

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
Фізичний факультет  
Кафедра фізики металів

На правах рукопису

**Мікроіндентування компактованого термічно розширеного графіту**

**Галузь знань:** 10 Природничі науки

**Спеціальність:** 104 Фізика та астрономія

**Освітня програма:** Фізика наноструктур в металах та кераміках

**Кваліфікаційна робота бакалавра:**  
студента 4го курсу  
Галагана Павла Олександровича

**Науковий керівник:**  
к. ф.-м. н., ст. н. сп.  
Мельниченко Микола Миколайович

Робота заслухана на засіданні кафедри фізики металів  
та рекомендована до захисту на ЕК, протокол. №\_\_\_\_\_від\_\_\_\_\_2020 р.

Зав. кафедрою

проф. Макара В.А

Київ – 2020

## Витяг

з протоколу № \_\_\_\_\_  
засідання Екзаменаційної комісії

Визнати, що студент *Галаган Павло Олександрович* виконав та захистив кваліфікаційну роботу бакалавра з оцінкою \_\_\_\_\_.

Голова ЕК \_\_\_\_\_

## АНОТАЦІЯ

**Галаган П.О.** Мікроіндентування компактованого термічно розширеного графіту.

Кваліфікаційна робота бакалавра за напрямом підготовки 6.040203 Фізика, спеціалізація «Фізика наноструктур в металах та кераміках». – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, фізичний факультет, кафедра фізики металів. – Київ – 2020.

**Науковий керівник:** к. ф.-м. н., Мельниченко М.М., ст. н. сп. Науково-дослідного сектору "Механіки спряжених хвильових полів" Механіко-математичного факультету.

Використовуючи метод неперервного наноіндентування з різним навантаженням на індентор, було визначено мікротвердість компактованих зразків ТРГ різної дисперсності. Аналіз отриманих результатів показав, що збільшення середнього розміру поперечного перерізу частинок ТРГ від 50 до 180 мкм збільшує мікротвердість досліджуваних зразків.

**Ключові слова:** індентування, мікротвердість, термо-розширений графіт

## SUMMARY

**Galagan P.O.** Microindentation of compacted thermally expanded graphite.

Bachelor qualification work in the direction 6.040203 Physics, specialization «Physics of nanostructures in metals and ceramics». – Taras Shevchenko National University of Kyiv, Faculty of Physics, Department of Metal Physics. – Kyiv – 2020.

**Research supervisor:** candidate of physico-mathematical sciences, Melnichenko M.M., Faculty of Mechanics and Mathematics.

Using the method of continuous microindentation with different loading on the indenter, the microhardness of compacted thermo-expanded graphite (TEG) samples of different dispersion defined. The analysis of the obtained results showed that, with an increase in the average cross-sectional area of TEG particles from 50 to 180 microns, the microhardness of the samples under research also increases.

Key words: indentation, microhardness, thermo-expanded graphite

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	6
1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ .....	7
1.1 Структура, властивості та застосування термічно розширеного графіту .	7
2.1 Сучасні методи визначення мікромеханічних характеристик матеріалів .	8
2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	15
2.1 Досліджувані матеріали та способи їх одержання .....	15
2.2 Методи дослідження .....	15
2.3 Визначення мікротвердості приладом Мікрон-гамма-09 .....	17
2.4 Аналіз P-h діаграми і області інденування .....	20
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ .....	23
ВИСНОВКИ .....	28
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ .....	30

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

TRG	– Термічно розширений графіт
SEM	– скануюча електронна мікроскопія;
HV	– мікротвердість;
СІГ	– сполуки інтеркалювання графіту;

## ВСТУП

В сучасному матеріалознавстві всебічно матеріалі з нанорозмірною структурою. Зокрема досліджуються нановуглецеві матеріали. Одним з перспективних є термічно розширений графіт (ТРГ). Він зберігає фізико-хімічні властивості графіту, такі як тепло- і електропровідність, хімічну протидію, і при пресуванні проявляє гарну здатність до компактування завдяки розгалуженій наноструктурній морфології частинок [1]. Це дозволяє використовувати ТРГ для виготовлення високоефективних ущільнювачів, вузлів тертя, вогнезахисних покриттів, ізоляційних матеріалів тощо. Також ТРГ використовують у якості сировини для отримання інших нанорозмірних форм вуглецю, наповнювача нанокомпозиційних матеріалів, альтернативного прекурсора для отримання суперконденсаторів, адсорбенту органічних сполук та ін. [2,3].

Використання сучасних стандартних методів механічних випробувань (на стиснення, згин та розтяг) не завжди допомагає повністю охарактеризувати механічні властивості нових матеріалів. Це може бути пов'язано, як з малим розміром зразків, так і з їх невеликою пластичністю за кімнатної температури. Тому для визначення фізикомеханічних властивостей малопластичних та крихких матеріалів, як правило використовують різні методи індентування [4].

В цій роботі було проаналізовано вплив дисперсності та морфології частинок ТРГ на поверхневий розподіл мікротвердості компактованих зразків методом неперервного мікроіндентування.

**Мета роботи** – вивчення впливу дисперсності та морфології частинок ТРГ на поверхневий розподіл мікротвердості компактованих зразків.

**Об'єкт дослідження** є вплив дисперсності та морфології частинок ТРГ на механічні характеристики компактованих зразків.

**Предмет дослідження** є мікротвердість компактованих зразків ТРГ різної дисперсності.

# 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

## 1.1 Структура, властивості та застосування термічно розширеного графіту.

Терморозширений графіт (expanded graphite – спінений або случений) [1,5] – група матеріалів із графітоподібною структурою, які отримують при швидкому нагріванні (термоударі) при температурах 800–1100 °С сполук інтеркалювання графіту (СІГ) або їх гідролізованих форм. Розкладання та випаровування інтеркаланту приводить до сильного розширення уздовж осі перпендикулярної до графенових площин. Такий ефект спостерігається для СІГ з різними інтеркалантами – хлоридами металів, кислотами, галогенами тощо. Однак найсильніше він виражений для солей графіту з аніонами мінеральних кислот. Їх молекули легко утворюють газоподібні продукти та дозволяють одержувати порошок ТРГ з питомою поверхнею 50–100 м<sup>2</sup>/г.

Частинки ТРГ мають черв'якоподібну структуру з розвиненою поверхнею 35–70 м<sup>2</sup>/г, довжиною 1–5 мм, з середнім ефективним діаметром 0,3 мм (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Електронно мікроскопічні зображення вихідного ТРГ

Важливою властивістю, яку набуває природний графіт, при перетворенні на ТРГ – це здатність формувати суцільний матеріал без будь-якого в'язучого, шляхом прокатки або пресування. При цьому зберігаються всі притаманні природному графіту властивості: високі теплоємність, тепло- та електропровідності, низький коефіцієнт теплового розширення, термостійкість, хімічну та радіаційну стійкість, біологічну інертність, антифрикційність. Саме через такий комплекс характеристик суцільні матеріали з ТРГ (фольга, листи) використовуються в якості ущільнюючих елементів (сальникових кілець, прокладок) трубо- та продуктопроводів, трубопровідної арматури, насосів, ємностей високого тиску тощо, які працюють в умовах високих температур і тисків, агресивних середовищ в енергетиці, хімічній, нафтохімічній промисловості, комунальному господарстві тощо [1,5]. Використання ущільнень із ТРГ замість традиційних з азбесту та азбестовмісних матеріалів дозволяє збільшити середні строки міжремонтної експлуатації трубопровідної арматури в 2,5-8 разів, а відцентрових насосів в 5-13 разів. Звичайно, що при цьому суттєво зменшуються втрати енерго- та теплоносіїв, питної води тощо, вилучаються з використання канцерогенні азбестовмісні матеріали. Таким чином, ущільнення з ТРГ є невід'ємним елементом енергозберігаючих екологічно чистих технологій. Також ТРГ використовується як компонент акумуляторів нового покоління [11]. У разі додавання ТРГ до катодної активної маси лужних цинково-марганцевих акумуляторів, коефіцієнт використання активного матеріалу сягає до 40% проти 29% у разі застосування природного графіту.

