зерном і попередньо легованими порошками Fe–Co–Cu та їх термодинамічна поведінка

Досліджено неконтрольований розподіл елементів металу Fe, Co і Cu на поверхні алмазу та вільну енергію Гіббса, що змінюють поведінку перетворення в процесі вакуумного спікання з гарячим пресуванням. Продукти реакції на поверхні алмазу після спікання з попередньо легованими порошками Fe–Co–Cu досліджували за допомогою рентгенівської дифракції, спектрів комбінаційного розсіювання та інфрачервоного випромінювання. Розподіл кожного елемента попередньо легованих порошків Fe–Co–Cu на поверхні алмазу проаналізовано за допомогою енергодисперсійної рентгенівської спектроскопії, за допомогою термодинамічних теорій розраховано зміну вільної енергії Гіббса при перетворенні. Показано, що після спікання з попередньо легованими порошками Fe–Co–Cu на поверхнях алмазу відбувається графітизація та та вміст кобальту збільшується в місці контакту. В умовах вакуумного спікання з гарячим пресуванням розрахована зміна вільної енергії Гіббса є негативною, це вказує на те, що графітизація є спонтанним процесом.

Ключові слова: попередньо легований порошок, вплив границі розділу, графітизація, термодинамічна поведінка.

ВСТУП

Алмазні інструменти широко використовуються в геологічному бурінні, обробці каменю, різанні напівпровідникових матеріалів та шліфуванні кераміки [1–3]. Зазвичай алмазні інструменти є комбінацією композиційних матеріалів, які складаються з алмазних зерен та деяких певних типів зв'язок, включаючи смолу, метал та склоподібні зв'язки [4]. Порівняно зі смолистими та склоподібними зв'язками, металеві зв'язки мають значні переваги, такі як більша міцність на вигин, краща міцність утримання алмазів та більш легка операція переробки [5, 6]. У даний час металеві зв'язки стають центром уваги для дослідників завдяки їх унікальним властивостям. Однак добре відомо, що алмаз і метал мають відповідно ковалентний і металевий зв'язки. Отже, деякі характеристики алмазу і металу, такі як кристалічна структура, модуль пружності, механічні властивості та ін., є різними. Отже, вплив границі розділу між алмазними зернами та металевою матрицею порошку та включає деякі недоліки, такі як погана когезійність, алмазні частин-

ки, що випали із зв'язки та ін. Для підтримки міцності, що утримує алмаз, слід враховувати границю розділу між алмазом і зв'язкою.

