

Baoyan Liang, Yitong Luo, Wangxi Zhang*, Jizhou Zhang, Mingli Jiao**

Materials and Chemical Engineering School,
Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou, P.R. China

*zwxlby@126.com

**357827404@qq.com

Напилення покриття на поверхню алмазних частинок за високої температури, що виникає в результаті реакції теплового вибуху

Запропоновано новий метод покриття алмазних частинок, який полягає у використанні високої температури, що утворюється в результаті реакції теплового вибуху, для індукції сублімації летких речовин у вихідному матеріалі з подальшим осадженням їх на поверхні алмазних частинок для утворення покриття на прикладі реакції теплового вибуху системи Mo/Al/B₂O₃. Показано, що висока температура, яка виникає в результаті реакції теплового вибуху, може спричинити випаровування певної кількості Al, що осідає на поверхні алмазних частинок і реагує із незначною кількістю кисню навколишнього середовища з утворенням Al₂O₃, і саме таким способом на поверхню алмазних частинок було нанесено композит Al–Al₂O₃.

Ключові слова: покриття, алмаз, реакція теплового вибуху, висока температура, сублімація.

ВСТУП

Алмаз має високі твердість, зносостійкість, теплопровідність, є електроізолятором, його широко використовують в багатьох галузях економіки [1]. Однак через незмочування алмазу матеріалом матриці зв'язок алмазного порошку з матрицею є слабким [2, 3]. Під час використання алмазних інструментів зерна алмазу легко відділяються і руйнуються, що погіршує їхню продуктивність. Одним із ефективних засобів вирішення цієї проблеми була технологія покриття поверхні алмазних частинок. Технологія обробки мала змінити властивості алмазної поверхні для виникнення адгезії інших матеріалів до алмазної поверхні [4]. Упродовж десятиліть досліджень технологію нанесення покриття на алмазну поверхню постійно розвивали та вдосконалювали. Поширені технології включають хімічне покриття [5], золь-гель покриття [6], атомно-шарове осадження [7], вакуумне мікрівипаровування [8] та інші методи.

У порівнянні з вищезгаданими технологіями покриття, перевагами технології реакції теплового вибуху [9, 10] є висока температура реакції, низьке споживання енергії та надзвичайно короткий час реакції. Технологію теплового вибуху для отримання покриття на алмазній поверхні описано в деяких дослідженнях [11–13]. Наприклад, в [11] використовували систему Cr–Al–B–алмаз для проведення реакції теплового вибуху, в результаті на алмазну поверхню

наносили композит CrB–AlN. Хоча технологія реакції теплового вибуху може бути використана для покриття поверхні алмазних частинок, необхідно подрібнити продукти, а потім просіяти та відокремити алмазні частинки. Цей процес збільшує трудомісткість покриття.

Під час проведення реакції термічного вибуху виявлено, що коли сировинна система містить нестабільні речовини з низькою температурою плавлення, ці речовини легко випаровуються із сировини за високої температури горіння. Ці леткі речовини осідають на поверхню алмазних частинок під час реакції теплового вибуху, якщо алмазні частинки знаходяться всередині вихідної сировини або їхня поверхня контактує з нею. Цей процес допомагає подолати зазначену вище складність розділення алмазних частинок після попередньої реакції теплового вибуху [11–13] і ефективно використовує високу температуру, що виникає в результаті зазначеної реакції.

У даній роботі компакт Mo/Al/B₂O₃ помістили на алмазні частинки для проведення експериментів з реакції теплового вибуху. Тепло, що виділяється в результаті реакції, використовується для того, щоб спонукати Al випаруватися й осісти на поверхні алмазу. Досліджено стан покриття алмазної поверхні та обговорено механізм його формування методом напилення, індуктивного реакцією теплового вибуху.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Було використано комерційно доступні порошок Mo (чистота – > 99,0 %, середній розмір частинок – 53 мкм), порошок Al (чистота – > 99,0 %, середній розмір частинок – 53 мкм), порошок B₂O₃ (чистота – > 99,0 %, середній розмір частинок – 53 мкм) і алмазний порошок (середній розмір частинок становив 500 мкм). Суміш порошоків готували за молярного співвідношення 2Mo/4,6Al/B₂O₃ і подрібнювали вручну упродовж 1 год, щоб зробити її рівномірною.