## **2.1 Сучасні методи визначення мікромеханічних характеристик матеріалів**

Для подальшого розвитку матеріалознавства і покращення властивостей матеріалів надзвичайно важливими є методи визначення мікромеханічних характеристик матеріалів. Одним з яких є визначення твердості - простий і



доступний неруйнівний вид механічних випробувань. Значення твердості широко використовуються для якісного розгляду зв'язку між властивостями і структурою, а також для вивчення поведінки матеріалу в експлуатації. Крім того актуальним на сьогоднішній день є вивчення механічних властивостей наноповерхонь твердих тіл.

Мікротвердість визначають втискуванням алмазної пірамідки на приладі типу ПМТ-3. Мікротвердомір ПМТ-3 є приладом, призначеним для вимірювання мікротвердості металів, сплавів, скла, абразивів, кераміки і мінералів.

Також існує можливість проводити випробування на мікротвердість, вивчати особливості мікроедеформування матеріалів по кінетиці впровадження індентора, реєструвати мікроповзучість матеріалів та вимірювати параметри пружності.

Прилади по кінетиці впровадження індентора надають можливість за допомогою високоефективного автоматизованого методу визначити твердість і модуль пружності певних точок поверхневих шарів різних матеріалів. Прилади також можуть також бути використані для кількісної оцінки властивостей матеріалів (твердих і м'яких речовин), одношарових та багатошарових покриттів, полімерних плівок і багатофазних сплавів. Можна проводити дослідження властивостей таких матеріалів, як кераміка, метали і полімери.

При цьому проводиться мікроіндентування в широкому спектрі режимів, що включають просте індентування, мультицікл зі зростаючою або постійним навантаженням, проведення матриці вимірів, локальні точкові вимірювання.

Важливим відмінністю між даними приладами і традиційними мікротвердомірами є той факт, що вони дозволяють вимірювати не тільки твердість, але і модуль пружності без необхідності оптичного спостереження і вимірювання відбитка індентора. Існує можливість вимірювання та інших фізико-механічних властивостей матеріалів таких як тріщиностійкість

(в'язкість руйнування) крихких матеріалів, наприклад кераміки, тестування на втому і вигин, наприклад MEMS, руйнування частинок і вивчення короткочасної повзучості.

Індентування проводиться в діапазоні навантажень від 10 мН до 10 Н з дозволом 0.3 мН. Цей діапазон сил покриває велику частину необхідних навантажень індентування. Індентування можна проводити при навантаженнях до 10 Н за методом інструментального індентування з фіксацією глибини проникнення індентора) або до 30 Н максимальному навантаженні при оптичному вимірі твердості.

Серед закордонних промислових приладів наноіндентування можна назвати такі:

**MTS - Nano Indenter G200 (США).** За минулий період компанією MTS NANO Instruments створено сімейство універсальних дослідницьких і спеціалізованих приладів. Наноіндентори MTS (рис.1.2) дозволяють визначати твердість і модуль Юнга як функцію глибини проникнення в матеріал, а також в'язкопружні властивості матеріалу. Прилади MTS також дозволяють досліджувати розвиток тріщин при індентуванні і проводити скретч-тест з визначенням коефіцієнта тертя поверхні і зусилля руйнування при незалежному вимірі латеральних сил [12].

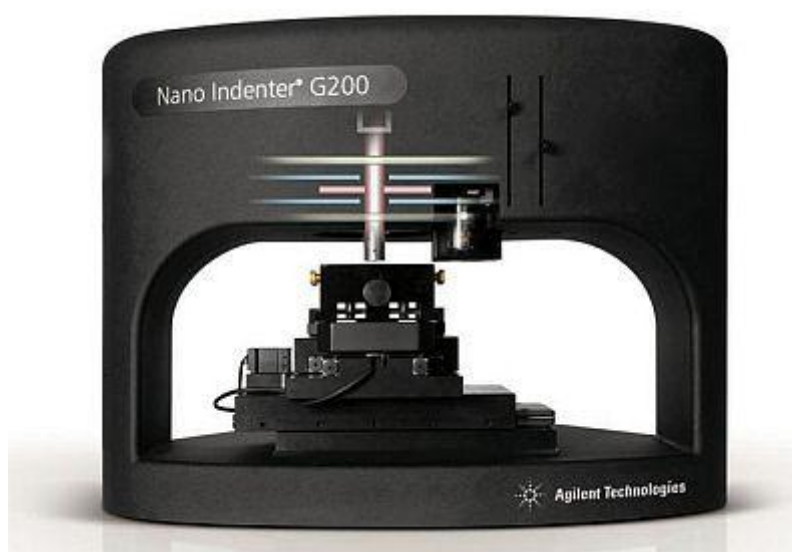


Рис. 1.2. Nano Indenter G200

### **Ultra Micro Indentation of Materials UMIS – 2000 (Австралія).**

Використовується для вимірювання та аналізу механічних властивостей металів, кераміки, полімерів, тонких плівок, порошків, матеріалів з модифікованою поверхнею (рис. 1.3). Допомагає визначити реакцію на перенапруження, в'язкість при руйнуванні, властивості повзучості нанокompозитів [11].



Рис. 1.3. Ultra Micro Indentation System, UMIS – 2000

**Fischerscope H100C (Німеччина).** Комп'ютеризована вимірювальна система, призначена для вимірювання мікротвердості і визначення характеристичних параметрів матеріалів відповідно до вимог стандарту ISO14577 (рис.1.4). Перевага вимірювання твердості по Мартенсу в порівнянні з загальноприйнятим методом вимірювання твердості по Віккерсу полягає у відсутності впливу такого суб'єктивного фактора, як візуальне вимірювання діагоналей відбитка вдавнення. У той же час FISCHERSCOPE H100C підходить також для вимірювання твердості з використанням індентора Берковича і різних сферичних інденторів. Пряме вимірювання

відбитка втискування на відеоекрані дозволяє здійснювати найпростіший вимір твердості по Віккерсу [14].



Рис. 1.4. Fischerscope H100C

**ENT-1100 Elionix (Японія).** Аналізує твердості з відступом, який може здійснити високу точність вимірювання в широкому діапазоні навантажень відступу (рис. 1.5) [15]. Випробування на твердість можна проводити на всіх матеріалах, таких як тонкі плівки та надповерхневі шари, що неможливо було б за допомогою звичайних тестерів твердості. Крім того, можливе точне позиціонування та автоматичне вимірювання декількох локацій з високоточним етапом позиціонування, керованим кроком як мінімум 1 мкм.

