

Jialin Liu¹, Baoyan Liang^{2,*}, Mingli Jiao^{2,**}

¹School of Mechatronics Engineering,

Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou, Henan, P.R. China

²Materials and Chemical Engineering School,

Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou, Henan, P.R. China

*zwxlby@126.com

**jml@zut.edu.cn

Низькотемпературний синтез покриття TiC на поверхні алмазу реакцією теплового вибуху

Покриття TiC було швидко сформовано на поверхні алмазних частинок за допомогою реакції термічного вибуху з використанням порошків Ti/вуглецева сажка/політетрафторетилен/алмаз як сировини. Для аналізу та спостереження фазового складу і мікроструктури покриття використовували рентгенівську дифракцію та електронну мікроскопію. Результати показують, що після реакції теплового вибуху фазовий склад зв'язуючих речовин був такий: TiC, Ti та TiF₃. На поверхні алмазу, одержаної після реакції, можна отримати хороше покриття. Змінюючи вміст алмазів у сировині, можна регулювати фазовий склад покриття. Покриття на поверхні алмазу в основному складалося з TiC: коли вміст алмазів у сировині становив 20–40 % (за масою), покриття складалося з TiC і TiF₃, у випадку вмісту алмазів у сировині 60–80 % (за масою), покриття складалося з TiC і Ti.

Ключові слова: TiC, покриття, алмаз, термічний вибух.

ВСТУП

Алмаз має високу твердість і зносостійкість, а також ряд відмінних комплексних властивостей, таких як висока теплопровідність і електроізоляція, завдяки чому його широко використовують в багатьох галузях народного господарства. Алмазні частинки схильні до відокремлення від матриці під час роботи через погану адгезію між алмазом і зв'язкою. Такий стан значно знижує продуктивність алмазного інструменту і, відповідно, скорочує термін його служби. Тому поліпшення міцності зчеплення між алмазом і зв'язкою є важливим фактором підвищення ефективності обробки і терміну служби.

Ефективним методом подолання вищезгаданих проблем є нанесення покриттів на поверхню алмазу. В даний час багато процесів, таких як хімічне та гальванічне покриття [1, 2], фізичне осадження з газової фази [3, 4], вакуумне мікровипаровування [5] та покриття розплавленими солями [6, 7], використовують для нанесення металів або карбідів на поверхню алмазу і досягають хороших результатів під час їхнього застосування.

Використання реакції термічного вибуху [8, 9] для нанесення різних покриттів на поверхню алмазу має такі переваги, як простота процесу, легкість в експлуатації та відсутність необхідності в спеціальному обладнанні. В даний час у деяких дослідженнях [10–12] повідомлено про використання технології реакції термічного вибуху для нанесення покриттів на поверхні алмазу. Оброб-

ка поверхні алмазу з використанням реакції термічного вибуху зазвичай вимагає пресування порошків сировини. Продукти термічної обробки, як правило, є твердими пористими сипучими матеріалами. Тому продукт необхідно подрібнювати, тим самим збільшується складність процесу і пошкоджується структура покриття. Крім того, коли вміст алмазу в сировині вищий, адиабатична температура реакції може бути знижена. Ця умова може пригнічувати реакцію на поверхні алмазу, що призводить до виникнення негерметичності покриття. Тому питома вага алмазу в продуктах термічного вибуху зазвичай була дуже низькою (10–20 %¹), що призводило до марнування великої кількості порошкової зв'язки.

Дослідження [5] з вакуумного мікроевипаровування алмазу показують, що Ti має високу реакційну здатність до алмазу і схильний реагувати з алмазом з утворенням TiC за високих температур. Однак повідомлення про покриття поверхні алмазу TiC за допомогою реакції термічного вибуху обмежені.

У цьому дослідженні було використано метод реакції термічного вибуху для формування покриття TiC на поверхні алмазу. Як сировину використовували титан, вуглецеву сажу та алмазні порошки. Система Ti–C не могла піддаватися реакції термічного вибуху, тому до сировини додавали невелику кількість політетрафторетилєну (ПТФЕ) [13], а енергію, що виділялася в результаті реакції між Ti і ПТФЕ, використовували для ініціювання термічного вибухового синтезу TiC за низьких температур.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ПРОЦЕДУРА

Експериментальні матеріали включають комерційно доступний порошок титану (чистота – > 99,0 %, середній розмір частинок – 53 мкм), порошок вуглецевої сажі (чистота – > 99,0 %, середній розмір частинок – 30 нм), монокристалічні алмазні частинки (чистота – > 99,0 %, середній розмір частинок – 400 мкм) і ПТФЕ (чистота – > 99,0 %, середній розмір частинок – 3 мкм). Співвідношення Ti і вуглецевої сажі становило 1:1, з подальшим додаванням 20 % ПТФЕ. Потім за допомогою кульового млина на низькій швидкості протягом 2 год порошки рівномірно перемішували. Далі цю суміш змішували вручну з різною кількістю алмазів протягом 0,5 год.

