

Qiquan Li<sup>1</sup>, Qi Zhang<sup>1</sup>, Baoyan Liang<sup>1</sup>, Wangxi Zhang<sup>1</sup>,  
Li Yang<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Materials and Chemical Engineering School,  
Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou, P.R. China

<sup>2</sup>Faculty of Metallurgical and Energy Engineering,  
Kunming University of Science and Technology,  
Kunming, P.R. China

\*357827404@qq.com

## Нанесення покриття на поверхню алмазних частинок метод реакції теплового вибуху

*З використанням суміші Mn–Al–B як сировини за допомогою технології синтезу тепловим вибухом на поверхні алмазу отримано багатоелементне композитне покриття на основі  $Mn_2AlB_2$ . Досліджено вплив різного вмісту Al на фазовий склад і мікроструктуру зв'язки і покриття. Для аналізу фазового складу та морфології зразків, одержаних за допомогою теплового вибуху, використано дифракцію рентгенівських променів, скануючу електронну мікроскопію та енергодисперсійну спектроскопію. Показано, що компакти Mn–Al–B–алмаз в результаті реакції під час теплового вибуху перетворюються на пористі сипучі блоки. Зв'язки, отримані після поділу, в основному склалися з  $Mn_2AlB_2$ . Також було отримано інші побічні продукти, такі як Al, MnB,  $MnB_2$ ,  $Al_7Mn_{23}$ ,  $Al_8Mn_5$  і  $Mn_2AlC$ . Покриття добре покриває поверхню алмазу, а його структура складалася з нано- і мікрозерен.*

**Ключові слова:** покриття, алмаз, реакція теплового вибуху.

### ВСТУП

Алмаз має кілька чудових властивостей, таких як надвисока твердість, висока зносостійкість, висока теплопровідність та діелектричні властивості. Для обробки різних твердих матеріалів використовують алмазні інструменти, отримані введенням алмазних частинок у металеву або керамічну матрицю [1, 2]. Вони широко використовуються в багатьох галузях, таких як обробка каменю, архітектурне оздоблення та обробка оптичного скла.

Продуктивність і термін служби алмазного інструменту значною мірою залежать від міцності зв'язки алмазних частинок з матеріалом матриці. Хімічний зв'язок алмазу є ковалентним, і це погіршує зв'язок між алмазом і сполучною речовиною. Алмаз погано змочується сполучними речовинами, такими, як метали або кераміка. Під час використання інструменту алмазні частинки передчасно випадають, що значно знижує продуктивність і термін служби алмазного інструменту.

В даній час основним рішенням проблеми складної взаємодії алмазу зі зв'язкою є покриття поверхні алмазу. Методи покриття поділяють на “мокрый” [3, 4] і “сухий” [5–7]. Між вологим шаром покриття та алмазом не існує хімічного зв'язку, тому і сила зчеплення є слабкою. Значно поліпшити силу зчеплення між алмазом та підкладкою важко, і це можливо тільки для підкла-

док з низькою міцністю. Технологія сухого нанесення покриттів включає вакуумне фізичне осадження з парової фази [5], вакуумне мікроевипарювання [6], синтез розплавленої солі [7] та інші процеси. Покриття, нанесене на алмаз сухим способом зазвичай має хімічний зв'язок з алмазом, що може покращити силу зв'язку між алмазом та підкладкою. Однак процес сухого покриття, як правило, має такі проблеми, як складність процесу і використання дорогого обладнання. Крім того, в процесі підготовки алмаз знаходиться у високо-температурному стані протягом тривалого часу, що призводить до його серйозних пошкоджень. Тому знайти простий, недорогий та ефективний процес отримання покриття є особливо важливим завданням.

Отримання інтерметалічних сполук в результаті реакції під час теплового вибуху є дуже вигідним і перспективним методом [8, 9]. Реакція теплового вибуху включає нагрівання реагенту до певної температури (зазвичай  $< 1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), а потім його запалювання, реакція протікає швидко (всього за 2–3 с) і завершується у всьому компактi. Ця технологія має переваги завдяки здійсненню простого процесу та низького споживання енергії. Різні алмазні композиційні матеріали, такі як NiAl [10] і  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  [11], також було отримано за технологією реакції теплового вибуху. Нинішні дослідження зосереджено переважно на отриманні алмазних абразивних блокових матеріалів.