В даний час використовуються три популярних методи підвищення міцності зчеплення металевої зв'язки з алмазом [7, 8]. Перший спосіб – це металізація алмазної поверхні, а саме металеві елементи наносять на поверхню алмазу для поліпшення міцності зчеплення. У [9] готували алмазні частинки різного розміру з покриттям Ni-P методом безелектронного покриття. Було виявлено, що можна отримати алмазне композитне покриття Ni-P товщиною 30 мкм. Крім того, абразивна зносостійкість алмазних покриттів Ni-P збільшується зі збільшенням розміру частинок алмазу. У [10] досліджували мікроструктуру та теплові властивості алмазних композитів з покриттям Al/W, виготовлених методом порошкової металургії. Результати показують, що вольфрамове покриття покращує міжфазний зв'язок між алмазом і матрицею, крім того, ефективніше пригнічується теплове розширення матриці Al. Другий спосіб – використання карбідотворюючих елементів. Додаючи до металевих зв'язок міцний карбідотворюючий компонент, такий як Cr, Ti, V та ін., карбідна плівка створюється на границі розділу між алмазними частинками та зв'язками, завдяки чому посилюється інфільтрація на алмазній поверхні й досягається міцне з'єднання між алмазом і зв'язками. У [11] вивчали алмазні зерна з покриттям Ti і виявили, що покриття Ti на алмазних зернах складалося з фаз TiC і Ti, тим часом покриття Ti мали посилюючий вплив на алмазні зерна. У нещодавно опублікованій роботі [12] хімічне міднення на алмазних частинках, попередньо покритих 1 % Cr, проводили для оцінки впливу різних експериментальних параметрів на якість покриття. Найкращими параметрами, при яких було досягнуто рівномірну та максимальну товщину покриття, є травлення 20 % NaOH протягом 30 хв, сенсibiliзація та активація SnCl₂ і PdCl₂ протягом 5 і 20 хв відповідно. За допомогою методу постійного магнетронного розпилення в [13] проаналізовано дифузію границі розділу і реакцію між шаром Cr та частинкою алмазу. Визначено, що шар Cr товщиною 150 нм успішно нанесено на поверхню алмазних частинок. Аналіз AES показав, що шар Cr вступив в реакцію з частинками алмазу, утворюючи на границі розділу частинки карбиду Cr₂C₃ під час осадження. Третій спосіб – використання попередньо легованих порошків. Основною перевагою попередньо легованих порошків є однорідність компонентів, тому сегрегація практично виключається. Крім того, легування сприяє кращій текучості у процесі спікання [14, 15], тому міжфазне з'єднання може бути значно покращено. У [16] підготували леговані порошки на основі міді, заліза і кобальту для алмазних інструментів за допомогою різних процесів розпилення води при надвисокому тиску, а потім порівняли механічні властивості порошків. Результати показують, що попередньо леговані порошки дійсно здатні збільшити силу утримання алмазу у зв'язці.

До сих пір в якості сполучною металевої матриці попередньо леговані порошки були основними матеріалами, що використовувалися на виробництві алмазних інструментів [17]. Однак про взаємодію між частинками алмазу і попередньо легованими порошками, особливо про розподіл елементів металу на поверхні алмазу, повідомлялося мало. Більше того, наскільки відомо авторам, досі немає повідомлень про термодинамічний аналіз зміни алмазної поверхні у процесі вакуумного нагрівання-пресування спіканням, що є популярним методом виготовлення алмазних інструментів. У цій роботі досліджено розподіл елементів на поверхні розділу, проаналізовано перетворення поверхні алмазу після спікання з попередньо легованими порошками Fe-Co-Cu, а також розраховано і проаналізовано термодинамічну поведінку перетворення.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ

Попередньо легovanі порошки Fe–Co–Cu було виготовлено методом співосадження [18]. Співвідношення кожного елемента становило 65 % Fe–15 % Co–20 % Cu (за масою). Потім порошки Fe–Co–Cu змішували з алмазними частинками з об'ємним співвідношенням 7:3 і спікали у вакуумній печі для гарячого пресування при 0,1 МПа і температуру при 850 °С. Розмір алмазу становив 40/45 меш, а розміри зразків для спікання – 30×12×6 мм.

Спечену матрицю руйнували і сканували контакти частинок алмазу та попередньо легovanих порошоків за допомогою приладу GENESIS 60S Energy Spectrum (EDS) для аналізу розподілу елементів. Частину спеченої матриці поміщали в царську горілку, щоб розчинити попередньо легovanі порошки. Після розчинення залишкові частинки алмазу неодноразово промивали дистильованою водою для отримання зразків чистого алмазу. Продукти реакції на поверхні алмазу досліджували за допомогою рентгенівського дифрактометра D/max-Ra10 (XRD), інфрачервоного спектрометра SPECTRUM і раманівського спектрометра LABRAM-010.

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз лінійного сканування

На рис. 1 показано зображення рядкового сканування контакту між частинками алмазу і попередньо легovanими порошками в спеченій матриці. Довжина лінії сканування становить 100 мкм, одна половина зразка є алмазом, інша половина – попередньо легovanі порошки. Напрямок сканування – від алмазу до попередньо легovanих порошоків. Червона, рожева, синя і блакитна лінії відображають розподіл елементів вуглецю, міді, кобальту і заліза відповідно. Результати показують, що масове співвідношення заліза, кобальту і міді становить 4,1:1,6:1,0 на поверхні розділу (діапазон 50–60 мкм на рис. 1).

