

УДК 621.762.922.02

**Е. А. Пащенко, В. И. Лавриненко**, доктора технических наук; **В. Н. Ткач**, д-р физ.-мат. наук, **Г. Д. Ильницкая, В. В. Смоквина, О. О. Пасечный, А. А. Девицкий**, кандидаты технических наук, **И. Н. Зайцева, В. В. Тимошенко, Е.А. Барановская**<sup>1</sup>;  
**Е. В. Ищенко**, д-р хим. наук; **С. В. Гайдай**, канд. хим. наук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

<sup>2</sup>Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Украина

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ, МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ КОМПОЗИЦИОННЫМИ ПОКРЫТИЯМИ**

*Приведены результаты термодесорбционных исследований алмазов марки АС20 зернистостью 100/80, металлизированных композиционным покрытием Ni–Al с добавками и без добавок нанопорошков углеродных трубок. Установлено, что при создании на поверхности алмазов металлизированных композиционных покрытий Ni–Al увеличивается их удельная площадь поверхности и повышается стойкость к окислению по сравнению с исходными шлифпорошками без металлизированных покрытий.*

*Показано, что металлизированные композиционные покрытия Ni–Al с добавками нанопорошков углеродных трубок обеспечивают образование скелетной структуры покрытия, что способствует увеличению удельной площади поверхности.*

**Ключевые слова:** термодесорбционные исследования, металлизированные композиционные покрытия, нанопорошки углеродных трубок, удельная площадь поверхности.

### **Введение**

Развитие инструментального производства, необходимость обработки новых труднообрабатываемых материалов, поиск путей энергосбережения диктуют потребность получения композиционных покрытий с новыми свойствами, позволяющими укреплять электризацией и функционированием термоЭДС в зоне контакта инструмента с деталью.

Одним из путей повышения износостойкости алмазно-абразивного инструмента и увеличения алмазоудержания является металлизация алмазов различными покрытиями [1–3]. В настоящее время покрытия дифференцированы по методам нанесения, их видам, областям применения в инструменте на металлических, органических, металлоорганических связках и соответствующим им обрабатываемым материалам [1].

В результате ранее проведенных исследований установлено, что к причинам алмазоудержания относится, во-первых, граничное химическое взаимодействие с элементами покрытия при высокотемпературном изготовлении инструментов на металлических связках, во-вторых, диффузионное взаимодействие на границе покрытие – связка. В результате вокруг зерна алмаза образуется легированная зона с повышенными прочностными свойствами [5].

Цель настоящей работы – исследовать физико-химические характеристики синтетических алмазов, металлизированных композиционными покрытиями на порошках алмаза марки АС20 зернистостью 100/80 с добавками нанопорошков углеродных трубок (УНТ).

### **Методика исследования**

Металлизированные методом химического восстановления Ni (25 масс.%) порошки алмаза были покрыты методом обкатки в присутствии специального связующего

тонкодисперсным порошком алюминия марки АСД крупностью –40 мкм. Добавки порошков углеродных трубок не превышали 2 масс.%. Высушенные образцы спекали в печи в воздушной среде при температуре 850 °С. Степень металлизации алмазов с композиционным покрытием составляла 70–75 масс.%.

Физико-химические характеристики исследовали с помощью масс-спектрометра МИ 1201 в температурном интервале 20–1000 °С в воздушной среде. Для этого исследуемые образцы переносили в кварцевую кювету, вакуумировали и снимали масс-спектры до температуры 800 °С; скорость нагревания составляла 10 °/мин [6].

Электронно-микроскопические исследования осуществляли с помощью электронного микроскопа ZEISS ULTRASS [7].

### Результаты исследования и их обсуждение

С помощью электронно-микроскопического анализа исследовали структуру композиционных покрытий металлизированных алмазов. Электронно-микроскопические изображения алмазов марки АС20 100/80, металлизированных композиционным покрытием Ni-Al без добавок и с добавками УНТ, показаны на рис. 1, 2.