Одержану суміш поміщали в сталеву прес-форму і пресували в компактне тіло діаметром 10 мм. В кварцовий тигель засипали шар алмазного порошку і потім на нього поклали компакт 2Mo/4,6Al/B₂O₃. Тигель поміщали в трубчасту піч швидкого нагрівання з показником термічної в'язкості, куди для захисту під час нагрівання вводили газ Ar (99,9 % чистоти). Температура нагрівання становила 800 °С, швидкість нагрівання – 40 град/хв, тривалість – 1 хв. Далі тигель охолоджували в печі.

Фазовий склад одержаного зразка аналізували за допомогою рентгенівського полікристалічного дифрактометра з обертовою мішенню Rigaku Ultima IV (з використанням CuK α -випромінювання). Мікроструктуру зразка аналізували за допомогою сканувального електронного мікроскопа (СЕМ) з енергетичним спектрометром.

Для перевірки чи може алмаз з покриттям посилити зчеплення зі зв'язкою, було проведено такі експерименти. З використанням одного і того самого способу приготування, алмазний абразив без покриття та алмазний абразив з покриттям були рівномірно змішані з керамічною зв'язкою (склопорошками), допоміжним абразивом та пороутворювачем. Потім зразки пропускали через сито № 80. Після додавання додаткового клею всі змішані порошки змочували і використовували масляний прес для пресування змішаних порошоків у стійкі до згину смужки розміром 5×6×50 мм. Їх сушили на повітрі протягом 12 год, а потім сушили протягом 8 год у сушильній шафі з повітряним струменем за температури 80 °С, далі поміщали в муфельну піч і обпалювали за допомогою спеціальної системи спікання. Отримані смужки-зразки було поз-

начено як S0 та S1. Міцність зразків на вигин перевіряли на електронній універсальній випробувальній машині ТН 8203S.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 показано зразки, отримані після реакції теплового вибуху, і алмазні частинки нижче них. Світло-жовті алмазні частинки стали чорними після реакції теплового вибуху. Невелика кількість алмазних частинок прилипла до поверхні зразків. Летючі речовини, що утворилися в результаті реакції теплового вибуху, осідали на поверхні алмазних частинок і утворювали покриття.



Рис. 1. Зовнішній вигляд зразків, отриманих після теплового вибуху (зверху), та алмазних частинок (знизу).

На рис. 2 показано рентгенограми алмазних частинок, отриманих після реакції теплового вибуху, та відкладень на поверхні алмазу (Al, AlO та Al₂O₃).

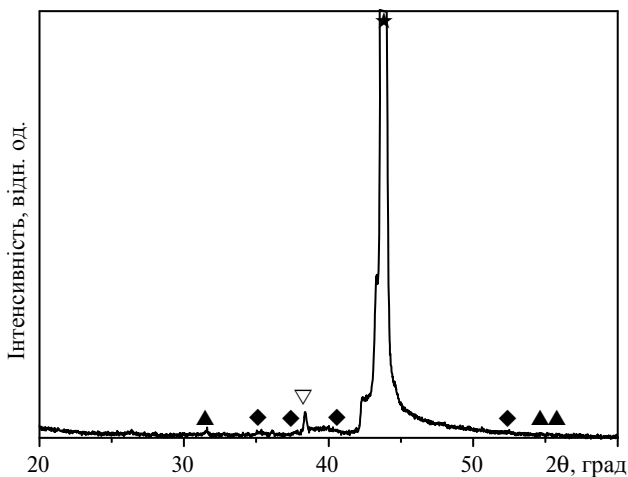


Рис. 2. XRD алмазних частинок: алмаз (★), Al (▽), AlO (▲), Al₂O₃ (◆).

На рис. 3, а, б показано СЕМ-зображення алмазних частинок після реакції теплового вибуху. На рис. 3, а видно утворення тонкого шару покриття на поверхні алмазних частинок. Збільшене зображення (див. рис. 3, б) показує, що покриття складалося з багатьох дрібних зерен, рівномірно розміщених на

алмазних частинках. Розмір цих частинок коливався від субмікрон до кількох мікрон. Аналіз енергетичного спектру покриття (див. рис. 3, в) показує, що покриття складається з Al і O.