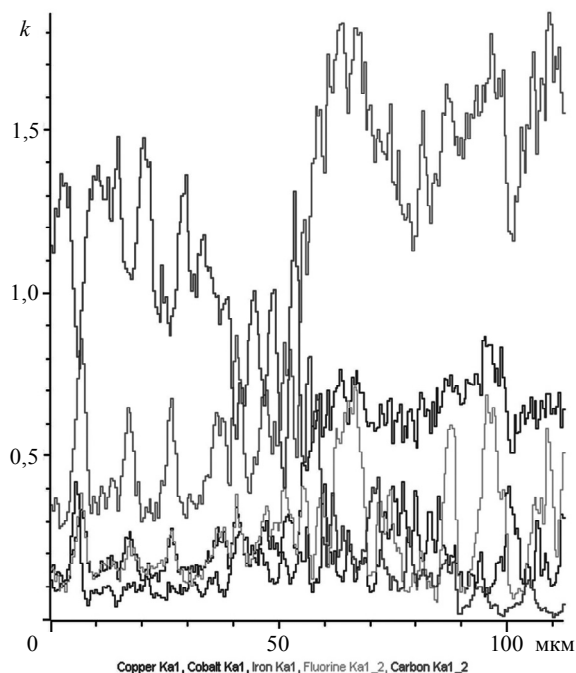


Рис. 1. Аналіз лінійного сканування границі між алмазом і матрицею.

Результат не відповідає номінальному складу попередньо легованих порошків, в яких масове співвідношення заліза, кобальту і міді становить 4,3:1,3:1,0. Очевидно, що на границі розділу збільшилася кількість кобальту, що відбулося через постійну елемента, яка для заліза становить 0,365 нм, кобальту – 0,354 нм і міді – 0,361 нм. На відміну від заліза і міді, постійна кобальту ближче до алмазу, яка становить 0,356 нм. Крім того, атомна відстань площини (111) кобальту і алмазу становить 0,252 і 0,251 нм відповідно. Таким чином, напівкогерентний інтерфейс або навіть когерентний інтерфейс може бути сформований на границі розділу між площинами (111) алмазу і кобальту (рис. 2). Тоді міжфазну напругу можна, очевидно, зменшити [19], завдяки чому кобальт може легше прилипати до поверхні алмазу. Отже, на границі розділу збільшується вміст кобальту.

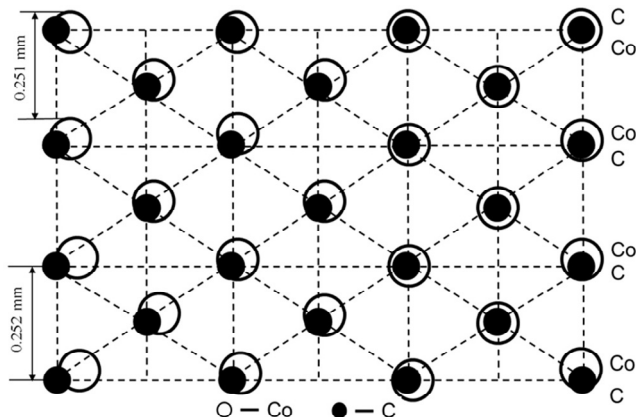


Рис. 2. Атоми алмазу і кобальту в площині (1 1 1).

XRD-аналіз

На рис. 3 показано порівняння спектрів XRD вихідного і обробленого алмазу (після спікання з попередньо легованими порошками Fe–Co–Cu та травленням). Для обох зразків з’являються дифракційні піки при $2\theta = 44,2^\circ$, які пов’язані з (1 1 1) площиною алмазу [20]. Однак для обробленого алмазу присутній дифракційний пік при $2\theta = 26,6^\circ$, що відповідає площині (0 0 2) графіту [21]. З XRD-спектру видно, що графітизація відбулася на поверхні алмазу після спікання з попередньо легованими порошками Fe–Co–Cu.