У порівнянні з наведеним вище сухим методом нанесення покриття на поверхню алмазу, технологія нанесення покриття в результаті реакції під час теплового вибуху має переваги завдяки низькій температурі та надзвичайно короткому часу. Однак на даний момент є небагато повідомлень про використання теплового вибуху для покриття поверхні алмазу.

Метою цієї роботи було дослідження впливу теплового вибуху на систему Mn–Al–B–алмаз, зокрема вмісту Al на фазовий склад і морфологію зв'язки і покриття.

## ЕКСПЕРИМЕНТ

Експериментальною сировиною були комерційно доступний порошок Mn (чистотою  $> 99,0\%$ , із середнім розміром частинок – 53 мкм), порошок Al (чистотою  $> 99,0\%$ , із середнім розміром частинок 53 мкм), порошок B (чистотою  $> 99,0\%$ , із середнім розміром частинок – 2 мкм), монокристал алмазу (із середнім розміром частинок – 300 мкм). Сполучну сировину подрібнювали та змішували за співвідношенням  $2\text{Mn}/\text{XAl}/2\text{B}$  ( $X = 0, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5, 3$ ), а потім змішували з частинками алмазу (10 % (за масою)). Змішані матеріали поміщали в сталеву форму і використовували таблетований прес, щоб утворити компактне тіло діаметром 15 мм, яке згодом поміщали в трубчасту піч в середовищі Ar. Під час термічної обробки температура нагріву становила  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , швидкість нагріву –  $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{хв}$ , температуру підтримували протягом 1 хв. Далі його охолоджували не виймаючи з печі. Після вилучення та подрібнення зразка для відділення порошоків зв'язки та алмазних частинок використовували сито. Фазовий аналіз синтезованого зразка з використанням  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання проводили за допомогою рентгенівського полікристалічного дифрактометра Rigaku Ultima IV з мішенню, що оберталася. Для дослідження та аналізу мікроструктури матеріалу використовували польовий емісійний скануючий електронний мікроскоп Fei-Quanta250 у поєднанні з енергодисперсійним спектрометром.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Було досліджено криві диференціальної скануючої калориметрії (DSC) суміші порошоків  $2\text{Mn}/\text{Al}/2\text{B}$  (рис. 1). Порошки мали очевидний ендотерміч-

ний пік за температури 653,7 °С (через температуру евтектики Mn–Al). З підвищенням температури до 686,9 °С з'явився слабкий екзотермічний пік, що, можливо, було викликано реакцією теплового вибуху суміші порошків 2Mn/Al/2B. Слабкий пік вказував на те, що теплота реакції була відносно слабкою. Алмаз має високу теплопровідність, тому додавання алмазних частинок може ще більше зменшити теплоту реакції. Адіабатична температура реакції також може бути додатково знижена, що призведе до низького ступеня спікання. Після реакції теплового вибуху продукти були пухкими і легко подрібнювалися, що було корисним для відділення алмазу після шліфування.

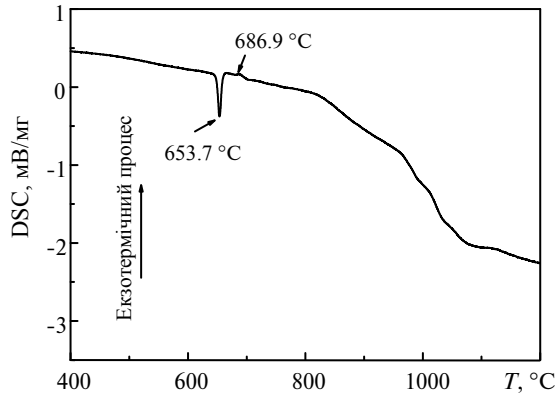


Рис. 1. DSC крива суміші порошків 2Mn/Al/2B в середовищі Ar.

