УДК 621.921.34:666.792.3:544.431.7:621.793.16

He Zhao^{1,} *, Yanhong Wang², Yitong Luo³, Baoyan Liang³ ¹School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan, P.R. China ²School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan, P.R. China ³Materials and Chemical Engineering School, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou, P.R. China *zhaohe2022@126.com

Швидке осадження карбідів металів на поверхні алмазних частинок, викликане реакцією теплового вибуху

Показано, що вакуумно-термічна обробка суміші металевих порошків (Ті, Cr або W) та алмазних частинок за допомогою високої температури, яка виникала в результаті термо-вибухової реакції Ni–Al компакта, сприяла швидкій сублімації металевих порошків з утворенням карбідного покриття. Металеві елементи швидко випаровувалися і осідали на поверхні алмазних частинок після термічного вибуху, а на поверхні алмазних частинок утворилося різнорідне карбідне покриття. Карбіди, що утворилися в покритті, були нанорозмірними або субмікророзмірними. Механізм формування покриттів пояснено з урахуванням термодинамічної реакції і тиску насиченої пари.

Ключові слова: метал, покриття, алмаз, термо-вибухова реакція,

карбід.

вступ

Алмаз має надзвичайно високу твердість і зносостійкість, а також чудові оптичні, електричні, теплові та інші властивості. Його використовують для виготовлення алмазообробного інструменту, термоінтерфейсних композитів та алмазних напівпровідникових матеріалів [1]. Однак ковалентний зв'язок атомів вуглецю в алмазі призводить до того, що матриця не може ефективно змочувати поверхню алмазу. Результатом є низька міцність зчеплення і низька теплопровідність між алмазом і матрицею [2]. Тому необхідно модифікувати поверхню алмазу [3, 4], щоб покращити поверхневу активність алмазу, зменшити міжфазну енергію між алмазом і матеріалом матриці та покращити їхню міжфазну міцність зчеплення, теплопровідність і дисперсійну стабільність.

Металізація поверхні алмазу [5–7] передбачає покриття поверхні алмазу металевою плівкою або міжфазну реакцію з утворенням карбідного шару за допомогою технології гальванопластики. Суцільне і щільне металізоване покриття на поверхні алмазу дозволяє досягти хорошого міжфазного зчеплення і гальмує термічне пошкодження алмазу для поліпшення зварюваності і спікливості алмазу. Методи нанесення покриттів для модифікації металізації на поверхні алмазу переважно включають вакуумне мікровипаровування [8, 9], магнетронне розпилення [10], високотемпературне вакуумно-дифузійне покриття [11] та покриття в сольовій ванні [12]. Металом для нанесення покриттів є переважно Ni, Ti, W, Cr тощо.

© HE ZHAO, YANHONG WANG, YITONG LUO, BAOYAN LIANG, 2025

Ці технології зазвичай вимагають більшого часу обробки і вищого ступеня вакууму, наприклад, вакуумне мікровипаровування [8, 9] і високотемпературне вакуумне дифузійне покриття [11]. Деякі технології також мають більш високі вимоги до обладнання, наприклад, магнетронне розпилення [10]. Порівняно з цими поширеними технологіями нанесення покриттів, технологія термовибухової реакції [13] має унікальні переваги – високу температуру реакції, низьке енергоспоживання та надзвичайно короткий час реакції. У попередніх дослідженнях авторів [14, 15] було використано алмазовмісні компакти для проходження термо-вибухових реакцій і таким способом досягали нанесення покриття на поверхню алмазу. Недоліком нанесення покриттів методом термічного вибуху є необхідність просіювання та відокремлення алмазних частинок після реакції. Ця вимога збільшує складність нанесення покриття. Крім того, коли розмір частинок алмазу подібний до розміру частинок зв'язуючого матеріалу, відокремити їх складно.