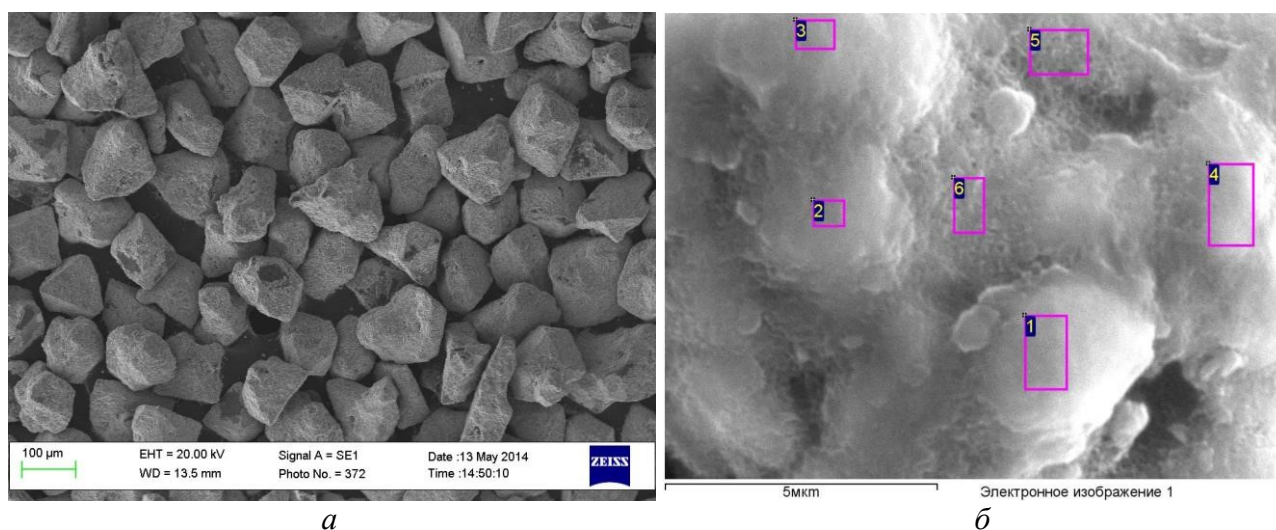
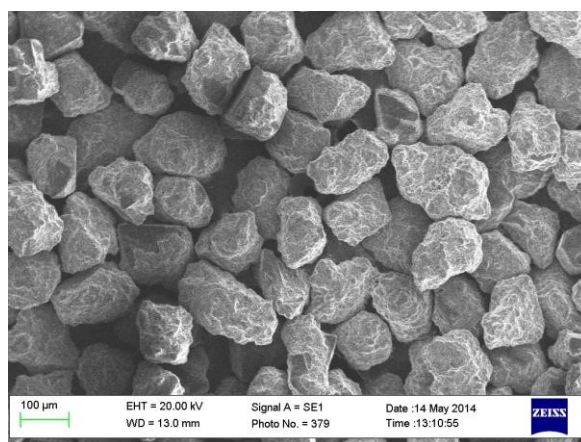


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения алмазов марки АС20 100/80, металлизированных композиционным покрытием Ni-Al: а – общий вид металлизированного порошка; б – структура поверхности покрытия



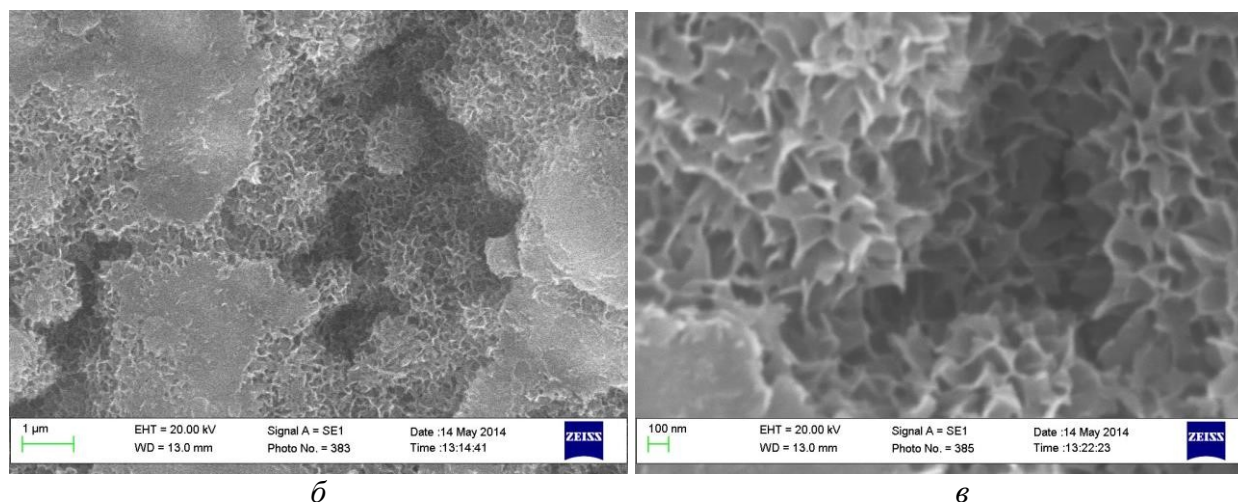


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения алмазов марки AC20 100/80, металлизированных композиционным покрытием Ni-Al с добавками УНТ: а – общий вид металлизированного порошка; б, в – структуры поверхности покрытия