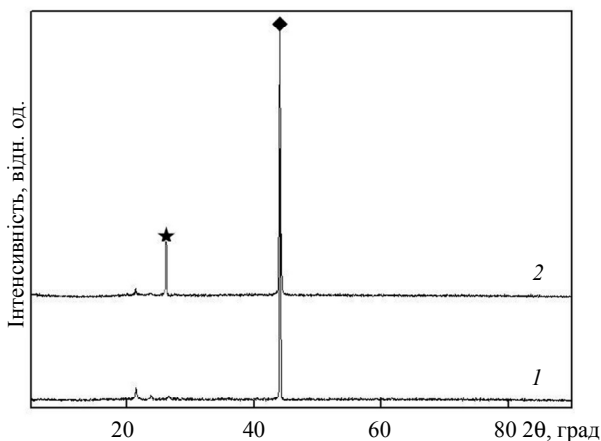


Рис. 3. Рентгенограми алмазів: 1 – вихідний алмаз; 2 – оброблений алмаз; лінії алмазу (◆) і графіту (★).

Аналіз раманівського спектру

Раманівські спектри алмазу до та після обробки показано на рис. 4. До обробки попередньо легованими порошками Fe–Co–Cu спектри кристалітів алмазу мали різкий пік при 1332 см^{-1} , який ідентифікується як пік sp^3 -гібридизованого вуглецю алмазу [22]. Як і очікувалось, спектр обробленого алмазу має пік, пов'язаний з вуглецем графіту (G -смуга при 1580 см^{-1}) та пік, пов'язаний з подвійним резонансним переходом фононів у зворотному русі атомів вуглецю при 2700 см^{-1} [23]. Отже, після спікання з попередньо легованими порошками Fe–Co–Cu відбувається графітизація.

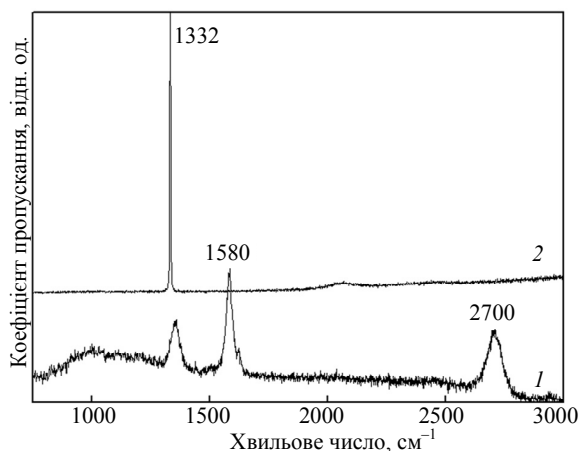


Рис. 4. Раманівські спектри алмазів: 1 – оброблений алмаз; 2 – вихідний алмаз.

FTIR спектральний аналіз

Спектри інфрачервоної спектроскопії на основі перетворення Фур'є (FTIR) вихідного та обробленого алмазу мають характерні піки, але для обох зразків алмазів вони слабкі (рис. 5). Причиною є те, що атоми вуглецю в структурі алмазу утворюють міцні ковалентні зв'язки, тому його показники стабільні. Молекулярні або атомні коливання не можуть легко виникнути при опроміненні інфрачервоним промінням. Смуга при 3470 см^{-1} пов'язана зі згинальними та розтягуючими коливаннями у молекулах H_2O [24], смуга, при 2358 см^{-1} відповідає типовому C–C поглинанню коливання алмазу [25], смуга при 1625 см^{-1} – коливанням при розтягуванні C–N, які обумовлені азотним елементом, введеним в процесі синтезу штучного алмазу. Однак після обробки алмазу смуга спостерігається при 1090 см^{-1} . Це відповідає коливанню розтягування C–O оксиду графіту [26]. Допускалося, що після спікання з попередньо легованими порошками Fe–Co–Cu на поверхні алмазу відбулася не тільки графітизація, але й частини графіту окислилися.