Порошки зв'язки в продуктах компакту Mn–Al–B–алмаз, отримані в результаті теплового вибуху, досліджували за допомогою дифракції рентгенівських променів (XRD) (рис. 2). У складі отриманого продукту знаходили MnB і  $Mn_2AlB_2$ , якщо сировина містила невелику кількість Al ( $X = 1$ ), а також невелику кількість  $Mn_2B$  і  $AlMn_x$ . Зі збільшенням вмісту алюмінію основною фазою поступово ставала  $Mn_2AlB_2$ . Водночас дифракційний пік Al поступово збільшувався.

Результати XRD показують (див. рис. 2), що відбувається хімічна реакція між порошками зв'язки з утворенням  $Mn_2AlB_2$  як основної фази.

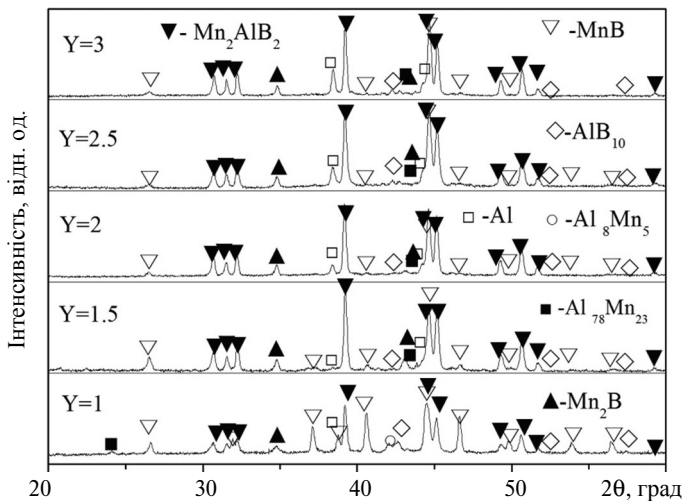


Рис. 2. XRD рентгенограми порошку зв'язки в продуктах теплового вибуху.

Типове зображення порошку зв'язки в продукті компактів Mn–Al–B–алмаз, отриманого в результаті теплового вибуху, було одержано за допомогою скануючої електронної мікроскопії (рис. 3). Після теплового вибуху тепловиділення реакції було відносно невеликим (див. рис. 1), що безпосередньо призвело до слабкого спікання продукту, але розмір частинок сполучного порошку був більшим, ніж раніше – від 10 до 50 мкм (див. рис. 3, а). Частинки порошку насправді були великими агрегатами, що склалися з багатьох дрібних зерен (див. рис. 3, б).

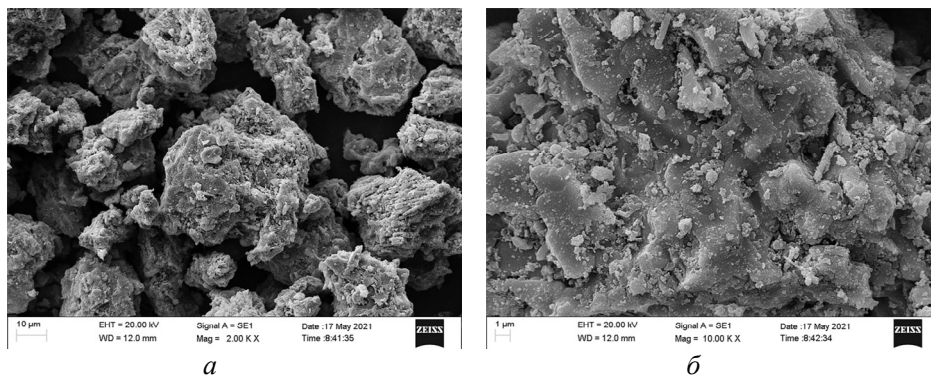


Рис. 3. SEM зображення порошку зв'язки в продуктах теплового вибуху.