У даній експериментальній роботі було досліджено можливість досягнення високої температури в результаті термо-вибухової реакції Ni–Al компакта. Використання високої температури може сприяти швидкій сублімації металевих елементів і нанесенню покриття на поверхню алмазних частинок, тим самим сприяти швидкому покриттю поверхні алмазу за короткий час. Порошки сильних карбідоутворюючих елементів (Ti, Cr або W) та алмазні частинки піддавали вакуумно-термічній обробці. З використанням високої температури, що генерувалася напівфабрикатом компакта Ni–Al, який може зазнати теплового вибуху, ці металеві елементи були швидко сублімовані і осаджені на поверхню алмазу.

ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Експериментальними матеріалами були порошок Ni (чистотою > 99,0 %, iз середнім розміром частинок 53 мкм), порошок Al (чистотою > 99,0 %, iз середнім розміром частинок 53 мкм), порошок Ti (чистотою > 99,0 %, iз середнім розміром частинок 1 мкм), порошок Cr (чистотою > 99,0 %, iз середнім розміром частинок 1 мкм), порошок W (чистотою > 99,0 %, iз середнім розміром частинок 1 мкм), порошок W (чистотою > 99,0 %, iз середнім розміром частинок 1 мкм), порошок (із середнім розміром частинок 100 нм) та алмазний порошок (із середнім розміром частинок 125 мкм). Порошки Ti, Cr або W змішували з алмазним порошком у мольному співвідношенні 1:3за допомогою кульового розмелювання протягом 1 год для рівномірного змішування.

Вищезгадані змішані порошки поміщали в сталеве кільце (діаметром 10 мм і товщиною 3 мм). Компакти Ni–Al (з молярним співвідношенням 1:1 і діаметром 12 мм), здатні до термічного вибуху, розміщали на обох кінцях сталевого кільця. Компакти Ni–Al і сталеве кільце поміщали у графітовий тигель і закривали кришкою, потім його поміщали в трубчасту піч. Система нагріву була наступною: ступінь вакууму – ~ 0,1 Па, швидкість нагріву – 20 °C/хв, температура нагріву – 700 °C, час витримки – 1 хв. Після термічного вибуху змішаний порошок просіювали через сито з отворами 200 меш. Через те, що розмір частинок покритих металів (1 мкм або 100 нм) був значно меншим за отвір сита з отворами 200 мкм (~ 76 мкм), в той час як розмір частинок алмазу був набагато більшим за отвір. Отже, у разі використання сита для розділення частинки металу з покриттям можуть бути відсіяні, в той час як частинки алмазу можуть залишитися всередині сита, таким способом відокремлюючи алмаз від металу з покриттям. Відокремлені алмазні частинки були позначені як TD, CD і WD.

Виникнення алмазних частинок спостерігали за допомогою електронного мікроскопа YF001201 Leyue. Для аналізу фазового складу синтезованих зразків використовували рентгенівський полікристалічний дифрактометр Rigaku Ultima IV з обертовою мішенню (СиКα-випромінювання). Мікроструктуру зразків досліджували за допомогою растрової електронної мікроскопії (PEM) FEI QUANTA FEG250 у поєднанні з енергодисперсійним спектрометром.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 показано зовнішній вигляд алмазної сировини (*a*) та TD (δ), CD (*b*), WD (*c*), отриманих після термічної обробки. Алмазна сировина була блідо-жовтою і напівпрозорою. Покриття поверхні алмазних частинок було щільним, про що насамперед свідчить їхнє почорніння (див. рис. 1, δ –*c*).



Рис. 1. Мікроскопічне зображення алмазної сировини (a) та зразків TD (δ), CD (θ) і WD (z).

Рентгенограми алмазної сировини та зразків алмазів, отриманих після термообробки наведено на рис. 2, де видно, що основними фазами поверхневого покриття TD після термообробки були Ti i TiC. Основними фазами поверхневого покриття зразка CD були Cr_3C_2 та Cr_7C_3 , основною фазою поверхневого покриття WD був WC_{1-x} . Наведені вище результати рентгенофазового аналізу показали, що елементи покриття реагували з елементом C на поверхні алмазних частинок й утворювали відповідні карбіди.