Как следует из данных рис. 1 и 2, на зернах алмаза, металлизированных композиционным покрытием Ni-Al без добавок и с добавками УНТ, сформирована плотная структура, причем при добавлении УНТ в структуре покрытия просматривается скелетная структура углеродных нанотрубок (рис. 2).

Оценивали фазовое состояние покрытий с учетом, что растворимость Ni в Al в твердом состоянии (при температуре 640 °С) составляет 0,05 масс.%, а при температуре 630 °С и выше предполагается возможность образования фазы постоянного состава Ni<sub>3</sub>Al.

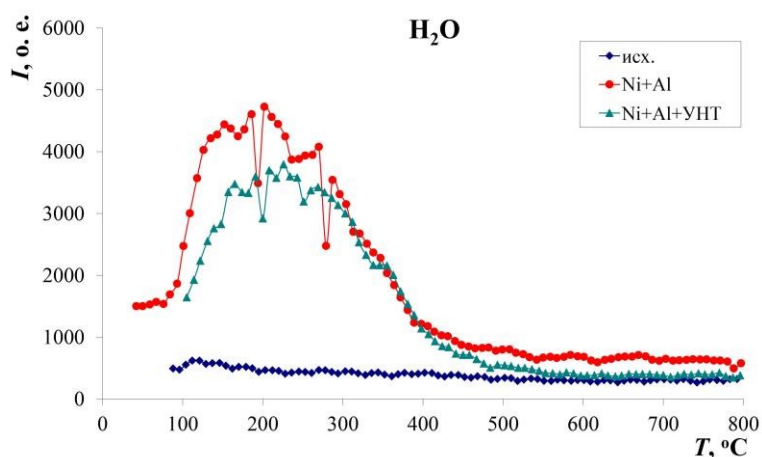


Рис. 3. Термодесорбционные кривые пара воды на поверхности алмазов марки AC20 зернистостью 100/80 исходных, металлизированных композиционным покрытием Ni-Al и металлизированных композиционным покрытием Ni-Al с добавками УНТ

Далее построили зависимости интенсивности термодесорбционных спектров от температуры для всех исследуемых шлифпорошков (рис. 3–6).

Для получения информации о состоянии поверхности шлифпорошков марки AC20 зернистостью 100/80, исходных и металлизированных композиционным покрытием Ni-Al с добавками и без добавок УНТ, снимали термодесорбционные спектры.

С помощью масс-спектрометра МИ 1201 анализировали пары воды и газов десорбированных с поверхности образцов (диоксида углерода, монооксида углерода, молекулярного кислорода).

В результате исследований установили, что поверхности всех образцов полностью покрыты ОН-группами, которые, десорбируясь с поверхности алмазов, создают молекулы воды. Термодесорбционные пики воды имеют симметричную форму и наблюдаются во всем исследуемом температурном интервале (рис. 3). Пики на кривых до температуры 200 °С свидетельствуют о наличии воды на поверхности всех образцов; после температуры 200 °С