Рентгенограми алмазних частинок у компакті Mn–Al–B–алмаз показано на рис. 4. Покриття на поверхні алмазу складалася з фаз MnB, Mn<sub>2</sub>AlB<sub>2</sub> і Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub>.

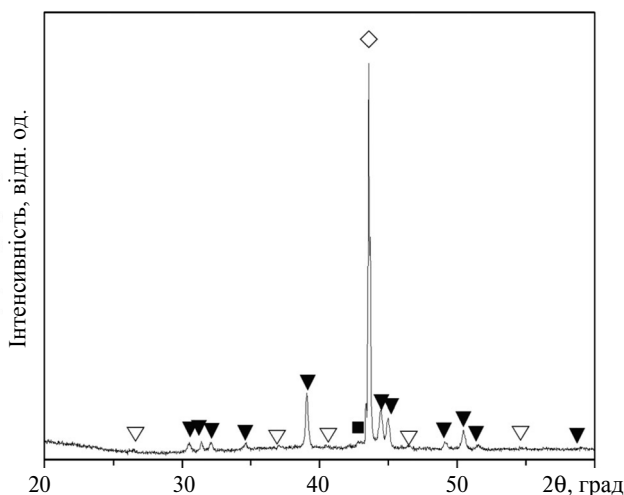


Рис. 4. Типові XRD рентгенограми алмазних частинок у продуктах теплового вибуху компакту Mn–Al–B–алмаз: Mn<sub>2</sub>, AlB<sub>2</sub> (▼), MnB (▽), Al<sub>8</sub>Mn<sub>23</sub> (■), алмаз (♦).

Морфологія алмазної сировини і алмазу, зразків M0 і M2, отриманих після теплового вибуху (рис. 5) показує, що границі зерен алмазної сировини були чіткими і прямими, а поверхня кристалу гладкою (див. рис. 5, а, б); поверхня алмазу, отриманого в результаті реакції теплового вибуху, стала шорсткою (див. рис. 5, в, г); поверхня алмазу була добре покрита багатьма частинками (див. рис. 5, д, е).