Розрахунок вільної енергії Гіббса

На основі класичних термодинамічних теорій одна реакція може проходити спонтанно, коли зміна вільної енергії Гіббса реакційної системи менше нуля ($\Delta G < 0$) [27]. Відповідно до функції термодинамічного стану, термодинамічне співвідношення при постійній температурі спікання $850\text{ }^\circ\text{C}$ може бути виражене наступним чином [28]:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial P}\right)_T = \Delta V. \quad (1)$$

Здійснивши інтегрування виразу (1), одержимо

$$\Delta G = \Delta G_T^P + \int_0^P \Delta V dP, \quad (2)$$

де ΔG_T^P – зміна вільної енергії Гіббса, що відповідає температурі T при постійному тиску, а ΔV – зміна об'єму до і після реакції.

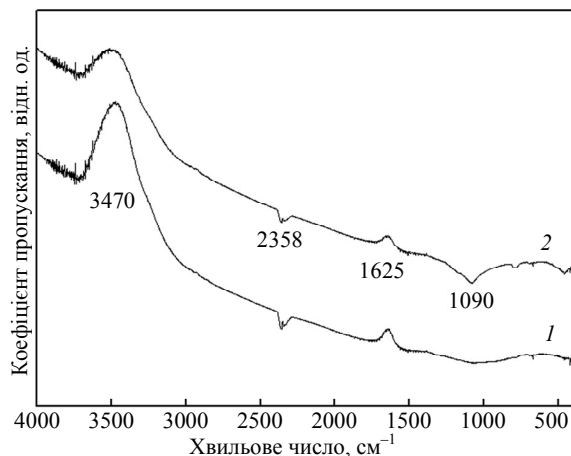


Рис. 5. Інфрачервоні спектри алмазів: 1 – вихідний алмаз; 2 – оброблений алмаз.

Оскільки спікання проводили у вакуумній печі, то зміна тиску в реакційній системі дорівнює нулю, тому елемент $\int_0^P \Delta V dP$ можна було видалити. Тоді ΔG_T^P у виразі (2) можна описати наступним чином:

$$\Delta G_T^P = \Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T. \quad (3)$$

На основі формул термодинаміки

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dT; \quad (4)$$

$$\Delta S_T = \Delta S_{298} + \int_{298}^T \Delta C_p d \ln T, \quad (5)$$

де ΔH_{298} – стандартна молярна ентальпія; ΔS_{298} – молярна теплота; ΔC_p – теплоємність при постійному тиску.

Після врахування (4) та (5) у виразі (3) одержимо

$$\Delta G_T = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} + \left(\int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \Delta C_p d \ln T \right). \quad (6)$$

Припустимо, що $A = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$, $B = \left(\int_{298}^T \Delta C_p dT - T \int_{298}^T \Delta C_p d \ln T \right)$, тоді

$$\Delta G_T = A + B. \quad (7)$$

Вираз $A = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298}$ можна представити наступним чином:

$$A = H_{298}(g) - H_{298}(d) - T(\Delta S_{298}(g) - (\Delta S_{298}(d))), \quad (8)$$

де $H_{298}(g)$, $H_{298}(d)$, $\Delta S_{298}(g)$, $\Delta S_{298}(d)$ – відповідно стандартні молярні ентальпія та ентропія графіту та алмазу при стандартному стані 298 К.