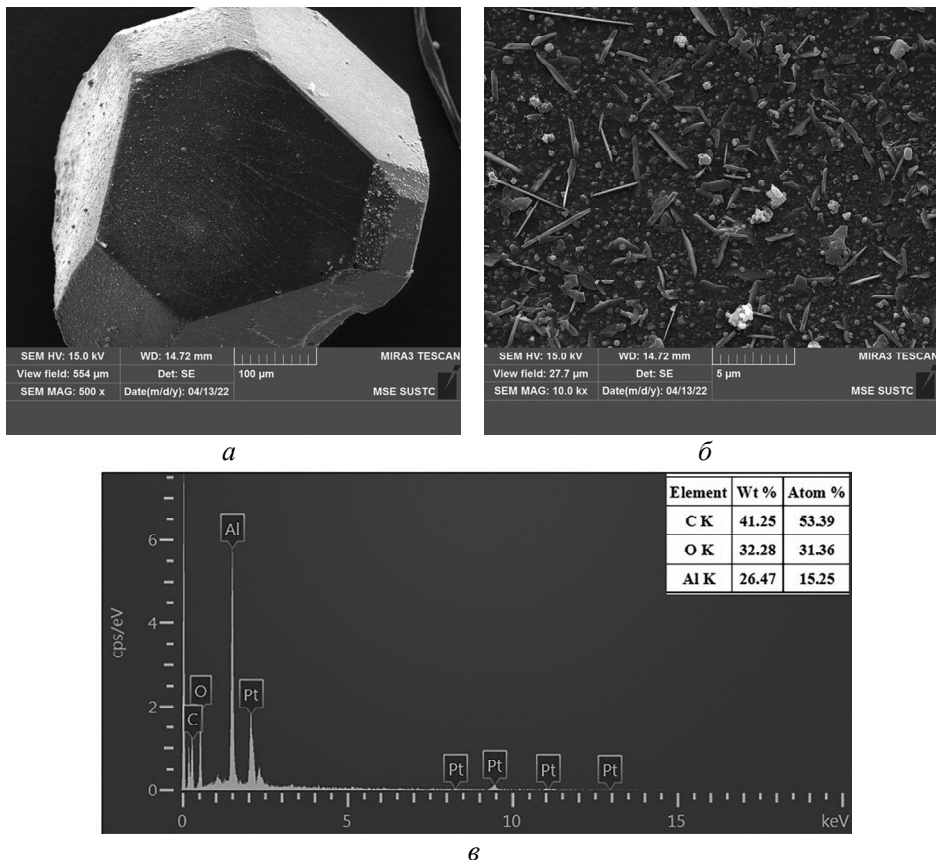
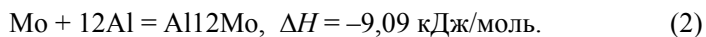
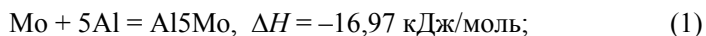


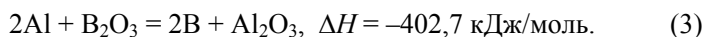
Рис. 3. СЕМ-зображення за збільшення $\times 500$ (а) і $\times 10000$ (б) та енергодисперсійна рентгенівська спектроскопія алмазних частинок з покриттям (в).

У $[14] \text{MoAlB}$ було отримано за допомогою реакції теплового вибуху з використанням $\text{Mo/Al/B}_2\text{O}_3$. Механізм цієї реакції полягає в наступному.

Спочатку Mo реагує з Al з утворенням сполуки AlMo_x :



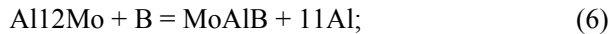
Через надзвичайно низьку кількість тепла, що виділяється в результаті реакцій (1) і (2), описаних вище, не може відбутися тепловий вибух. Під спільною дією допоміжного нагрівання в печі для термообробки відбулася хімічна реакція між Al та B_2O_3 з утворенням B та Al_2O_3 :



Через високе тепловиділення реакції (3) вона не може достатньо збудити всю реакційну систему і, відповідно, спричинити тепловий вибух. Надалі може статися така реакція:



Нарешті, MoB реагує з Al або AlMo_x реагує з B для синтезу MoAlB :



На рис. 4 зображено криву реакції теплового вибуху компактів $2\text{Mo}/4\text{Al}/\text{B}_2\text{O}_3$. Температура, за якої зразок почав реагувати, становила ~ 965 К. Реакція була дуже інтенсивною, і температура згоряння досягла 2289 К. Цей результат показав, що тепловий вибух реакційної системи вивільнив велику кількість тепла, що спричинило водночас більш високу температуру.