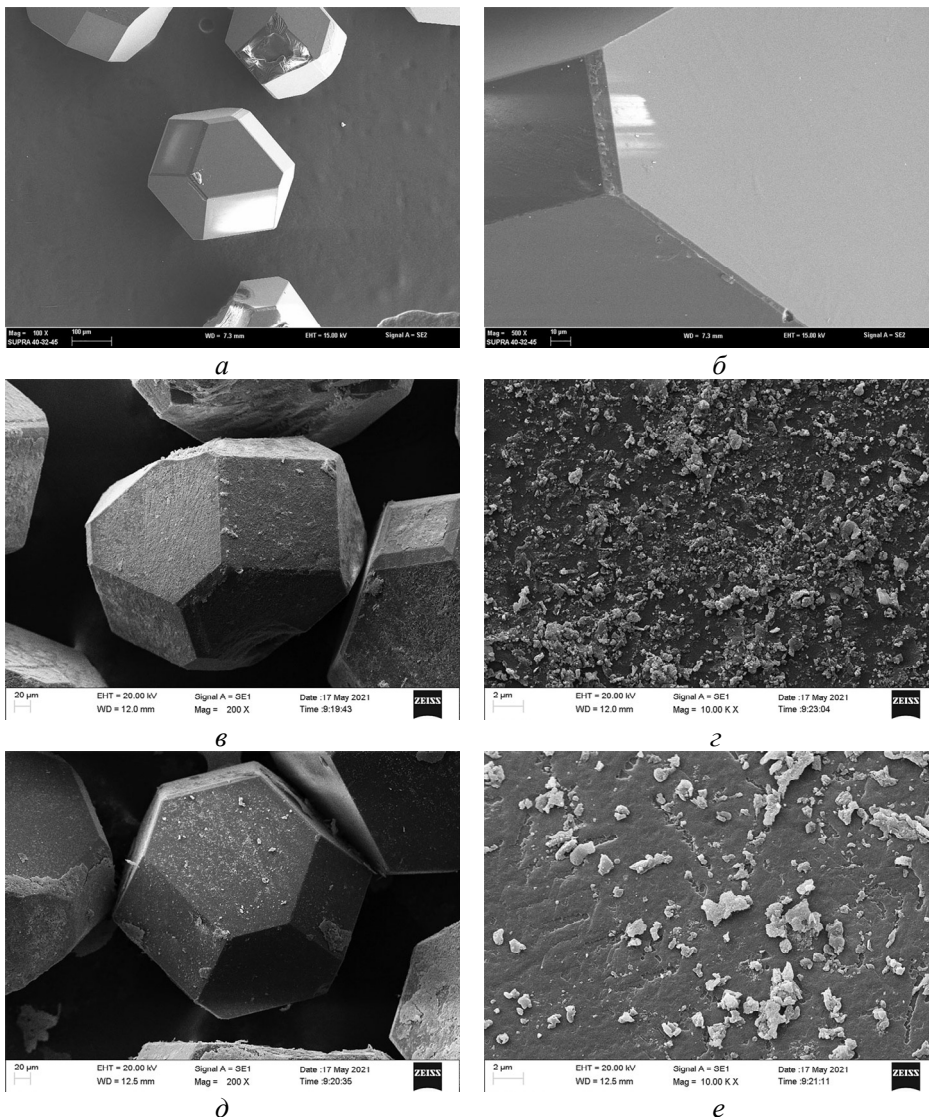
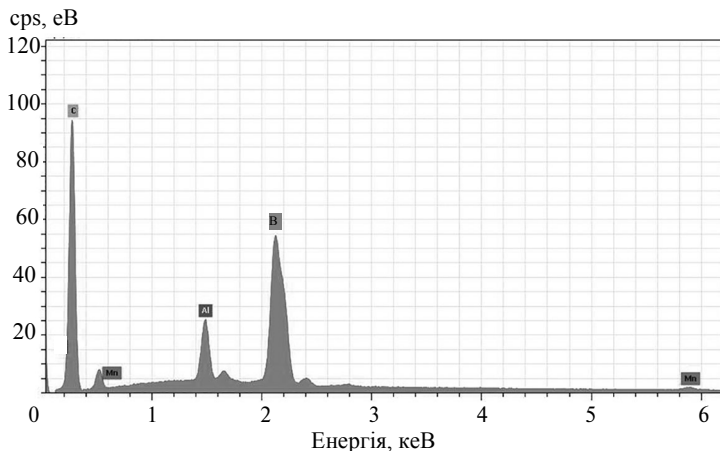


Рис. 5. Морфологія алмазної сировини та алмазу (а, б), виділеного зі зразків М0 (в, д) і М2 (д, е).

Адіабатична температура реакції теплового вибуху зазвичай може досягати 1800 К, тому алмаз міг реагувати як з простими речовинами в сировині, так і з утворенням різних карбідів. На цій підставі  $Mn_2AlB_2$  було змішано з карбідами для формування структури покриття на поверхні алмазу. Результати (див. рис. 4 і 5) показали, що поверхня алмазу була покрита шаром матеріалу з  $Mn_2AlB_2$  як основної фази. Метод XRD не виявив наявності карбідів через високу реакційну інерцію алмазу та короткий час реакції теплового вибуху, що призводить до меншого вмісту карбідів, ніж їхнє критичне значення.

Основним компонентом покриття поверхні алмазу був  $Mn_2AlB_2$ , масові співвідношення Mn, Al і B становили 40, 20 і 40 % (ат.) відповідно; однак результати фактичних даних енергетичного спектру (рис. 6) показали, що їхній вміст становив відповідно 0,8, 11,9 і 87,3 % (ат.). Тому алмазне покриття було збагачене  $V_4C_5$ , а вміст  $Al_4C_3$  був меншим, ніж  $MnC_x$ .