Відповідно до посібника з термодинаміки [29]

$$H_{298}(g) = 0;$$

$$H_{298}(d) = 1883 \text{ Дж/моль};$$

$$\Delta S_{298}(g) = 5,732 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)};$$

$$\Delta S_{298}(d) = 2,343 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}.$$

Після врахування цих термодинамічних даних у виразі (8) одержимо

$$A = \Delta H_{298} - T\Delta S_{298} = -1883 - 3,389 \text{ Дж/моль}. \quad (9)$$

Що стосується елемента B у виразі (7), то можна записати

$$B = \int_{298}^T (C_p(g) - C_p(d))dT - T \int_{298}^T (C_p(g) - C_p(d))dT. \quad (10)$$

Молярна теплоємність графіту при постійному тиску і температурі 850 °С дорівнює [30]

$$C_p(g) = 0,084 + 38,911 \cdot 10^{-3}T - 1,464 \cdot 10^5 T^{-2} - 17,364 \cdot 10^{-6}T^2, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}. \quad (11)$$

Молярна теплоємність алмазу при постійному тиску і температурі 850 °С становить

$$C_p(d) = 9,121 + 13,221 \cdot 10^{-3}T - 6,192 \cdot 10^5 T^{-2}, \text{ Дж/(моль}\cdot\text{К)}. \quad (12)$$

Вираз елемента B має вид

$$B = 3292,052 - 56,299T - 0,013T^2 + 2,893 \cdot 10^{-6}T^3 - 2,364 \cdot 10^5 T^{-1} + 9,037T \ln T, \text{ Дж/моль}. \quad (13)$$

Потім підставляємо відповідні дані у вираз (6) і обчислюємо, в результаті чого зміна вільної енергії Гіббса при графітизації становить

$$\Delta G \approx -6800 \text{ Дж/моль}.$$

Тобто, за таких умов спікання графітизація могла би відбуватися спонтанно.

ВИСНОВКИ

Досліджено розподіл елементів на границі розділу між алмазним зерном та попередньо легованими порошками Fe–Co–Cu, продукти реакції після спікання та їх термодинамічну поведінку. Експериментальні результати показали, що в місці контакту збільшується кількість кобальту і графітизація відбувається на поверхні алмазу в процесі спікання з вакуумним нагріванням і пресуванням.

За термодинамічними даними розраховано зміну вільної енергії Гіббса і показано, що вона є негативною, тому графітизація повинна бути спонтанним процесом.

Результати дослідження можуть бути використані для аналізу міжфазної адгезії між алмазними і металевими зв'язуючими матеріалами. Представлені склад металевої зв'язки і технологія спікання сприятимуть продуктивності роботи алмазних інструментів на металевій зв'язці.

ФІНАНСУВАННЯ

Робота підтримана Молодіжним фондом природничих наук провінції Гуансі в Китаї (2017GXNSFBA198147).

Delong Xie^{1,2,3}, Feng Lin^{1,2,3}, Xiaoyi Pan^{1,2,3}, Leyin Xiao^{1,2,3},
Chao Chen^{1,2,3}

¹Guangxi Key Laboratory of Superhard Materials, Guilin, P.R. China

²Chinese National Engineering Research Center for Special Mineral
Materials, Guilin, P.R. China

³China Nonferrous Metal (Guilin) Geology and Mining Co, Ltd,
Guilin, P.R. China

Interface effect and thermodynamic behavior between diamond
grit and Fe–Co–Cu pre-alloyed powders

This paper demonstrates a novel horizon that the Fe, Co and Cu metal elemental distribution on the diamond surface and the Gibbs free energy change of the transformation behavior in the vacuum heating-press sintering process. The reaction products on the diamond surface after sintering with Fe–Co–Cu pre-alloyed powders were examined by X-ray diffraction (XRD), Raman spectra and infrared spectrum, respectively. The distribution of every element of Fe–Co–Cu pre-alloyed powders on diamond surface were analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS). By thermodynamic theories the Gibbs free energy change of the transformation behavior was calculated. Results show that after sintering with Fe–Co–Cu pre-alloyed powders graphitization happens on the diamond surface and the cobalt element has enriched on the contact position. Under the vacuum heating-press sintering condition, the calculated Gibbs free energy change is negative, which demonstrates that the graphitization is a spontaneous process.

Keywords: pre-alloyed powder, interface effect, graphitization, thermodynamic behavior.