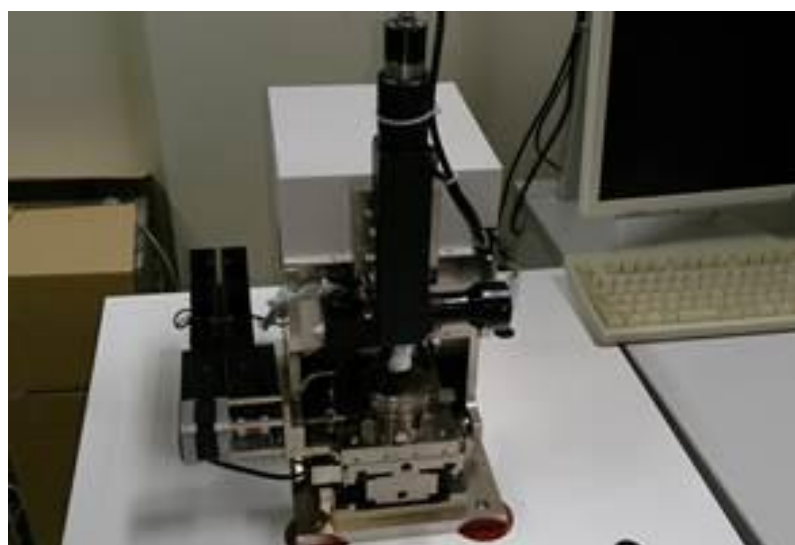


Рис. 1.5. ENT-1100 Elionix

**Модуль мікроіндентування CSM Instruments (Швейцарія).** Прилад (рис. 1.6) володіє широким діапазоном індентування по глибині (до 1 мм) і по навантаженню (від 10 мН до 10Н), і призначений для вимірювання твердості і модуля пружності різних зразків: масивних матеріалів або покриттів, м'яких і шорстких поверхонь.

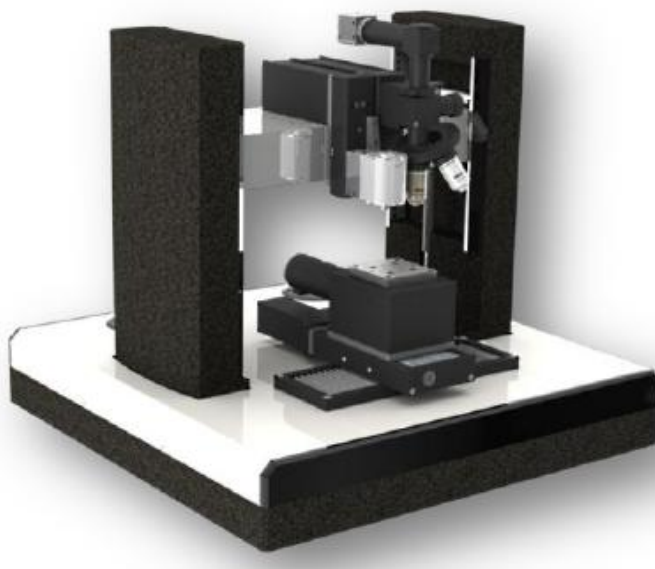


Рисунок 1.6 – Модуль мікроіндентування CSM Instruments

В результаті тривалої еволюції простий прийом виміру твердості за розміром залишкового відбитку індентора перетворився на тонкий багатофункціональний дослідницький інструмент, придатний як для вирішення всіляких інженерних завдань так і для з'ясування фундаментальних закономірностей механічної поведінки нанометрових приповерхневих шарів і субмікронних об'ємів різних матеріалів – від м'яких біологічних до надтвердих алмазоподібних.

## 2. МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1 Досліджувані матеріали та способи їх одержання

Вихідний порошок ТРГ одержували з окисленого графіту в печі циклонного типу шляхом швидкого нагрівання. Питома площа поверхні ТРГ складала  $50 \text{ м}^2/\text{г}$ , а насипна вага -  $0,015 \text{ г}/\text{см}^3$ . Частинки ТРГ механічно подрібнювали у спеціальному дезінтеграторі вертикального типу. Подрібнювання проводилось впродовж 30 хв., після чого ТРГ сепарували на фракції 50-180 мкм. Із кожної отриманої фракції ТРГ були компактовані дископодібні зразки товщиною 2 мм. Компактування порошку проводилось в циліндричній прес-формі діаметром 20 мм під тиском 30 МПа.

### 2.2 Методи дослідження

Традиційний метод індентування застосовується для дослідження твердості і механічних властивостей матеріалів і покриттів, але також може використовуватися для вимірювання механічних властивостей мікромеханічних кремнієвих структур.

Індентування поділяють на макро-, мікро- і наноіндентування. Якщо при індентуванні індентор занурюється на глибину порядку (1-10) мкм, то це вважають мікроіндентуванням, хоча більшість наноіндентометрів можуть здійснювати таке індентування, якщо менше 200 нм, то наноіндентування, і у випадку коли навантаження  $P \gg N$ , а глибина занурення  $h \gg 10 \text{ мкм}$  виникає макровідбиток, який аналізується традиційними методами. Необхідність розділення методик на макро-, мікро- і наноіндентування полягає у тому, що зі зростанням сили  $P$  змінюється не лише розмір локально zdeформованої області, але і відношення між пружною і пластичною деформацією, а також атомарні механізми деформації. Врахування останнього має особливо велике значення при дослідженні наноструктур і

нанооб'єктів, механічні властивості яких можуть значно відрізнятися від властивостей традиційних матеріалів.

Сучасні експериментальні результати, представляють у вигляді залежності навантаження – глибина занурення індентора  $P = f(h)$ , яка є аналогом діаграми напруження – відносна деформація  $\sigma = f(\varepsilon)$  у традиційних макровипробуваннях.

Мікротвердість досліджуваних матеріалів вимірювали методами сканування індентором (склерометрія), неперервного вдавлювання індентора, металографії та топографії. Дані методи автоматичного занурення індентора дозволяє визначати твердість, контактний модуль пружності та модуль Юнга матеріалу. Для обробки даних мікроіндентування використовували методику визначення значення пружної деформації в області контакту індентора, а також методологію обробки та аналізу результатів такого індентування [7] – [9]. Було проаналізовано і узагальнено отримані результати мікроіндентування компактованих зразків ТРГ при навантаженні від 20 г до 80 г за схемою «навантаження–розвантаження» індентора (без витримки між циклами). Кожний з уколів індентора визначався як середнє значення із 15 послідовних занурень індентора з кроком 50 мкм [10].

Метод безперервного вдавнення дозволяє:

- проводити випробування на мікротвердість в діапазоні малих і дуже малих навантажень;
- вивчати особливості мікродеформації матеріалів з кінетики занурення індентора;
- реєструвати мікродеформації матеріалів;
- вимірювати градієнт властивостей по глибині занурення;
- досліджувати матеріали з поганою здатністю переносити великі навантаження, а також матеріали, у яких відбиток сильно змінює розміри після зняття навантаження;
- вимірювати крихкість матеріалів за діаграмою занурення;
- вимірювати пружність матеріалів (модуль Юнга).