Суміш порошків поміщали в графітовий тигель, а зразок нагрівали в кварцовій трубчастій печі. Система нагріву була наступною: для захисту зразків від окислення вводився високочистий (99,99 % чистоти) газ Ar, який захищав зразки від окислення. Швидкість нагріву становила 20 °C/хв, температура нагріву – 800 °C, а час ізоляції – 1 хв. Після реакції термічного вибуху алмазний і зв'язуючий порошки відокремлювали через сито з отворами в 100 комірок.

Фазовий склад продуктів термічного вибуху аналізували за допомогою рентгенівського полікристалічного дифрактометра з обертовою мішенню (XRD, модель Rigaku Ultima IV, CuK α -випромінювання). Мікроструктуру зразків досліджували за допомогою растрового електронного мікроскопа (РЕМ).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 показано ізольовані алмазні частинки зі зразків термічного вибуху, які містили 20 (а), 40 (б), 60 (в) і 80 (г) % алмазних частинок. Алмазна сировина спочатку була світло-жовтою напівпрозорою, але після обробки покриттям вона стала чорною. Поверхня частинок алмазу у кожному зразку була добре покрита. Коли вміст алмазів досягав 80 %, на поверхні алмазних

¹ Тут і далі вміст матеріалів приведено в % (за масою).

частинок спостерігали рідкісне явище витікання покриття. Тобто, покриття не повністю покривало алмаз. Специфічним макрорефлексом було те, що поверхня виглядала світло-жовтою (на білому колі). Це, ймовірно, пов'язано з високим вмістом алмазу, який гальмує реакцію теплового вибуху. Це призвело до недостатньої реакції між порошковою зв'язкою і алмазними частинками.

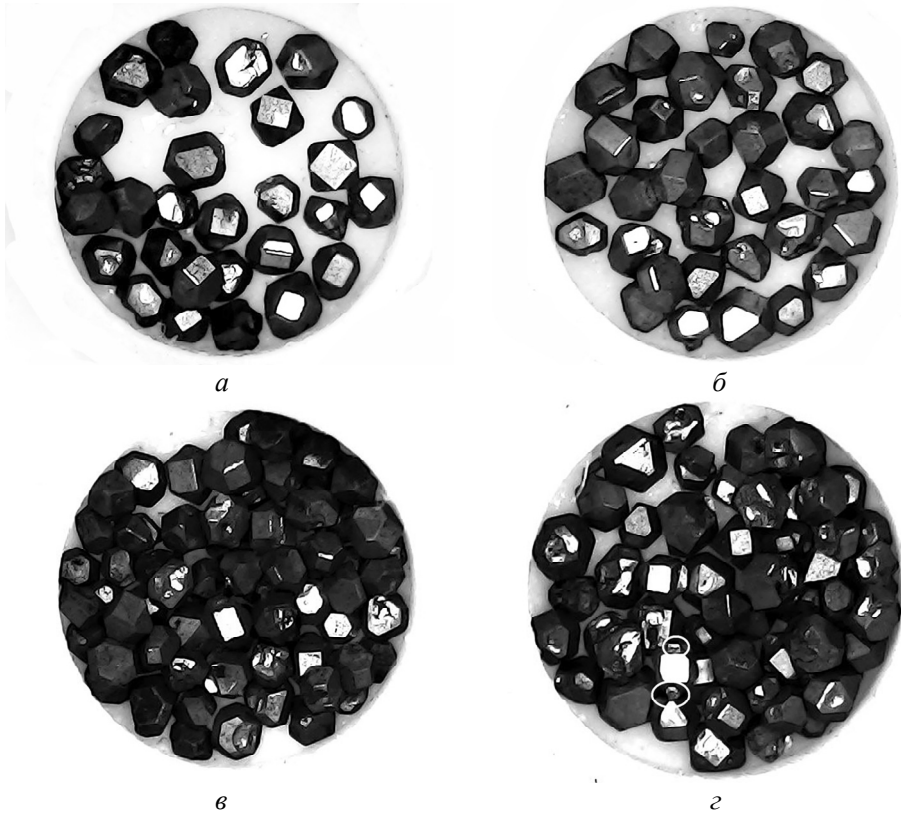


Рис. 1. Зовнішній вигляд ізолюваних алмазних частинок зі зразків термічного вибуху, що містили 20 (а), 40 (б), 60 (в) і 80 (г) % алмазних частинок.