На рис. З показано зображення сканувального електронного мікроскопа (СЕМ), зразків TD (a, δ), CD (e, c) і WD (∂ , e), отриманих після термообробки (збільшену поверхню алмазних частинок показано на рис. З, δ , c, e). Поверхневе покриття TD (див. рис. З, δ) складалося з розплавленого Ti і великої кількості наночастинок TiC, що було підтверджено енергодисперсійною рен-

тгенівською спектроскопією (ЕРС). Середній розмір частинок ТіС становив 56 нм, а поверхня зразка CD була покрита багатьма дрібними частинками (див. рис. 3, *г*). Поверхня деяких наночастинок була близькою до поверхні алмазу, їхній середній розмір дорівнював ~ 30 нм. Інші частинками були субмікронними із середнім розміром ~ 200 нм. За допомогою ЕРС можна підтвердити, що ці фази були карбідом хрому. Поверхня зразка WD також містила багато нанорозмірних частинок WC.



Рис. 2 Рентгенограми алмазної сировини та зразків алмазів після термообробки: алмаз (\mathbf{V}), TiC (Δ), Ti ($\mathbf{\bullet}$), Cr₃C₂(\Diamond), Cr₇C₃($\mathbf{\bullet}$), WC_{1-x}(\Box).

Результати СЕМ показали, що розмір і форма частинок алмазу залишилися незмінними (див. рис. 3, a, b, d). На поверхні алмазу після термічної обробки утворилася велика кількість дрібних частинок карбіду. Це явище було пов'язано насамперед з надзвичайно коротким часом термо-вибухової реакції, який, як правило, становив 2–3 с. Через надзвичайно короткий час температури горіння теплового вибуху, в якому знаходився зразок, достатній ріст частинок карбіду був ускладнений. Зрештою, покриття мало багато дрібних наночастинок.

Залежність вільної енергії Гіббса (ΔG) реакції різних карбідних продуктів від температури показано на рис. 4, де видно, що ці металічні елементи можуть спонтанно реагувати з вуглецем з утворенням різних карбідних продуктів [16]. І навпаки, ТіС і карбід хрому утворюються набагато легше, ніж WC.

Залежність між тиском насиченої пари і температурою трьох металів [17] показано на рис. 5, де видно, що у вакуумному середовищі зі збільшенням ступеня вакууму металеві елементи були більш схильні до випаровування. Необхідна температура нагріву також була нижчою. За тиску ~ 10^{-1} Па у вакуумній реакційній камері, якого можна досягти в цьому дослідженні, температури, за яких Cr, Ti i W можуть досягти тиску насиченої пари, мають бути 1580, 1800 і 3537 К відповідно. Температура горіння Ni–Al компакта досягала 2223 К [18], що, очевидно, було вищим за температуру випаровування Cr i Ti в цьому експерименті. Це забезпечило швидке осадження Cr i Ti на поверхню алмазних частинок. Температура випаровування W була набагато вищою за температуру, що утворюється під час згоряння Ni–Al тіла. На рис. 4 видно, що WC також важко утворюється з погляду термодинаміки. Ефект квантового розміру і поверхневий ефект наноматеріалів визначають багато їхніх фізичних і хімічних властивостей. Дослідження [19] показує, що зменшення роз-

міру частинок металу може значно сприяти збільшенню тиску насиченої пари. Було виявлено, що мікророзмірний порошок W, такого ж розміру, як Cr і Ті, не можна нанести на поверхню алмазу, тому використовували нанорозмірні порошки W, у результаті чого було отримано гарне покриття поверхні алмазу.



Рис. 3. СЕМ-зображення TD (a, δ) , CD (b, c) та WD (d, e) зразків.