元素	原子数	峰	净值	质量归一化质量 [%]	原子 [%]	abs. error (%) (1 sigma)	abs. error (%) (2 sigma)	abs. error (%) (3 sigma)	rel. error (%) (1 sigma)	rel. error (%) (2 sigma)	rel. error (%) (3 sigma)
Carbon	6 K-Serie	224585	86.84	86.84	87.78	9.44	18.88	28.32	10.87	21.75	32.62
Boron	5 K-Serie	5512	9.50	9.50	10.07	1.49	2.97	4.46	15.65	31.30	46.95
Aluminium	13 K-Serie	70855	3.21	3.21	1.45	0.18	0.36	0.54	5.58	11.16	16.74
Manganese	25 K-Serie	4778	0.45	0.45	0.10	0.04	0.08	0.12	8.70	17.39	26.09
总计:			100.00	100.00	100.00						

Рис. 6. Типові дані енергетичного спектру поверхні алмазу в продукті теплового вибуху.

Температурну залежність вільної енергії Гіббса  $\Delta G$  бінарних карбідів у системі Mn–Al–B–алмаз показано на рис. 7. Порядок утворення сполуки в цій системі був таким:  $Mn_7C_3 > B_4C > Al_4C_3 > Mn_3C$ .

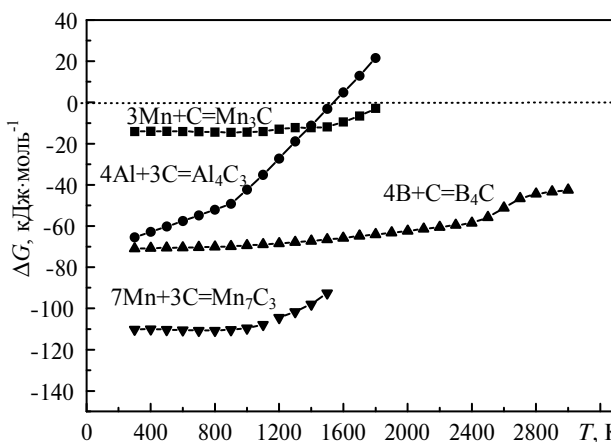


Рис. 7. Зміна вільної енергії Гіббса як функція температури в реакції утворення карбиду в системі Mn–Al–B–алмаз.

З точки зору кінетики, розмір частинок порошку бору був значно меншим, ніж Mn і Al, тому, очевидно, їм було легше реагувати з алмазом. Відповідно, вміст  $B_4C$  в покритті був вищим.

У системі Mn–Al–B–алмаз після реакції теплового вибуху на поверхні алмазу утворилося гарне покриття. Водночас зв'язка була новим типом матеріалу з високим вмістом  $Mn_2AlB_2$ , який не слід марно витрачати, тому, в порівнянні з традиційною технологією покриття поверхні алмазу, вона має переваги завдяки короткому часу процесу його утворення та енергозбереженню під час отримання.

## ВИСНОВОК

У системі Mn–Al–B–алмаз на поверхні алмазу за допомогою теплового вибуху утворилася щільна структура покриття, що добре покриває частинки алмазу.

## ФІНАНСУВАННЯ

Проект профінансовано Національним фондом природничих наук Китаю (51864028, 51973246, 51805557), ключовими науковими та технологічними проектами в провінції Хенань (212102210465), Фондом природничих наук Хенаня (202330041051), планом навчання студентів і навчанням студентів у провінції Хенань (S202010465023), Програмою міждисциплінарної команди напряму в Технологічному університеті Чжунюань, Програмою наукових та технологічних інноваційних талантів в університетах провінції Хенань (19HASTIT024), Національним природничий фонд Китаю (U2030207).

## КОНКУРЕНТНІ ІНТЕРЕСИ

Автори заявляють, що у них немає конкурентних інтересів.