Очевидно, що відмінне покриття поверхні алмазу було досягнуто завдяки реакції термічного вибуху.

На рис. 2 показано рентгенограму порошкової зв'язки у виробках, підданих реакції термічного вибуху.

Видно, що коли вміст алмазу в сировині був нижчим 20 %, продукти зв'язки склалися з TiC і TiF_3 . Зі збільшенням вмісту алмазу в сировині інтенсивність дифракційних піків TiF_3 і Ti у відповідному продукті поступово зростала. Цей висновок повністю вказує на те, що у разі додавання більшої кількості алмазу інгібування реакції сировини стає більш сильним.

На рис. 3 показано типову морфологію порошкової зв'язки в зразках, отриманих методом термічного вибуху, які містили 20 % алмазу. З рис. 3, а видно, що порошок, який прореагував, складався з агломерованих частинок розміром від десятків до сотень мікрметрів. Ці частинки порошку були фактично зв'язані або агломеровані з дуже дрібними зернами TiC або TiF_3 (див. рис. 3, б), що свідчить про незначне явище спікання. Розмір цих зерен становив $\sim 1-3$ мкм. Цей результат вказує на те, що температура синтезу реакції

термічного вибуху була відносно високою, що призвело до сильної агрегації частинок порошку.

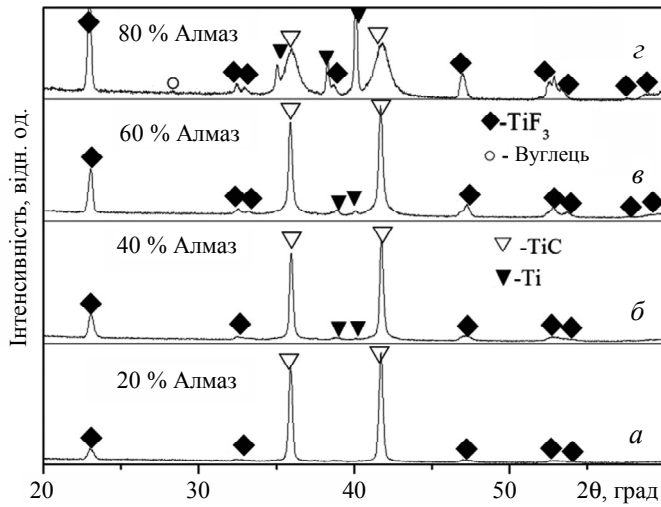


Рис. 2. Рентгенограма порошоків зв'язки в зразках, отриманих методом термічного вибуху.

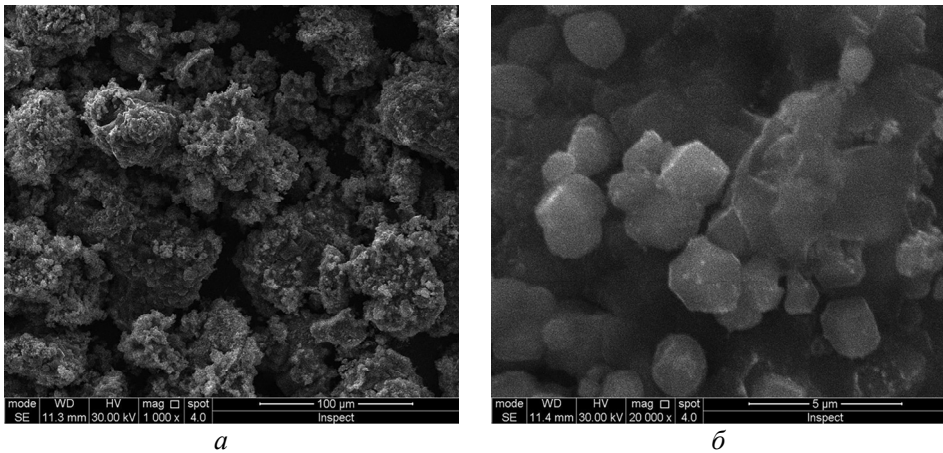


Рис. 3. Типова електронна мікроскопія порошоків зв'язки в зразках, отриманих методом термічного вибуху.