1. Tian C.C., Li X.K., Zhang S.B., Guo G., Wang L., Rong Y. Study on design and performance of metal-bonded diamond grinding wheels fabricated by selective laser melting (SLM). *Mater. Des.* 2018. Vol. 156. P. 52–61.
2. Franca L.F.P., Mostofi M., Richard T. Interface laws for impregnated diamond tools for a given state of wear. *Int. J. Rock. Mech. Min.* 2015. Vol. 73. P. 184–193.
3. Sidorenko D., Mishnaevsky L., Jr., Levashov E., Loginov P., Petrzik M. Carbon nanotube reinforced metal binder for diamond cutting tools. *Mater. Des.* 2015. Vol. 83. P. 536–544.
4. Li Q., Li Z.H., Tan H.Y., Zhu Y. Comparison of Cu and Zn on properties of vitrified diamond composites. *Diam. Relat. Mater.* 2016. Vol. 66. P. 217–222.
5. Chen F.X., Zheng H.J., Zhao Z.W., Chen Q., Mao S. Effect of $V_8C_7-Cr_3C_2$ nanocomposite on microstructure and properties of vitrified bond cBN grinding tools prepared by microwave heating method. *Mater. Lett.* 2018. Vol. 219. P. 41–44.
6. Rommel D., Scherm F., Kuttner C., Glatzel U. Laser cladding of diamond tools: Interfacial reactions of diamond and molten metal. *Surf. Coat. Tech.* 2016. Vol. 291. P. 62–69.
7. Barbosa A.D.P., Bobrovitchii G.S. Skury ALD, da Silva Guimarães R., Filgueira M. Structure, microstructure and mechanical properties of PM Fe–Cu–Co alloys. *Mater. Des.* 2010. Vol. 31. P. 522–526.
8. Gu Q.C., Peng J.H., Xu L., Srinivasakannan C., Zhang L., Xia Y., Wu Q., Xia H. Preparation of Ti-coated diamond particles particles by microwave heating. *Appl. Surf. Sci.* 2016. Vol. 390. P. 909–916.
9. Wang J., Zhang F.L., Zhang T., Liu W.G., Li W.X., Zhou Y.M. Preparation of Ni–P-diamond coatings with dry friction characteristics and abrasive wear resistance. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2018. Vol. 70. P. 32–38.
10. Zhang C., Cai Z.Y., Wang R.C., Peng C., Qiu K., Wang N. Microstructure and thermal properties of Al/W coated diamond composites prepared by powder metallurgy. *Mater. Des.* 2016. Vol. 95. P. 39–47.