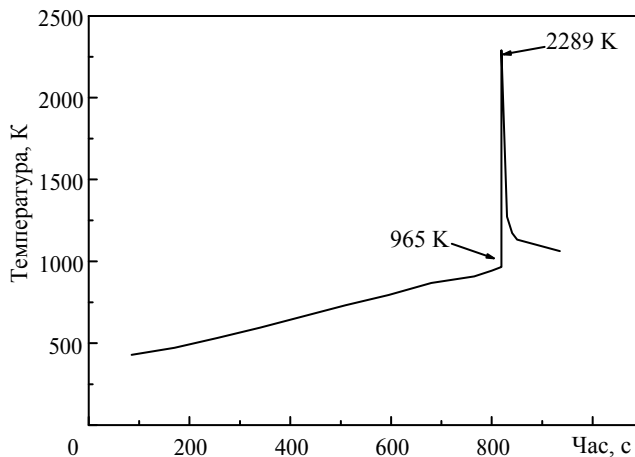


Рис. 4. Залежність температури від часу в процесі теплового вибуху в компакті $2\text{Mo}/4\text{Al}/\text{B}_2\text{O}_3$.

На рис. 5, а показано зміну вільної енергії Гіббса ΔG можливих хімічних реакцій утворення карбїду, які відбуваються з Mo , Al , B і C : з термодинамічної точки зору такі елементи, як Mo , Al і B , можуть вступати в хімічні реакції з атомами вуглецю на поверхні алмазу та утворювати відповідні карбїди. Однак необхідною умовою для твердотільних реакцій є те, що ці елементи мають бути в повному контакті з частинками алмазу. Враховуючи те, що ці частинки розміщені нижче слабко зв'язаних компактів, контакт був нещільним. Крім того, інерційність алмазів особливо висока. Отже, вищевказані карбїди не легко утворюються навіть за високих температур.

Газофазна сублимація матеріалів тісно пов'язана з температурою і тиском. Коли тиск насиченої пари твердої речовини дорівнює тиску навколишнього середовища, тверда речовина починає сублимувати. Дані про тиск насиченої пари Al , B і Mo поблизу температури горіння, яка може бути досягнута тепловим вибухом зразка, наведено в таблиці [15], де показано, що коли компакт зазнав теплового вибуху і було досягнуто найвищої температури, тільки тиск насичених парів Al був дуже близьким до нормального тиску. З врахуванням такого фактору, як розсіювання тепла в системі, виміряна температура була нижчою за фактичну температуру системи. Тому можна припустити, що під час реакції Al може сублимуватися і розпорошуватися на поверхню алмазних частинок. Однак значення тиску насиченої пари B та Mo були дуже низьки-

ми, що вказує на те, що вони не можуть сублімуватися та напилюватися на поверхню алмазних частинок.

Співвідношення тиску пари та температури елементів Al, B та Mo

Елемент	Температура, К	Тиск пари, МПа
Al	2331	0,1
B	2273	$59,3 \cdot 10^{-6}$
Mo	2370	$0,013 \cdot 10^{-6}$

За даними, наведеними на рис. 4 і 5, а, можна зробити висновок, що під дією реакції теплового вибуху, Al у зразку може сублімуватися та осідати на поверхню алмазних частинок. Наслідком стала серія хімічних реакцій.