Qiquan Li<sup>1</sup>, Qi Zhang<sup>1</sup>, Baoyan Liang<sup>1</sup>, Wangxi Zhang<sup>1</sup>, Li Yang<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Materials and Chemical Engineering School,  
Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou, P.R. China

<sup>2</sup>Faculty of Metallurgical and Energy Engineering,  
Kunming University of Science and Technology, Kunming, P.R. China

Coating on the surface of diamond particles by thermal  
explosion reaction method

*Using Mn/Al/B/Diamond powder as raw material, a Mn<sub>2</sub>AlB<sub>2</sub>-based multi-element composite coating was formed on the diamond surface through thermal explosion synthesis technology. The effect of different Al contents on the phase composition and microscopic morphology of the binders and coatings was studied. X-ray diffraction, scanning electron microscopy, and energy-dispersive spectroscopy were used to analyze the phase composition and morphology of the thermal explosion samples. Results showed that the Mn/Al/B/diamond compacts were transformed to porous loose blocks after thermal explosion reaction. The binders obtained after separation was mainly composed of Mn<sub>2</sub>AlB<sub>2</sub>. Other byproducts, such as Al, MnB, MnB<sub>2</sub>, Al<sub>78</sub>Mn<sub>23</sub>, Al<sub>8</sub>Mn<sub>5</sub>, and Mn<sub>2</sub>AlC, were also obtained. The coating fully wrapped the surface of the diamond, and the coating structure was composed of many nanometer and micrometer grains.*

**Keywords:** coating, diamond, thermal explosion reaction.

1. Tönshoff H.K., Hillmann-Apmann H.H. Diamond tools for wire sawing metal components. *Diamond Relat. Mater.* 2002. Vol. 11, nos. 3–6. P. 742–748.
2. Tönshoff H.K., Hillmann-Apmann H.H., Asche J. Diamond tools in stone and civil engineering industry: cutting principles, wear and applications. *Diamond Relat. Mater.* 2003. Vol. 11, nos. 3–6. P. 736–741.
3. Hou K.H., Wang H.-T., Sheu H.H., Ger M.D. Preparation and wear resistance of electrodeposited Ni–W/diamond composite coatings. *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 308. P. 372–379.
4. Ogihara H., Hara A., Miyamoto K., Shrestha N.K., Kaneda T., Ito S., Sajji T. Synthesis of super hard Ni–B/diamond composite coatings by wet processes. *Chem. Commun.* 2010. Vol. 46. P. 442–444.
5. Hu G., Yang J., Liu Y. Deposition of tungsten-titanium carbides on surface of diamond by reactive PVD. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 1999. Vol. 9, no. 4. P. 838–841.
6. Shojiro M., Takanori S., Masatoshi M. Regression analysis of the effect of bias voltage on nano- and macrotribological properties of diamond-like carbon films deposited by a filtered cathodic vacuum arc ion-plating method. *J. Nanomater.* 2014. Vol. 2014, art. 657619.

7. Walid M.D., Hee S.P., Soon H.H. Fabrication of TiN/cBN and TiC/diamond coated particles by titanium deposition process. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2014. Vol. 24, no. 11. P. 3562–3570.
8. Jiao X., Cai X., Niu G., Ren X., Kang X., Feng P. Rapid reactive synthesis of TiAl<sub>3</sub> intermetallics by thermal explosion and its oxidation resistance at high temperature. *Prog. Nat. Sci.: Mater. Int.* 2019. Vol. 29, no. 4. P. 447–452.
9. Liu Y., Sun Z., Cai X., Jiao X., Feng P. Fabrication of porous FeAl-based intermetallics via thermal explosion. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2018. Vol. 28, no. 6. P. 1141–1148.
10. Zhang F.L., Yuan H., Wang C.Y., Fu K.X., Zhou Y.M. Microstructure of Ni–Al–diamond composite fabricated by self-propagating high temperature synthesis. *Key Eng. Mater.* 2005. Vol. 291–292. P. 531–536.
11. Zhang W., Liang B., Luo B., Wang Y. Hybrid Ti<sub>2</sub>AlC bonded diamond composites prepared by a self-propagation sintering approach. *J. Wuhan University of Technology (Mater. Sci. Ed.)*. 2019. No. 1. P. 82–85.

Надійшла до редакції 19.07.21

Після доопрацювання 19.07.21

Прийнята до опублікування 02.09.21