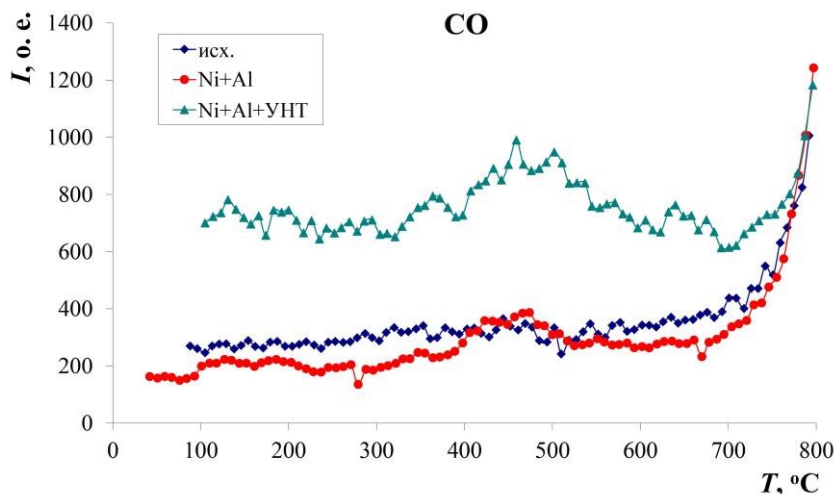


Рис. 4. Термодесорбционные кривые монооксида углерода ( $CO_2$ ) на поверхности алмазов марки AC20 зернистостью 100/80 исходных, металлизированных композиционным покрытием Ni-Al и металлизированных композиционным покрытием Ni-Al с добавками УНТ

начинает активно выделяться вода, содержащаяся в пористой структуре образцов. Присутствие воды в порошках алмаза тесно связано с их удельной площадью поверхности. Кривая исходного образца на рис. 3 указывает на наименьшее содержание воды в образце и наименьшую удельную площадь поверхности порошков алмаза. Создание на поверхности алмазов композиционного покрытия Ni-Al добавки УНТ способствует образованию более развитой

поверхности, о чем свидетельствует наибольшее содержание воды.

Термодесорбционные кривые монооксида углерода на поверхности алмазов марки AC20 зернистостью 100/80 с различными покрытиями показаны на рис. 4.

На поверхности исследуемых алмазов находятся частицы, которые на ТД-спектрах дают пики CO в широком температурном интервале. Для образцов с добавками УНТ основное количество этих частичек десорбируется в температурном интервале 300–700 °С. Очевидно, при температуре выше 700 °С алмазы разрушаются с образованием большого количества таких частичек.

Термодесорбционные кривые диоксида углерода  $CO_2$  и молекулярного кислорода  $O_2$  на поверхности алмазов марки AC20 зернистостью 100/80 исходных, с металлизированным композиционным покрытием Ni-Al и металлизированным композиционным покрытием Ni-Al с добавками УНТ, показаны на рис. 5.

Термодесорбционные спектры исследуемых шлифпорошков алмазов марки AC20 зернистостью 100/80 содержат пики диоксида углерода  $CO_2$  (рис. 5, а) и атомарного кислорода  $O_2$  (рис. 5, б). Для исходных шлифпорошков алмаза  $CO_2$  и  $O_2$  выделяются на всем температурном интервале, причем более всего при 250–600 °С.