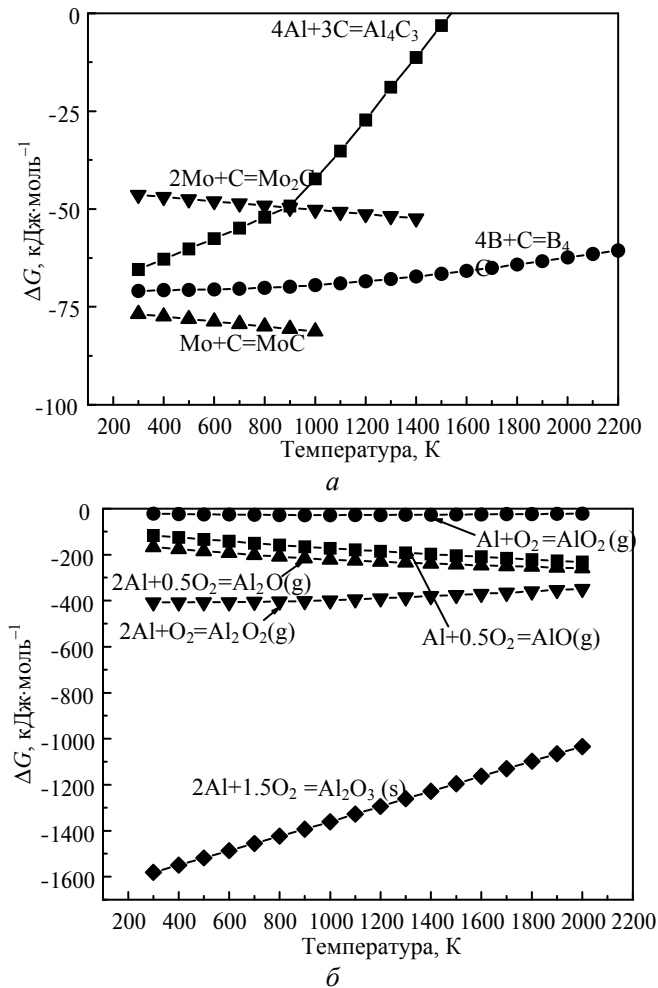


Рис. 5. Зміна вільної енергії Гіббса ΔG в залежності від температури можливих хімічних реакцій з утворенням карбіду, які відбуваються в Mo, Al, B і C (а) та системи Al–O₂ (б).

На рис. 5, б показано температурну залежність ΔG реакції типових продуктів оксиду алюмінію, утворених хімічною реакцією системи Al–O. Показано, що Al і O₂ легко реагують з утворенням різних продуктів глинозему. Серед цих продуктів найбільш стабільним виявився Al₂O₃.

Порівняння значень ΔG під час утворення Al_4C_3 (див. рис. 5, а) також показало, що ΔG у разі утворення оксиду алюмінію було набагато більш негативним. Тому оксиди легше утворюються в покритті на поверхні алмазних частинок, ніж карбіди.

Виходячи з наведеного вище аналізу, висока температура, спричинена реакцією теплового вибуху, може спонукати летючий Al у сировині до швидкої сублімації та реакції зі слідами O_2 у печі з утворенням продуктів оксиду алюмінію. Ці речовини осідають на поверхні алмазних частинок і утворюють покриття.

На рис. 6 показано міцність на вигин підготовленого алмазного шліфувального інструменту, виготовленого на основі алмазного абразиву без покриття (зразок S0) та з покриттям (зразок S1). Алмаз не пройшов гальванічної обробки, і його зчеплення зі сполучною речовиною було слабким, міцність на вигин становила 58,3 МПа. Після гальванічної обробки утримуюча сила сполучного агента значно зросла, що привело до підвищення міцності на вигин до 67,6 МПа. Очевидно, гальванічна обробка посприяла з'єднанню між покриттям на поверхні алмазу та зв'язкою, тим самим покращила зчеплення алмазу зі зв'язкою і, зрештою, також ефективність інструменту.

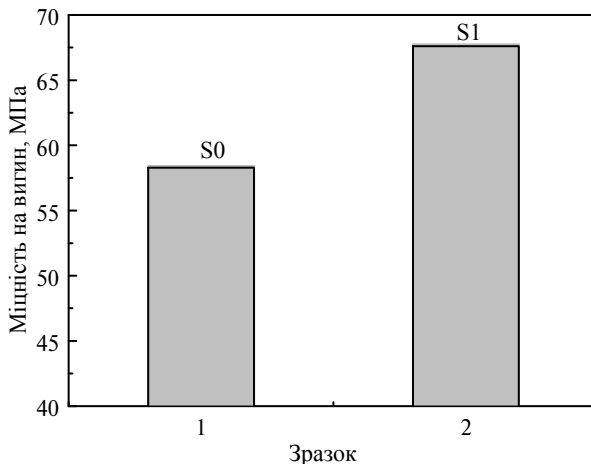


Рис. 6. Міцність на вигин підготовленого алмазного шліфувального інструменту, виготовленого на основі алмазного абразиву без покриття (зразок S0) та з покриттям (зразок S1).

Отже, авторами запропоновано новий метод нанесення покриття на алмазні частинки, а саме використання високої температури, що виникає в результаті реакції теплового вибуху, для індукції сублімації леткого Al у сировинній системі та його осадження на поверхні алмазних частинок. Перевага цього методу полягає в тому, що під час підготовки необхідних продуктів за допомогою теплового вибуху повністю використовується висока температура, що утворюється в результаті реакції, для створення покриття поверхні алмазу. Цю технологію можна поширити на інші системи реакції теплового вибуху, що містять летючі речовини.