На основі наведеного вище аналізу виявлено, що висока температура, яка утворюється в результаті термо-вибухової реакції, може сприяти швидкій сублімації металів у сировині. Пара металу спочатку адсорбується на поверхні алмазу. Адсорбовані атоми металу були сильними карбідоутворюючими елементами, тому вони реагували з атомами вуглецю на поверхні алмазу. Завдяки безперервній адсорбції атомів металу і безперервній дифузії в атоми вуглецю сформувалося карбідне покриття. Отже, запропоновано новий метод покриття алмазних частинок, що використовує високу температуру, яку генерують тепловим вибухом для індукування сублімації елементів Ті, Сг або W в сировинній системі та їхнього осаджування на поверхню алмазних частинок. Перевагами цього методу є використання високої температури, яка виникає під час теплового вибуху, і реалізація швидкого покриття поверхні алмазу. Цей метод також може бути використаний для інших металевих елементів з високою спорідненістю до алмазу, таких як молібден і вісмут.



Рис. 4. Зміна вільної енергії Гіббса (ΔG) можливих хімічних реакцій утворення карбідів, що відбуваються в металі (Ti, Cr, W) та вуглеці: $3Cr_7C_3 + 5C = 7Cr_3C_2(I)$, W + C = WC (2), $3Cr + 2C = Cr_3C_2(3)$, 7Cr + $3C = Cr_7C_3(4)$, Ti + C = TiC (5).



Рис. 5. Залежності тиску насиченої пари Cr (1), Ті (2) та W (3) від температури.

ВИСНОВКИ

Доведено можливість швидкого випаровування та осадження сильних карбідоутворюючих елементів (Ті, Сг або W) на поверхню алмазних частинок з використанням високої температури, що генерується термо-вибуховою реакцією. Ці метали швидко осідали на поверхні алмазних частинок і утворювали карбіди з вуглецем, що мали нано- або субмікронні розміри.

Пояснено механізм формування покриттів з урахуванням термодинамічної реакції і тиску насиченого випаровування.

подяки

Автори дякують за підтримку в рамках виконання Ключового плану науково-дослідних проєктів коледжів та університетів провінції Хенань (22А430041, 21А460036, 23А430026).

КОНФЛІКТИ ІНТЕРЕСІВ

Автори заявляють про відсутність конфлікту інтересів.

He Zhao¹, Yanhong Wang², Yitong Luo³, Baoyan Liang³ ¹School of Materials Science and Engineering, Taiyuan University of Science andTechnology, Taiyuan, P.R. China ²School of Chemical Engineering and Technology, North University of China, Taiyuan, P.R. China ³Materials and Chemical Engineering School, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou, P.R. China Thermal explosion reaction induced rapid deposition of metal carbides on the surface of diamond particles

A mixture of metal (Ti, Cr, or W) powders and diamond particles was subjected to vacuum-heat treatment. The high temperature generated by the thermal-explosion reaction of the Ni–Al compact promoted the rapid sublimation of the metal powders, forming a carbide coating. Results showed that these metal elements evaporated rapidly and were deposited onto the surface of the diamond particles after the thermal explosion. The difference carbide coating was formed onto the surface of diamond particles. The carbides that formed in the coating were nanoscale or sub-microscale. Finally, the formation mechanism of coatings was explained from the perspectives of reaction thermodynamics and saturated evaporation pressure.

Keywords: metal, coating, diamond, thermal-explosion reaction, carbide.