Морфологію та мікроструктуру порошків ТРГ вивчали за допомогою скануючого електронного мікроскопа.

### 2.3 Визначення мікротвердості приладом Мікрон-гамма-09

Для дослідження використовувалось мікроіндентування за допомогою пристрою «Мікрон-Гамма-09» (рис. 2.1). Пристрій дозволяє виміряти не тільки твердість, але і модуль пружності з використанням методу Інструментального індентування (Instrumented Indentation Testing (ІІТ)). З кривої розвантаження Сила-Глибина, визначається Модуль пружності. Також, вимір цих властивостей поверхні відбувається без необхідності оптичного спостереження і вимірювання відбитка індентора.

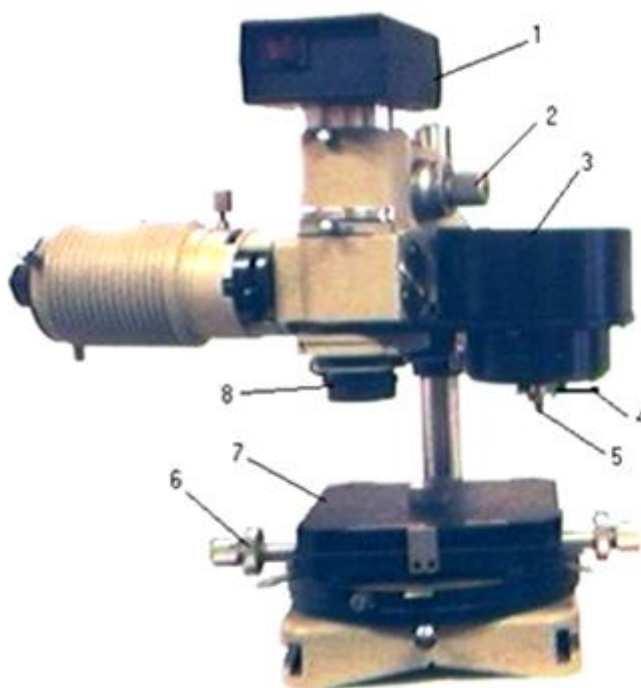


Рис. 2.1. Блок-схема приладу Мікрон-гамма-09

Прилад складається з механічного блоку, електронного блоку і програмного забезпечення (ПЗ). Механічний блок складається з оптичного мікроскопа 8 з відеокамерою 1 і головки 3 з вмонтованим індуктивним датчиком малих переміщень, електромагнітним навантажувачем і алмазним



індентором Берковича 5, зі станіни з двохкоординатним предметним столиком 7. Електронний блок являє собою плату з послідовним СОМ-портом для з'єднання з ІВМ - сумісним комп'ютером і містить, мікропроцесор, аналогово-цифровий і цифро-аналоговий перетворювачі, підсилювач струму, перетворювач «індуктивність-переміщення», електронні ключі. Програмне забезпечення виконане на мовах і С++ та Delphi.

Локальне індентування здійснюється безперервним втискуванням у випробовуваний матеріал індентора (в нашому випадку стандартна алмазна пірамідка Віккерса) з реєстрацією діаграми впровадження – залежності навантаження на індентор ( $P$ ) від глибини ( $h$ ) впровадження індентора у матеріал. Реєстрована в процесі індентування діаграма впровадження несе повнішу інформацію про фізико-механічні властивості поверхні, ніж розмір відновленого відбитку. Також по діаграмі визначаються роботи пластичної (при впровадженні індентора), пружної (при відновленні відбитку) деформацій і загальна робота індентування.

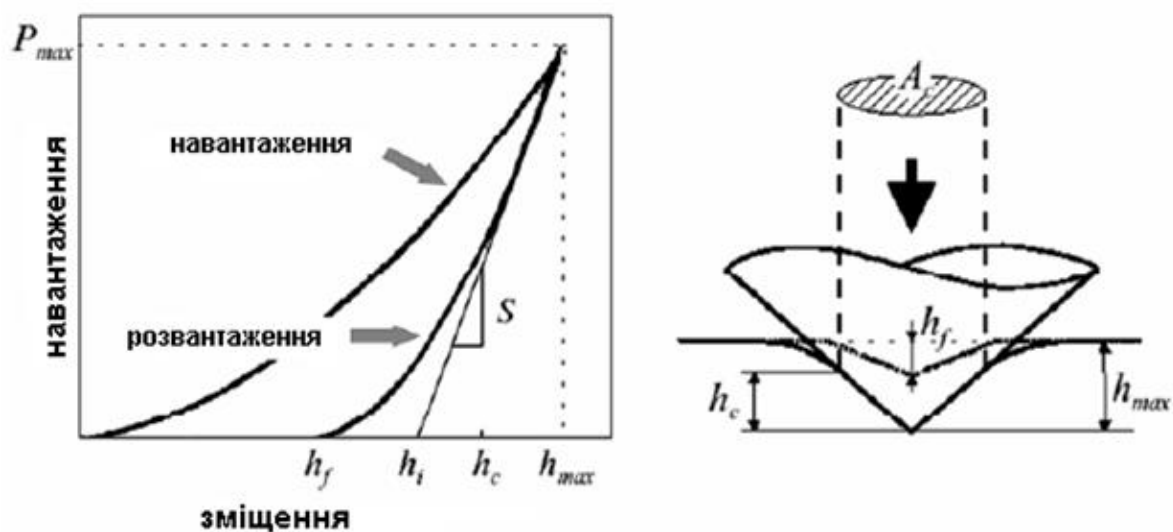


Рис. 2.2. Загальний вигляд кривої навантаження, і схема контакту з позначеннями величин, застосованих в методиці розрахунку модуля пружності і твердості.

Знаючи площу і об'єм впровадженої частини індентора Віккерса, можна розрахувати твердість матеріалу ( $HV$ ), яка визначається за удосконаленою

методикою Олівера і Фарра, і полягає у використанні інформації про площу частини поверхні індентора, яка занурена у приповерхневий шар матеріалу при відповідному навантаженні  $P$ .

$$HV = \frac{F}{S_{\text{бік}}} = \frac{F}{27,035 \cdot h^2} \quad (1)$$

де  $F$  - сила опору впровадження пірамідки,  $cH$ ;  $S_{\text{бік}}$  - площа бічної поверхні впровадженої частини піраміди,  $\text{мм}^2$ ;  $h$  – глибина занурення,  $\text{мкм}$ ;

Ця методика дозволяє отримувати значення твердості приповерхневого шару неперервно по глибині, до максимального її значення  $h_{\text{max}}$  без врахування ряду похибок.

Можна також розрахувати контактну жорсткість. Жорсткість в наноконтакті визначається геометрією контактуючих тіл і їх механічними властивостями за формулою:

$$S = \frac{dP}{dh} \quad (2)$$

Проводять вимірювання наступним чином. Для встановлення контакту зі зразком дають невелике початкове навантаження, потім прикладають основне навантаження. Зразок витримується під її дією на протязі певного часу (близько 30 с), визначається глибина занурення, після чого основне навантаження знімається. Індентор вдавлюють у поверхню досліджуваного зразка з регламентованим навантаженням. Товщина зразка при цьому має бути не меншою 10-кратної величини впровадження індентора.