ВИСНОВКИ

Запропоновано новий метод використання високої температури, що виникає в результаті реакції теплового вибуху, для нанесення покриття Al– Al_2O_3 на поверхню алмазу. Al спочатку осідає на поверхні алмазних частинок і реагує із незначною кількістю кисню навколишнього середовища з утворен-

ням Al_2O_3 . Таким способом утворюється покриття $Al-Al_2O_3$ на поверхні алмазних частинок.

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють, що вони не мають конфлікту інтересів.

ПОДЯКИ

Автори висловлюють подяку за план ключових наукових досліджень коледжу та університетам провінції Хенань (22A430041, 21A460036, 23A430026), спеціальні фонди для витрат на базові наукові дослідження Технологічного університету Чжуньюань (K2022YY006), провідній групі інновацій Чженчжоу та Henan Innovative, технологічній групі з технології алмазного покриття та надтвердих композитних матеріалів (СХТД 2013048), студентському проєкту інновацій та підприємництва Технологічного університету Чжуньюань (202210465105), програмі для інноваційної дослідницької групи (у галузі науки та технологій) в Університеті провінції Хенань (23IRTSTHN019).

Baoyan Liang, Yitong Luo, Wangxi Zhang, Jizhou Zhang,
Mingli Jiao
Materials and Chemical Engineering School,
Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou, P.R. China
Sputtering coating on the surface of diamond particles using
high temperature generated by thermal explosion reaction

A new method of coating diamond particles was proposed in this paper, that is, using the high temperature generated by the thermal explosion reaction to induce the sublimation of volatile substances in the raw material and then deposit them on the surface of diamond particles to form one coating. The thermal explosion reaction of Mo/Al/B₂O₃ system was selected as an example. Results showed the high temperature generated by the thermal explosion reaction may induce a certain amount of Al volatilization. Al was deposited on the surface of diamond particles and reacted with trace oxygen in the environment to form Al₂O₃. Thus, Al-Al₂O₃ composite was coated on the surface of diamond particles.

Keywords: coating; diamond; thermal explosion reaction; high temperature; sublimation.

1. Lavrinenko V.I. Current advances in the development of abrasive tools and investigation of diamond abrasive machining processes (materials science approach). Review. *J. Superhard Mater.* 2018. Vol. 40. P. 348–354.
2. Ren S.B., Shen X.Y., Guo C.Y., Liu N., Zang J.B., He X.B., Qu X.H. Effect of coating on the microstructure and thermal conductivities of diamond–Cu composites prepared by powder metallurgy. *Comp. Sci. Tech.* 2011. Vol. 71, no. 13. P. 1550–1555.
3. 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.
4. Zhu Z.D., Liu H., Zhang T., Xiao C.J., Li Z.X. Research progress of plating technology on the diamond surface and its application. *Superhard Mater. Eng.* 2021. Vol. 3. P. 28–32.
5. Hou K.H., Han-Tao W., 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.
6. Yan N., Zhao D. P., Wang L, Zou Q., Xi Y.Y., Guo X.P., Wang B., Wang Z.L., Wang L.P., Dai W.J., Wang M.Z., Zhao Y.C. Preparation and sintering of silica-coated ultrafine diamonds vitrified bond composite powders. *Int. J. Refrac. Met. Hard Mater.* 2014. Vol. 43. P. 212–215.
7. Liang X., Zhan G.D., King D.M., McCormick J.A., Zhang J., George S.M., Weimer A.W. Alumina atomic layer deposition nanocoatings on primary diamond partitles using a fluidized bed reactor. *Diam. Relat. Mater.* 2008. Vol. 17, no. 2. P. 185–189.

8. 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.
9. 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.
10. Liu Y.N., Sun Z., Cai X.P., Jiao X., Feng P. Fabrication of porous FeAl-based intermetallics via thermal explosion. *T. Nonferr. Metal. Soc.* 2018. Vol. 28, no. 6. P. 1141–1148.
11. 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.
12. 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.
13. Li Q., Zhang Q., Liang B.Y., 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.
14. Liang B.Y., Feng X.C., Zhang W.X., Yang L. Preparation of high-content MoAlB by thermal explosion from Mo/Al/B₂O₃ system. *J. Mater. Res. Tech.* 2022. Vol. 18. P. 2077–2082.
15. Honig R.E., Kramer D.A. Vapor pressure data for the solid and liquid elements. *RCA Review.* 1969. Vol. 30. P. 285–305.

Надійшла до редакції 04.07.23

Після доопрацювання 29.10.23

Прийнята до опублікування 30.10.23