- Lavrinenko V.I. Current advances in the development of abrasive tools and investigation of diamond abrasive machining processes (Materials science approach). Review. J. Superhar. Mater. 2018. Vol. 40, no. 5. P. 348–354.
- Artini L., Muolo M.L., Passerone A. Diamond-metal interfaces in cutting tools: A review. J. Mater. Sci. 2012. Vol. 47, no. 7. P. 3252–3264.
- Miller J.B., Brown D.W. Photochemical modification of diamond surfaces. *Langmuir*. 1996. Vol. 12, no. 24. P. 5809–5817.
- Du Q.B., Wang X.X., Zhang S.Y., Long W.M., Zhang L., Jiu Y.T., Yang C.L., Zhang Y.P., Yang J. Research status on surface metallization of diamond. *Mater. Res. Express.* 2020. Vol. 6, no. 12, art.122005.
- Shi Z., Dao M., Tsymbalov E., Suresh S. Metallization of diamond. Proc. Nati. Acad. Sci. 2020. Vol. 117, no. 40. P. 24634–24639.
- Efimenko L.P., Bogdanov S.P., Sychev M.M. Review: Diamond metallization as a method of improving the efficiency of superhard materials. 2021. *Glass Phys. Chem.* Vol. 46, no. 6. P. 605–613.
- 7. Sichkar M.S. Pressure-induced metallization of diamond at room temperature. J. Superhard Mater. 2020. Vol. 42, no. 3. P. 177–189.
- Zhou Y., Zang J., Su S., Zhang C., Zhao L., Yuan Y., Wang Y., Lu J., Xu X., Zhang P. Mechanochemical grinding diamond film using titanium-coated diamond active abrasives prepared by vacuum micro-evaporation coating. *Appl. Surf. Sci.* 2023. Vol. 638. P. 158094–158096.
- Mallik A.K., Lloret F., Gutierrez M., Rouzbahani R., Pobedinskas P., Shin W., Haenen K. Deposition and characterisation of a diamond/Ti/diamond multilayer structure. *Coatings*. 2023. Vol. 13, no. 11. P. 1914–1929.
- 10. Zhu Y., Zheng B., Yao W., Cao L. The interface diffusion and chemical reaction between a Ti layer and a diamond substrate. *Diam. Relat. Mater.* 1999. Vol. 8, no. 6. P. 1073–1078.

- Walid M.D., Hee S.P., Soon H.H. Fabrication of TiN/cBN and TiC/diamond coated particles by titanium deposition process. *Trans. Nonferr. Metal. Soc. China.* 2014. Vol. 24, no. 11. P. 3562–3570.
- 12. Tamburri E., Carcione R., Vitale F., Valguarnera A., Macis S., Lucci M., Terranova M. Exploiting the properties of Ti-doped CVD-grown diamonds for the assembling of electrodes. *Adv. Mater. Interfaces.* 2017. Vol. 4, no. 18. P. 1700222–1700232.
- 13. Liu Y., Sun Z., Cai X., Jiao X., Feng P. Fabrication of porous FeAl-based intermetallics via thermal explosion. *Trans. Nonferr. Metal. Soc. China.* 2018. Vol. 28, no. 6. P. 1141–1148.
- 14. Liang B., Dai Z., Zhang Q., Zhang W., Zhang R., Liu Y., Yang L. Coating of diamond by thermal explosion reaction. *Diam. Relat. Mater.* 2021. Vol. 119. P. 108572–108577.
- 15. Zhao H., Yin X., Wang Y. Coating diamond surfaces in a Ti/Si/carbon black/diamond system via thermal explosion. *Diam. Relat. Mater.* 2022. Vol. 12. P. 109195–109196.
- 16. Ye D.L., Hu J.H. Practical Inorganic Thermodynamic Data Book. (2nd ed). Metallurgical Industry Press, 2002.
- 17. Honig R.E., Kramer D.A. Vapor pressure data for the solid and liquid elements. *RCA Review*. 1969. Vol. 30. P. 285–305.
- Jiao X., Liu Y., Cai X., Wang J., Feng P. Progress of porous Al-containing intermetallics fabricated by combustion synthesis reactions: a review. *J. Mater. Sci.* 2021. Vol. 56, no. 20. P. 11605–11630.
- Sarathi R., Sindhu T.K., Chakravarthy S.R., Sharma A., Nagesh K.V. Generation and characterization of nano-tungsten particles formed by wire explosion process. *J. Alloys Comp.* 2009. Vol. 475, nos. 1–2. P. 658–663.

Надійшла до редакції 24.04.24

Після доопрацювання 21.08.24

Прийнята до опублікування 02.09.24