Найчастіше навантаження індентора в часі відбувається як показано на рис. 2.3. У випадку трикутного профілю навантаження – час, тут спочатку відбувається рівномірне навантаження індентора до  $P_{\text{max}}$  за час  $t_m$ , з наступним рівномірним розвантаженням до нуля. У випадку трапецієподібного профілю навантаження – час, спочатку відбувається рівномірне навантаження індентора за час  $t_m$  до значення  $P_{\text{max}}$ , потім при цьому навантаженні на протязі часу  $t_y$  відбувається витримка, і в кінці рівномірне розвантаження індентора за час  $t_m$ .

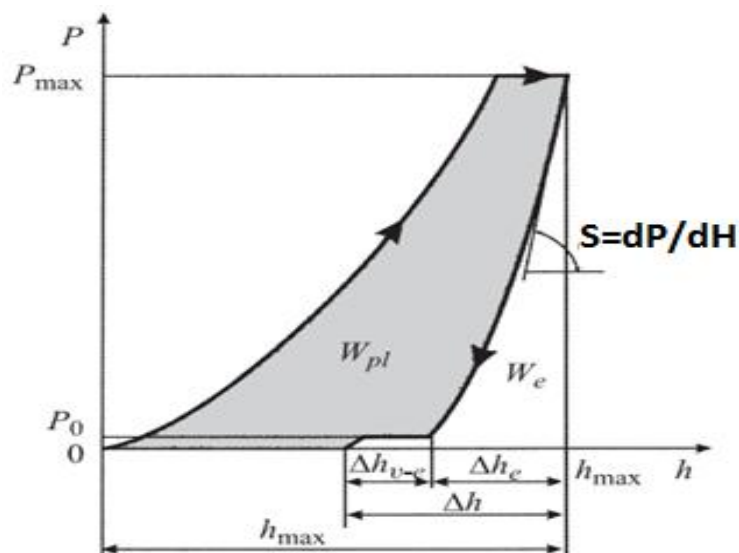


Рис. 2.3. P-h діаграма:  $P_0$  - невелика залишкова сила (3-5% від  $P_{\max}$ ), необхідна для зберігання контакту з відбитком при дослідженні в'язкопружного відновлення;  $P_{\max}$  - максимальна сила вдавлювання індентора;  $h_{\max}$  - максимальна глибина відбитку;  $\Delta h_e$  і  $\Delta h_v$  - величина пружного і в'язкопружного відновлення;  $\Delta h$  - сумарне відновлення;  $W_e$  - енергія пружного відновлення;  $W_{pl}$  - енергія, поглинута і розсіяна зразком в одному циклі навантаження-розвантаження;  $S$  - пружна жорсткість матеріалу у відбитку [6].

Принципова побудова приладів, які реалізують концепцію мікроіндентування, однакова. Вони містять 1 - вузол навантажування (зазвичай електромагнітний), 2 - прецизійний датчик, що реєструє переміщення індентора 3 (зазвичай ємнісний) на м'яких пружинах 4, об'єднаних конструкційно в одну вимірюючу головку 5, контролюючий блок 6 і комп'ютер 7 з пакетом програм для керування всіма робочими циклами, збору, обробки і зберігання даних. Для вибору місця уколу слугує оптичний мікроскоп, а для позиціонування і переміщення зразка 8 - двох чи трьох координатний столик 9 (рис.2.4). Потрібно відмітити, що набір вузлів, їх функції і взаємозв'язок у мікроіндентометрах і Атомно-силових мікроскопах

аналогічні, тому їх часто об'єднують в один комплекс або навіть в одній головці. Це значно розширює інформаційні можливості методу.

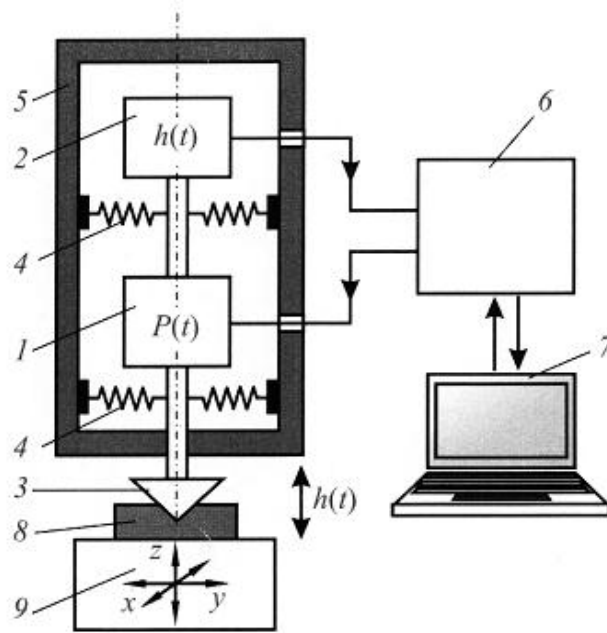


Рис. 2.4. Принципова схема будови індендометра [6].

При мікроіндентуванні використовуються індентори різної форми – сфери, конуси (кут при вершині  $120^\circ$ ), трьохгранні (пірамідка Берковича, з кутом між висотою і гранню  $65,3^\circ$ ) і чотирьохгранні (пірамідка Віккерса, з кутом між протилежними гранями  $136^\circ$ ) пірамідки. Кожна з них має свої плюси і мінуси.

Можливість отримувати різні кількісні характеристики матеріалу шляхом зміни протоколу випробувань і програми обробки цих даних є важливою особливістю методу мікроіндентування. Приблизно для половини цих характеристик є загальноприйняті визначення, алгоритми і програми їх виконання [6].

## 2.4 Аналіз P-h діаграми і області індентування

Твердість  $H$  є найбільш технічно важливою характеристикою матеріалу (3). Найпоширенішою методикою її знаходження є методика Олівера і Фарра, яка полягає у використанні інформацію про площу частини поверхні

індентора, яка занурена у поверхню  $A$  матеріалу при максимальному навантаженні  $P_{max}$ . Тобто так ми визначаємо середній тиск на одиницю поверхні матеріалу під індентором  $\sigma_c$ :

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (3)$$

Складність цієї методики полягає в наступному. Безпосередньо у експерименті не вимірюється величина  $A$  (4). Вона задається як функція глибини  $h$  занурення індентора у матеріал:

$$A = f(h) \quad (4)$$

де  $f(h)$  - це «функція площі», яка описує спроектовану (поперечного розрізу) площу індентора від відстані до його наконечника. При роботі в субмікромасштабах навіть «ідеально» гострий індентор має значне заокруглення у вершині, що спричиняє складності при описі  $f(h)$ .

### 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Попередні дослідження структури ТРГ [1] показали, що частинки вихідного порошку складаються із сукупностей графітових пластин, товщина яких може змінюватись від одиниць до сотень нанометрів. А відстань між ними може змінюватись від 10 нм до 10 мкм.