11. Chang R., Zang J.B., Wang Y.H., Yu Y., Lu J., Xu X. Study of Ti-coated diamond grits prepared by spark plasma coating. *Diam. Relat. Mater.* 2017. Vol. 77. P. 72–78.
12. Niazi A.R., Li Sk., Wang Y.C., Liu J., Hu Z., Usman Z. Parameters optimization of electroless deposition of Cu on Cr-coated diamond. *Trans. Nonferr. Metal. Soc.* 2014. Vol. 24, no. 1. P. 136–145.
13. Zhu Y., Wang L., Yao W., Cao L. The interface diffusion and reaction between Cr layer and diamond particle during metallization. *Appl. Surf. Sci.* 2001. Vol. 171, nos. 1–2. P. 143–150.
14. Fan J.L., Qu X.H., Huang B.Y., Li Y. Activated sintering process of a tungsten heavy alloy. *Rare Metal. Mat. Eng.* 1999. Vol. 28. P. 316.
15. Han P., Xiao F.R., Zou W.J., Liao B. Influence of hot pressing temperature on the microstructure and mechanical properties of 75%Cu–25%Sn alloy. *Mater. Des.* 2014. Vol. 53. P. 38–42.
16. Chu Z.Q., Guo X.Y., Liu D.H., Tan Y., Li D., Tian Q. Application of pre-alloyed powders for diamond tools by ultrahigh pressure water atomization. *Trans. Nonferr. Metal. Soc.* 2016. Vol. 26, (10). 2665–2671.
17. Tan S.C., Fang X.H., Yang K.H., Duan L. A new composite impregnated diamond bit for extra-hard, compact, and nonabrasive rock formation. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2014. Vol. 43. P. 186–192.
18. Xie D.L., Wan L., Song D.D., Wang S., Lin F., Ran X., Xu J. Pressureless sintering curve and sintering activation energy of Fe–Co–Cu pre-alloyed powders. *Mater. Des.* 2015. Vol. 87. P. 482–487.
19. Loginov P., Mishnaevsky L., Jr., Levashov E., Petrzhhik M. Diamond and cBN hybrid and nanomodified cutting tools with enhanced performance: Development, testing and modelling. *Mater. Des.* 2015. Vol. 88. P. 310–319.
20. Pang H., Wang X.Q., Zhang G.L., Chen H., Lv G., Yang S. Characterization of diamond-like carbon films by SEM, XRD and Raman spectroscopy. *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 256. P. 6403–6407.
21. Novoselov K.S., Geim A.K., Morozov S.V., Jiang D., Zhang Y., Dubonos S.V., Grigorieva I.V., Firsov A.A. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science.* 2004. Vol. 306, no. 5696. P. 666–669.
22. Ferrari A.C., Meyer J.C., Scardaci V., Casiraghi C., Lazzeri M., Mauri F., Piscanec S., Jiang D., Novoselov K.S., Roth S., Geim A.K. Raman spectrum of graphene and graphene layers. *Phys. Rev. Lett.* 2006. Vol. 97. P. 187401.
23. Graf D., Molitor F., Ensslin K., Stampfer C., Jungen A., Hierold C., Wirtz L. Spatially resolved Raman spectroscopy of single- and few-layer graphene. *Nano Lett.* 2007. Vol. 7, no. 2. P. 238–242.
24. Kohn S.C., Speich L., Smith C.B., Bulanova G.P. FTIR thermochronometry of natural diamonds: A closer look. *Lithos.* 2016. 265. 145–158.
25. Varga M., Izak T., Vretenar V., Kozak H., Holovsky J., Artemenko A., Hulman M., Skakalova V., Lee D.S., Kromka A. Diamond/carbon nanotube composites: Raman, FTIR and XPS spectroscopic studies. *Carbon.* 2017. Vol. 111. P. 54–61.
26. Liu S., Wang J.Q., Zeng J., Ou J., Li Z., Liu X., Yang S. Green electrochemical synthesis of Pt/graphene sheet nanocomposite film and its electrocatalytic property. *J. Powder Sources.* 2010. Vol. 195, no.15. P. 4628–4633.
27. Sung J. Graphite-diamond transition under high pressure: A kinetics approach. *J. Mater. Sci.* 2000. Vol. 35. P. 6041–6054.
28. Zhu Y.Z., Yin Z.M., Xiang Z.D., Zhe Z. Cold densification behavior of multiple alloy powder containing Fe–Cr and Fe–Mo hard particles. *Powder Metal.* 2008. Vol. 51, no. 2. P. 143–149.
29. Van Ekeren P.J., Van Genderen A.C.G., Van Den Berg G.J.K. Redetermination of the thermodynamic properties of the solid-solid transition of adamantane by adiabatic calorimetry to investigate the suitability as a reference material for low-temperature DSC-calibration. *Thermochim. Acta.* 2006. Vol. 446. P. 33–35.
30. Jo B., Banerjee D. Effect of solvent on specific heat capacity enhancement of binary molten salt-based-carbon nanotube nano materials for thermal energy storage. *Int. J. Therm. Sci.* 2015. Vol. 98. P. 219–227.

Надійшла до редакції 18.06.19

Після доопрацювання 18.06.19

Прийнята до опублікування 15.10.19