На рис. 4 показано рентгенограму частинок алмазу, виділених зі зразків, отриманих методом термічного вибуху.

Видно, що основними фазами поверхневого покриття частинок алмазу в зразках, що містять 20 і 40 % алмазу, були TiC і TiF_3 ; в зразку, що містить 60 % частинок алмазу – TiC ; в зразку, що містить 80 % алмазу – TiC і Ti . Очевидно, що регулюванням вмісту алмазу в сировині можна регулювати фазовий склад поверхневого покриття алмазних частинок у виробач.

На рис. 5 показано СЕМ-зображення алмазних частинок, відокремлених від зразків термічного вибуху, що містять 20 (*a, б*) і 40 (*в, г*) % алмазів. Збільшені зображення (див. рис. 5, *a, в*) областей, обмежених колом білого кольору (див. рис. 5, *б, г* відповідно) показують шар покриття, який добре поєднується з поверхнею алмазу. Покриття складалося з дрібних зерен розміром ~ 60 нм. Деякі більші частинки субмікронного розміру прилипли до покриття.

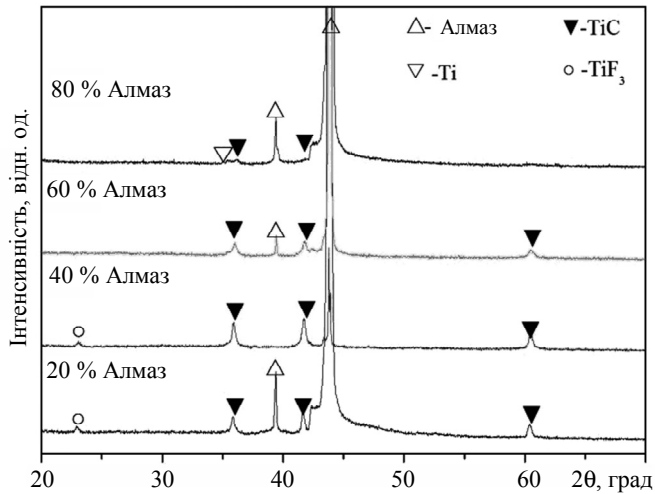
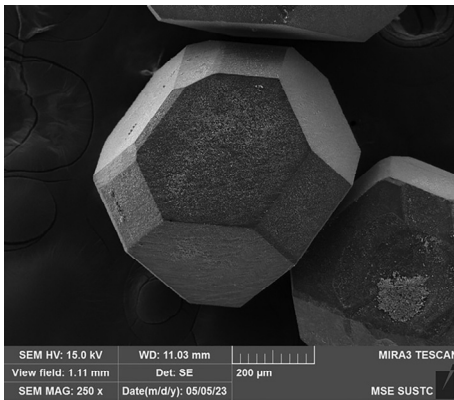
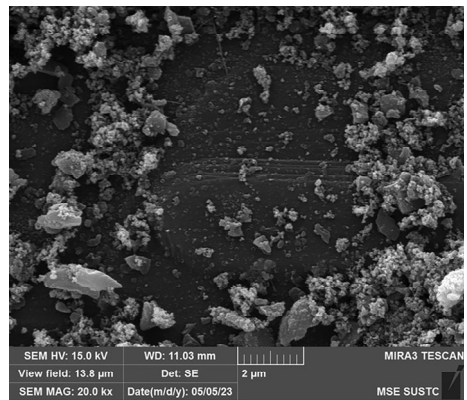


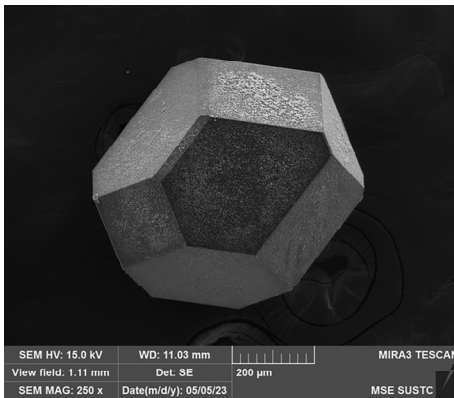
Рис. 4. Рентгенограма ізольованих алмазних частинок в зразках, отриманих методом термічного вибуху.