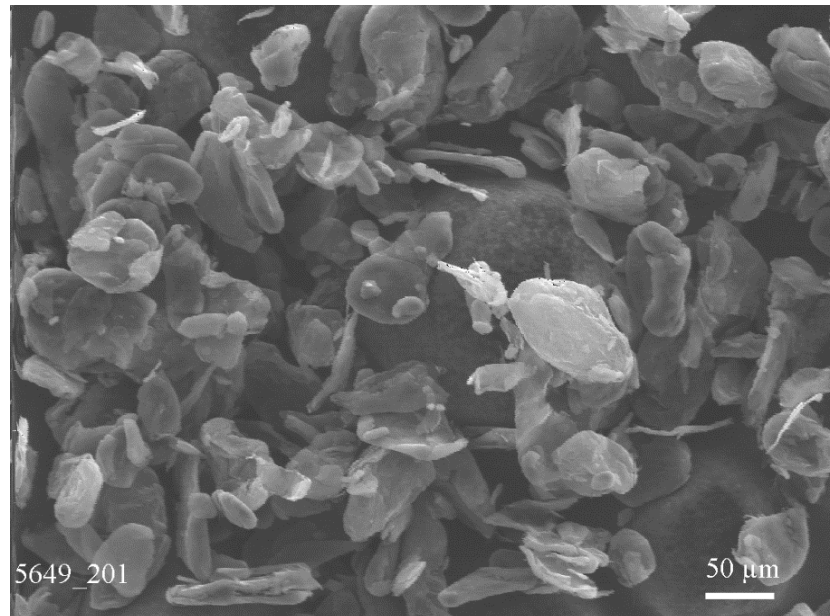


Рис. 3.1. СЕМ зображення порошку ТРГ з середнім розміром частинок 50 мкм.

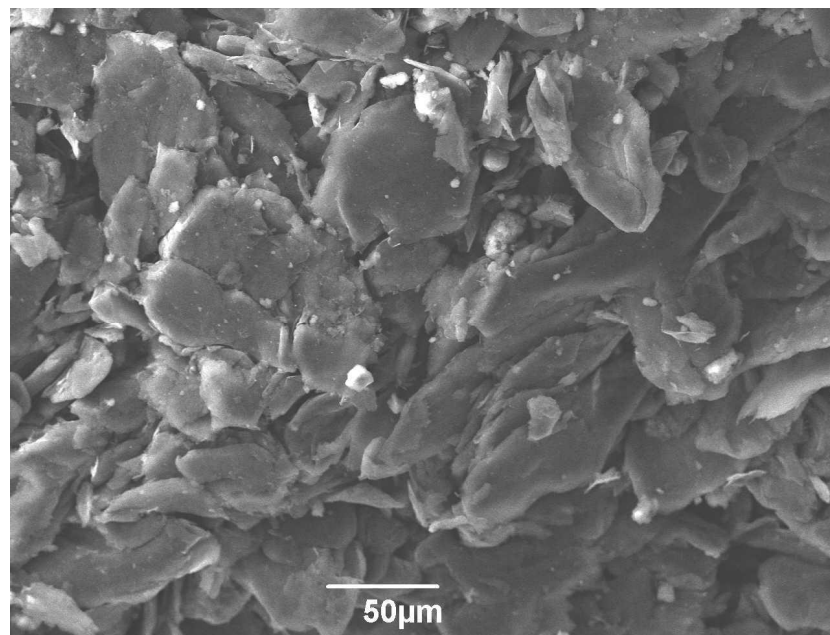


Рис. 3.2. СЕМ зображення компактованого порошку ТРГ з середнім розміром частинок перпендикулярно напрямку пресування зразків.

Форма частинок з середнім розміром поперечного перерізу близьким до 50 мкм наближається до дископодібної (Рис. 3.1). За рахунок структурних особливостей ТРГ при компактуванні спостерігається тенденція до розшарування та орієнтації частинок перпендикулярно до напрямку пресування (Рис.3.2).

Використовуючи метод неперервного наноіндентування з різним навантаженням на індентор, було оцінено мікротвердість компактованих зразків ТРГ різної дисперсності. На рис. 3.3. наведено залежності середнього значення мікротвердості по методу Мейєрса від навантаження для вихідного та компактованих зразків диспергованого ТРГ.

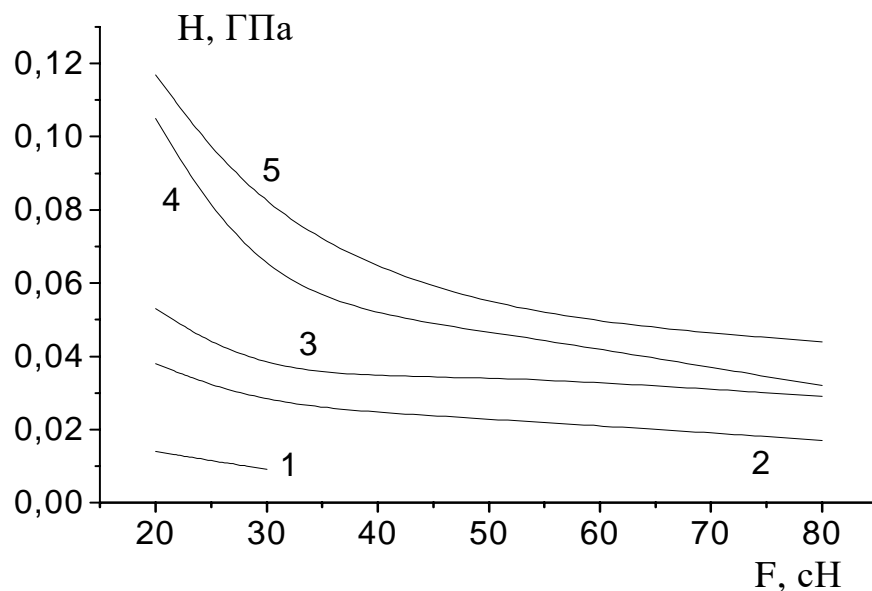


Рис. 3.3. Залежність мікротвердості компактованих зразків від навантаження на індентор: для вихідного ТРГ(1) та з середнім розміром поперечного перерізу частинок ТРГ 50 мкм(2), 80 мкм(3), 120 мкм(4), 180 мкм(5)

Аналіз отриманих результатів показує, що збільшення середнього розміру поперечного перерізу частинок ТРГ від 50 до 180 мкм залежність  $H(F)$  зміщуються в область більших показників мікротвердості. Розраховані значення модуля Юнга досліджуваних зразків, показали, що максимальні значення модуля Юнга (1 ГПа) мають зразки компактованого ТРГ із середнім розміром частинок ТРГ рівним 180 мкм.

Також було проведено аналіз розподілу мікротвердості компактованих зразків ТРГ при сталому навантаженні на їх поверхні. Поверхню кожного з них умовно розділяли на три рівні частини і проводили вимірювання в межах концентричних кіл з відповідними радіусами  $1/4R$ ,  $1/2R$  та  $3/4R$ , де  $R$  – радіус зразка. При переміщенні індентора по колу фіксували зміну кутової координати (азимуту) та визначали мікротвердість зразків. На рисунках 3.4, 3.5, 3.6 наведено індикатриси мікротвердості для компактованих зразків вихідного ТРГ та зразків диспергованого ТРГ з середнім розміром частинок 180 мкм та 50 мкм. Розподіл мікротвердості для вихідного ТРГ (рис. 3.4) відображає зменшення мікротвердості матеріалу при радіальному переміщенні від центра зразка. В центральній частині зразка значення мікротвердості лежать в межах від 0,04 до 0,025 ГПа. В наступній концентричній області мікротвердість зменшується на 30 % і набуває значення (0,028...0,014) ГПа (лінія б на рис. 3.4).

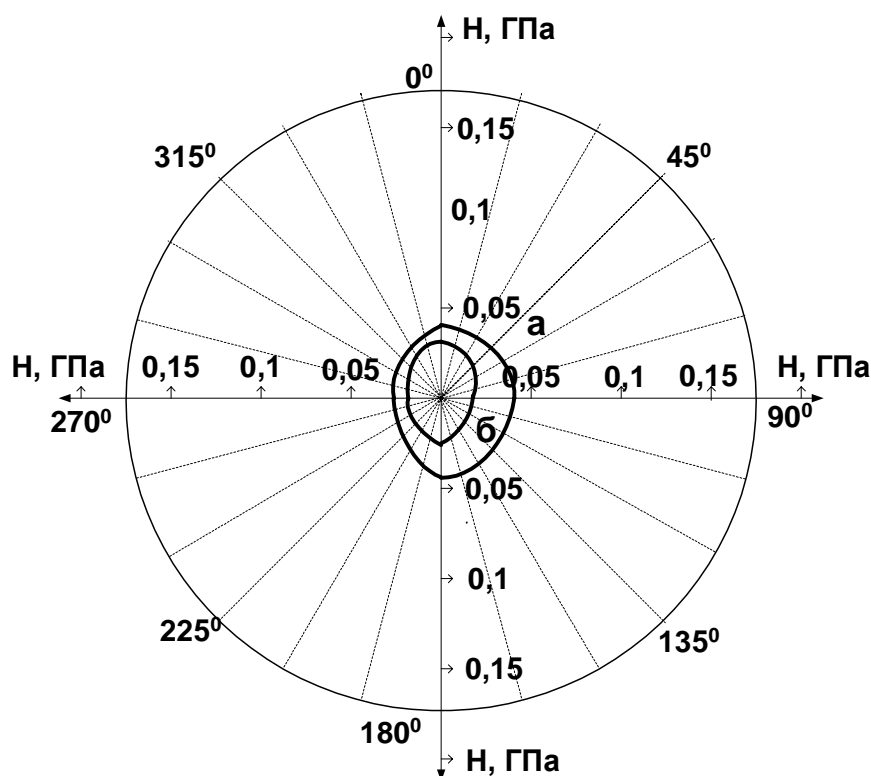


Рис. 3.4. Розподіл мікротвердості на поверхні компактованого зразка вихідного ТРГ. Контур «а» - вимірювання в центрі зразка, «б» - вимірювання по «середній лінії зразка»



Ближче до країв досліджуваний зразок крихкіший ніж в центрі і при незначній взаємодії з ним індентора окремі ділянки поверхні розшаровуються. Це створює труднощі при визначенні глибини занурення індентора та вимірюванні мікротвердості матеріалу.

При зміні дисперсності частинок ТРГ, картина розподілу мікротвердості також змінюється. На рис 3.5 наведена індикатриса мікротвердості для компактованого зразка ТРГ середній розмір частинок якого складає 180 мкм.

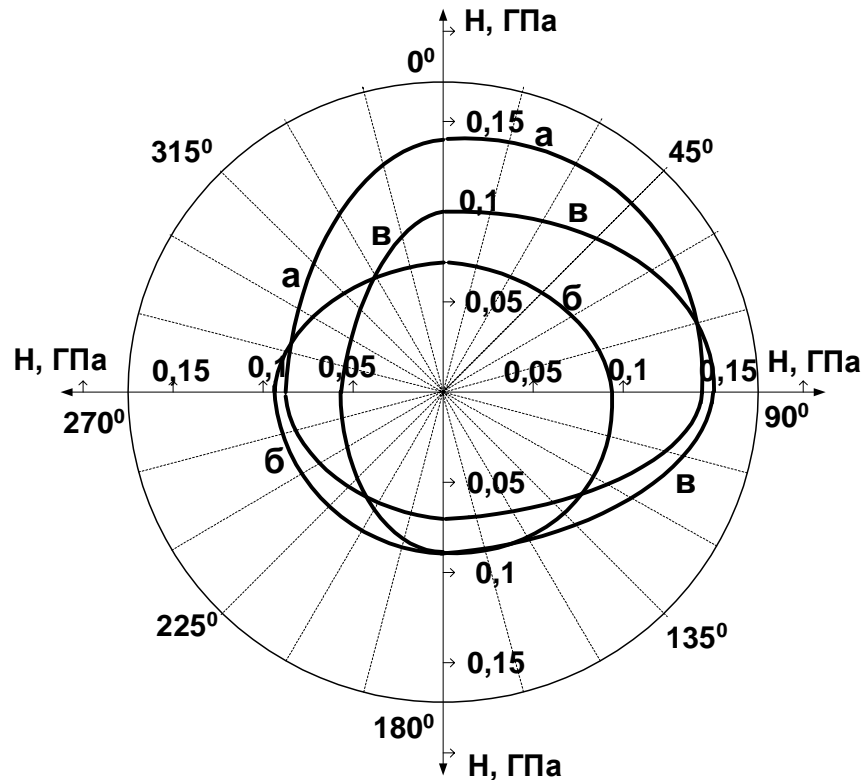


Рис. 3.5. Розподіл мікротвердості на поверхні компактованого зразка ТРГ з середнім розміром частинок 180 мкм. Контур «а» - вимірювання в центрі зразка, «б» - вимірювання по «середній лінії зразка», «в» - вимірювання по краю зразка

В центрі зразка значення мікротвердості змінюється в межах від 0,065 до 0,15 ГПа. А в окремих секторах значення мікротвердості майже в 6 разів перевищує значення мікротвердості отримані для вихідного ТРГ. З наближенням до краю зразка мікротвердість матеріалу спадає від 0,15 до 0,054 ГПа.

При дослідженні компактованого зразка ТРГ з середнім розміром частинок 50 мкм, індентування в центрі та по «середній лінії зразка» дає ізотропний розподіл значень мікротвердості контур «а» та «б» (рис. 3.6). При цьому значення мікротвердості співпадають для центральної і середньої концентричних областей зразка і становить приблизно 0,1 ГПа. Відсутність контуру «в» на рис. 3.6 зумовлена труднощами визначення мікротвердості зразка ближче до краю через крихкість матеріалу.