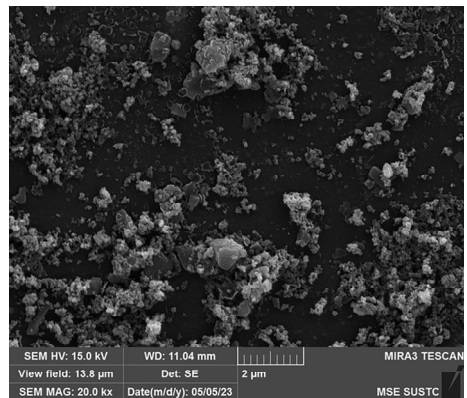
a



б



в



г

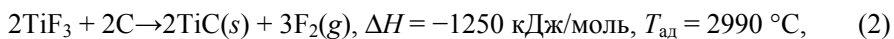
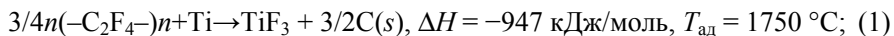
Рис. 5. Типові SEM-зображення алмазу зі зразків термічного вибуху, що містили 20 (*a*, *б*) і 40 (*в*, *г*) % алмазу.

Результати показують, що покриття TiC може бути сформоване на поверхні алмазу за допомогою реакції термічного вибуху з використанням Ti/вуглецева сажа/ПТФЕ/алмазний порошок як сировини. Попередні дослідження [10–12] реакції термічного вибуху на покритті поверхні алмазу свід-

чать про те, що вміст алмазу в сировині має бути відносно низьким (зазвичай 20 %), щоб досягти гарного покриття на поверхні алмазу. Коли вміст алмазів був вищим, це пригнічувало виникнення реакції теплового вибуху, зменшувало тепло реакції і, отже, гальмувало формування покриття. Такий стан призводив до значних витрат порошкової зв'язки. Тому запропонований підхід може заощадити велику кількість порошкової зв'язки, що має велике практичне значення. Водночас, попередні продукти реакції здебільшого були твердими пористими блоками. Розділення можна здійснити лише після подрібнення їх на порошки, однак процес подрібнення може пошкодити структуру покриття. Після використання запропонованої в цьому дослідженні реакції було отримано більш дрібні порошки, а алмазні частинки легко відокремлювалися від порошкових продуктів.

Було обговорено формування різних структур покриття на поверхні алмазу в системі Ti/C/ПТФЕ/алмаз під час реакції термічного вибуху. На основі попередніх досліджень системи Ti/C/ПТФЕ [13], процес синтезу горіння системи Ti/C/ПТФЕ/алмаз відбувався наступним способом.

Під час реакції між ПТФЕ і Ti виділяється велика кількість тепла:



де ΔH – стандартна ентальпія утворення за температури 298 К; $T_{ад}$ – адіабатична температура цієї реакції горіння.

Тоді енергії, що виділяється в результаті цих реакцій, достатньо для індукції твердотільної реакції C і Ti:



За реакцій (2) і (3) TiF_3 і Ti можуть реагувати з атомами C на поверхні алмазу з утворенням TiC. Чим більший вміст алмазів у сировині, тим більше атомів вуглецю реагує з TiF_3 , тому кількість TiF_3 поступово зменшувалася, коли вміст алмазів у сировині поступово збільшувався (рис. 4).

Однак алмази рівнозначні радіаторам завдяки своїй чудовій теплопровідності. Велика кількість алмазних частинок може поглинати і розсіювати частину тепла, що виділяється в результаті реакції теплового вибуху. Ця умова є вкрай несприятливою для повного протікання реакції теплового вибуху. Більший вміст алмазів свідчить про більш явне гальмування реакції і менш достатню реакцію. Час реакції теплового вибуху надзвичайно короткий (~ 1–2 с). Тому, коли вміст алмазів у сировині становить 80 %, частина титану не може вчасно повністю прореагувати. Як результат, вміст TiC в тілі покриття є відносно низьким, з певною кількістю залишків Ti.

ВИСНОВКИ

Для системи Ti/вуглецева сажа/ПТФЕ/алмаз покриття на основі TiC може бути сформоване на поверхні алмазу за допомогою реакції термічного вибуху.

Поверхня алмазу досягає відмінного покриття, коли вміст алмазу в сировині становить 60 % або менше.

Основними компонентами покриття є TiC і TiF_3 .

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що вони не мають жодних відомих конкуруючих фінансових інтересів або особистих стосунків, які могли б вплинути на представлену роботу.