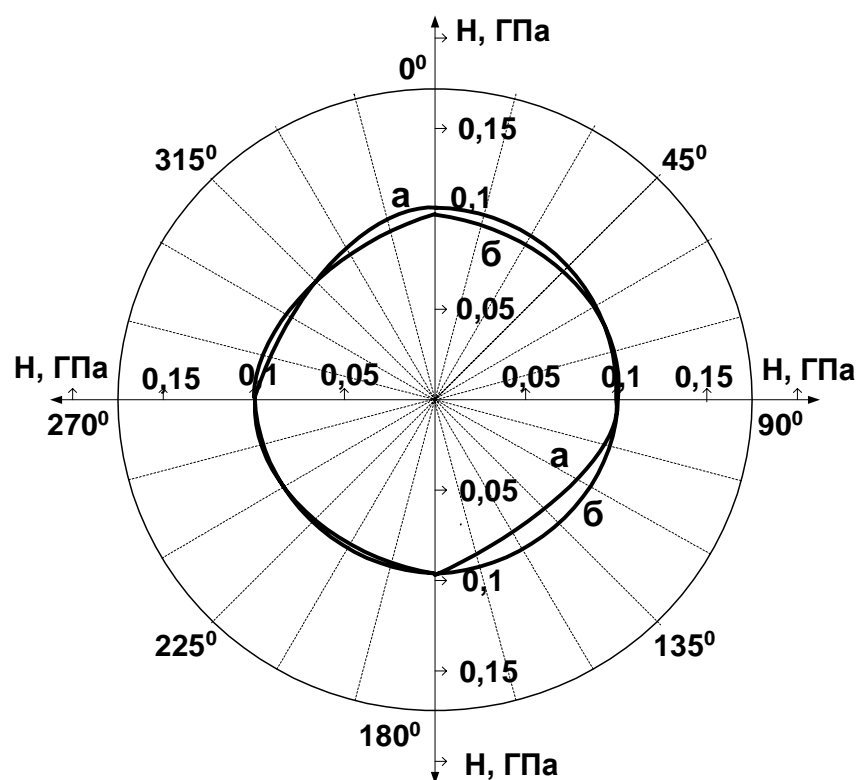


Рис. 3.6. Розподіл мікротвердості на поверхні компактованого зразка ТРГ з середнім розміром частинок 50 мкм. Контур «а» - вимірювання в центрі зразка, «б» - вимірювання по «середній лінії зразка».

## ВИСНОВКИ

Використовуючи метод неперервного наноіндентування з різним навантаженням на індентор, було вивчено мікротвердість компактованих зразків термічно розширеного графіту різної дисперсності. Аналіз отриманих результатів показав, що збільшення середнього розміру поперечного перерізу частинок ТРГ від 50 до 180 мкм збільшує мікротвердість досліджуваних зразків. Було також проведено аналіз впливу дисперсності та морфології частинок ТРГ на розподіл мікротвердості на поверхні компактованих зразків ТРГ. Індикатриса мікротвердості для зразків вихідного ТРГ показує, що при радіальному переміщенні від центра зразка мікротвердість матеріалу зменшується. Так в центральній частині дископодібного зразка значення мікротвердості лежать в межах від 0,04 до 0,025 ГПа. В наступній концентричній області мікротвердість зменшується на 30 % і набуває значення (0,028...0,014) ГПа. При зміні дисперсності частинок ТРГ, картина розподілу мікротвердості також змінюється. Індикатриса мікротвердості для компактованого зразка ТРГ з середнім розміром частинок 180 мкм показує, що в центрі зразка значення мікротвердості змінюється в межах від 0,065 до 0,15 ГПа. З наближенням до краю зразка мікротвердість матеріалу зменшується від 0,15 до 0,054 ГПа. Вивчення ТРГ з середнім розміром частинок 50 мкм показало, що індентування в центрі та по середній області зразка дає ізотропний розподіл значень мікротвердості. При цьому значення мікротвердості співпадають для центральної і середньої концентричних областей зразка і становить приблизно 0,1 ГПа.

Запропонований метод дослідження та аналізу мікротвердості на поверхні компактованих зразків ТРГ дає можливість не лише характеризувати мікромеханічні властивості досліджуваного матеріалу а й оптимізувати технологічні режими одержання зразків. Так більші значення твердості в середині компактованих зразків ТРГ можуть забезпечувати кращу конструктивну міцність деталей взагалі.

## СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Семенцов Ю.І. Терморозширений графіт / І.Ю. Семенцов, С.Л. Рево, К.О. Іваненко // За редакцією акад. НАН України Картеля М.Т. – Київ: ТОВ «НВП Інтерсервіс». – 2016. – с. 241.
- [2] Avramenko T.G. Structure and sorption characteristics of nanoporous carbon materials / T.G. Avramenko, N.V. Khutoryanskaya, O.V. Mikhalyuk et al. // Surf Eng Appl Elect. – 2016. – vol. 52. – N. 4. – p. 313-318.
- [3] Revo S.L. Electrode Material for Supercapacitors Based on Nanostructured Carbon / S. L. Revo, I. M. Budzulyak, B. I. Rachiy, and M. M. Kuzishin // Surf Eng Appl Elect. – 2013. – vol. 49. – N. 1. – p. 68-72.
- [4] Miyoshi K. Surface characterization techniques: an overview / K. Miyoshi // NASA/TM – 2002-211497, Glenn Research Center of NASA. – 2002. – p.45.
- [5] Ю.И. Семенцов и М.Л. Пятковський, в: Неорганическое материаловедение. Материалы и технологии, под редакцией Г.Г. Гнесина и В.В. Скорохода (Наукова думка, Київ, 2008). Т. 2, кн. 2, с. 410–425.
- [6] Boshko. O.I. Dashevskiy, M.M. Ivanenko, K.O., Revo S.L., Nanocomposites of Copper-Titanium-Multiwall Carbon Nanotubes // Металлофизика и новейшие технологии.- 2015.-Т.37 .-№7 .-С.921-931.
- [7] Carbon nanomaterials / Ed. by Y. Gogotsi, V. Presser. – [2nd ed.] – Boca Raton: CRC Press/Taylor & Francis. – 2013. – 529 p.
- [8] Фирстов С. В. Новая методология обработки и анализа результатов автоматического индентирования материалов / С. В. Фирстов, В. Ф. Горбань, Э. П. Печковский. – К.: Логос, 2009. – 82 с.
- [9] Фирстов С. А. Уравнение индентирования / С. А. Фирстов, В. Ф. Горбань, Э. П. Печковский [и др.] // Доп. НАН України. – 2007.–№ 12. – С. 100-106.
- [10] Revo S. Morphological structure and microhardness of ground thermally expanded graphite / S. Revo, T. Avramenko, M. Melnichenko [et al.] //

Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2017): Proceedings of the 2017 IEEE 7th Intern. Conf., 10—15 September 2017, Zatoka. P. 3 / Ed.-in-chief A. D. Pogrebnjak. — Sumy: Sumy State University, 2017. — P. 03CBN16-1—03CBN16-4.

[11] Barsukov I. Applications for battery carbons. *Battery Power Prod Tech.* 2000; 4(9) :30.

[12] [www.nanoscience.com/products/nanoindenters/nanoindenter-g200/](http://www.nanoscience.com/products/nanoindenters/nanoindenter-g200/)

[13] MRS BULLETIN : BULLETIN : Cambridge University Press — DECEMBER 1992 — Circle No. 13 on Reader Service Card

[14] [www.industrysearch.com.au/fischerscope-h100/p/52237](http://www.industrysearch.com.au/fischerscope-h100/p/52237)

[15] *Crystal Indentation Hardness* Ronald W. Armstrong, Stephen M. Walley, Wayne L. Elban. 2018