ПОДЯКИ

Автори висловлюють подяку Ключовому плану науково-дослідних проєктів коледжів та університетів провінції Хенань (22A430041, 21A460036, 23A430026), Спеціальним фондам для бізнес-витрат на фундаментальні наукові дослідження Чжунюаньського технологічного університету (K2022YY006), Провідній інноваційній команді Чженчжоу та Хенаньській інноваційній технологічній команді з технології алмазного покриття та надтвердих композитних матеріалів (СХТД 2013048), Студентському інноваційному та підприємницькому проєкту Чжунюаньського технологічного університету (202210465105), Програмі для інноваційної дослідницької команди (в галузі науки і технологій) в університеті провінції Хенань (23IRTSTHN019).

Jialin Liu¹, Baoyan Liang², Mingli Jiao²

¹School of Mechatronics Engineering,

Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou, Henan, P.R. China

²Materials and Chemical Engineering School,

Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou, Henan, P.R. China

Low-temperature synthesis of TiC coating on diamond surface
by thermal explosion reaction

A TiC coating was rapidly formed on the surface of diamond particles by thermal explosion reaction using Ti/Carbon black/PTFE/Diamond powders as raw material. XRD and SEM were used to analyze and observe the phase composition and microstructure of the coating. Results show that the phase composition of bonders was TiC, Ti, and TiF₃ after thermal explosion reaction. The diamond surface obtained after the reaction can achieve good coating. Changing the diamond content in the raw material can regulate the phase composition of the coating. The coating on the diamond surface was mainly composed of TiC. When the diamond content in the raw materials was 20–40 wt %, the coating was composed of TiC and TiF₃. When the diamond content in the raw material was 60–80 wt %, the coating was composed of TiC and Ti.

Keywords: TiC, coating, diamond, thermal explosion.

1. 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, no. 15. P. 372–379.
2. Liang X., Jia C., Chu K., Chen H., Nie J., Gao W. Thermal conductivity and microstructure of Al/diamond composites with Ti-coated diamond particles consolidated by spark plasma sintering. *J. Compos. Mater.* 2012. Vol. 46, no. 9. P. 1127–1136.
3. Li R., Feng Y., Wang X., Zhang P., Xie E., Yang H., Zhang P. The simultaneous deposition and growth mechanism of diamond-like carbon films on both surfaces of stainless steel substrate by electrodeposition. *Mater. Review.* 2016. Vol. 30, no. 2. P. 56–60. (In Chinese).
4. Lin B., Wang X.T., Zhang Y., Zhu J., Zhang H. Interface characterization of a Cu–Ti-coated diamond system. *Surf. Coat. Tech.* 2015. Vol. 278. P. 163–170.
5. 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. 1. P. 1–13.
6. Daouch W.M., Park H.S., Hong S.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.
7. Lv J.W., Zhao Q., An H.F., Li G.B. Research on Ti-plated diamond surface by molten salt process. *Electroplat. Finish.* 2006. Vol. 7. P. 17–20.
8. Jiao, X.Y., Cai, X.P., Niu, G., Ren X., Kang X., Feng P. Rapid reactive synthesis of TiAl₃ intermetallics by thermal explosion and its oxidation resistance at high temperature. *Prog. Nat. Sci.: Mater.* 2019. Vol. 29, no. 4. P. 447–452.

9. Liu Y.N., Sun Z., Cai X.P., Ren X., Kang 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. Liang, B.Y., Dai, Z., Zhang, Q., Zhang W., Zhang R., Liu Y., Zhang J., Yang L. Coating of diamond by thermal explosion reaction. *Diam. Relat. Mater.* 2021. Vol. 119. P. 108572–108577.
11. Zhao H., Yin X., Wang Y.H. Coating diamond surfaces in a Ti/Si/carbon black/diamond system via thermal explosion. *Diam. Relat. Mater.* 2022. Vol. 127. art. 109195.
12. Li Q., Zhang Q., Liang B.Y., Zhang W., Yang L. Coating on the surface of diamond particles by thermal explosion reaction method. *J. Superhard Mater.* 2022. Vol. 44, no. 3. P. 191–197.
13. Yang K., Yang Y., Lin Z.M., Li J.T., Du J.S. Mechanical-activation-assisted combustion synthesis of SiC powders with polytetrafluoroethylene as promoter. *Mater. Res. Bull.* 2007. Vol. 42, no. 9. P. 1625–1632.

Надійшла до редакції 11.05.23

Після доопрацювання 25.06.23

Прийнята до опублікування 27.06.23