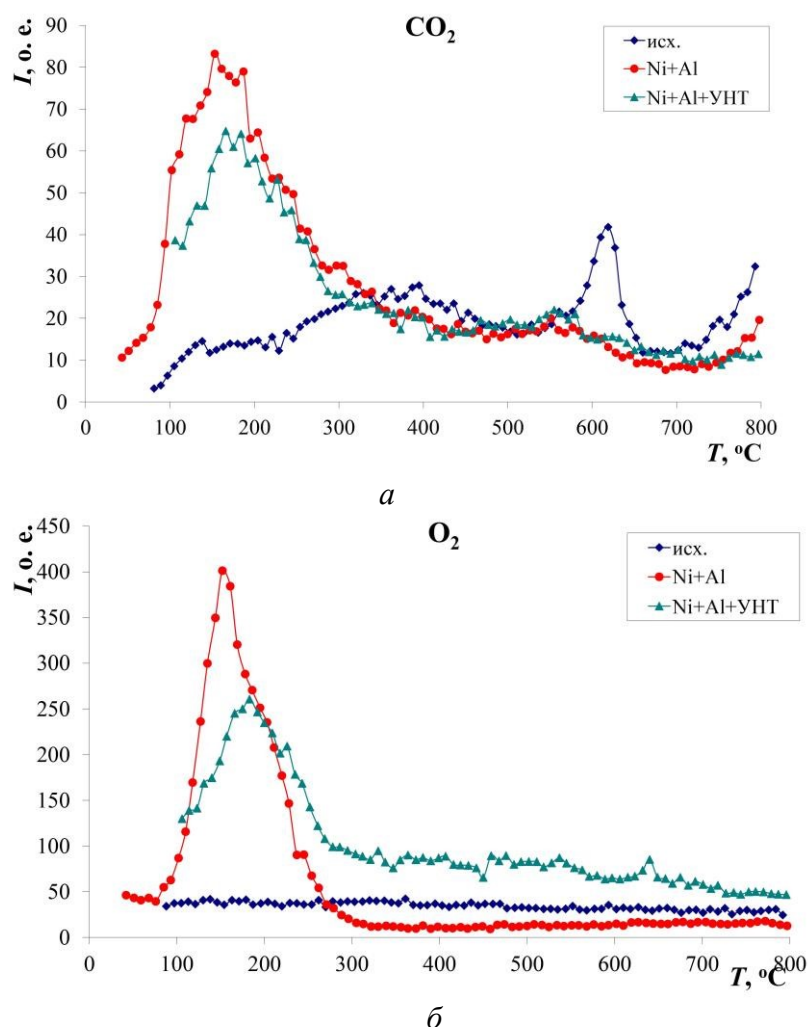


Рис. 5. Термодесорбционные кривые диоксида углерода  $CO_2$  (а) и молекулярного кислорода  $O_2$  (б) на поверхности алмазов марки AC20 зернистостью 100/80 исходных, металлизированных композиционным покрытием Ni-Al и металлизированных композиционным покрытием Ni-Al с добавками УНТ

### Выводы

1. На основании термодесорбционных исследований установлено, что при создании на поверхности алмазов марки AC20 зернистостью 100/80 металлизированных композиционных покрытий Ni-Al увеличивается их удельная площадь поверхности и повышается стойкость к окислению по сравнению с исходными шлифпорошками без металлизированных покрытий.

2. Показано, что металлизированные композиционные покрытия Ni-Al с добавками УНТ обеспечивают образование скелетной структуры покрытия, что способствует увеличению удельной площади поверхности.

Для шлифпорошков алмаза, металлизированных композиционным покрытием Ni-Al без добавок и с добавками УНТ, наблюдается подобность термодесорбционных профилей. При этом на термодесорбционных спектрах  $CO_2$  с поверхности шлифпорошков алмаза, покрытых Ni-Al с добавками и без добавок УНТ, наблюдаются пики, которые по температурным максимумам можно разделить на четыре основные формы: до  $100\text{ }^\circ\text{C}$  – физически адсорбированный  $CO_2$ ;  $\beta_2$  – форма  $T_m = 200\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\beta_3$  – форма  $T_m = 500\text{--}640\text{ }^\circ\text{C}$ ;  $\beta_4$  – форма  $T_m = 650\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ . Все пики  $CO_2$  симметричной формы. Это свидетельствует о том, что молекула  $CO_2$  образуется в поверхностном слое.

Таким образом, металлизация алмазов марки AC20 зернистостью 100/80 композиционным покрытием Ni-Al способствуют получению зерен алмаза с более развитой поверхностью и более стойких к окислению по сравнению с исходными порошками алмаза. Добавки УНТ способствуют образованию более развитой поверхности.

Наведено результати термодесорбційних досліджень алмазів марки AC20 зернистістю 100/80, металізованих композиційним покриттям Ni–Al з домішками і без домішок нанопорошків вуглецевих трубок. Встановлено, що при створенні на поверхні алмазів металізованих композиційних покриттів Ni–Al збільшується їх питома площа поверхні та підвищується стійкість до окислення порівняно з вихідними шліфпорошками без металізованих покриттів. Показано, що металізовані композиційні покриття Ni–Al з домішками нанопорошків вуглецевих трубок забезпечують утворення скелетної структури покриття, що сприяє збільшенню питомої площі поверхні.

**Ключові слова:** термодесорбційні дослідження, металізовані композиційні покриття, нанопорошки вуглецевих трубок, питома площа поверхні.

#### PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF SYNTHETIC DIAMONDS, WHICH ARE PLATED COMPOSITE COATING

Results thermodesorption researches of diamonds of mark AC20 of grinding powders 100/80 metallized coverings on basis Ni–Al with additives and without additives nanopowder carbon tubes are submitted. It is established, that creation metallized composite covering Ni–Al increases their specific area of a surface and raise resistance oxidation in comparison with initial grinding powders without metallized coverings. It is shown, that metallized composite coverings Ni–Al with additives nanopowder carbon tubes are provided the formation of skeletal structure of a covering that promotes increase in the specific area of a surface.

**Key words:** thermodesorption researches, metallized composite coverings, nanopowder carbon tubes, the specific area of a surface.

#### Литература

1. Сверхтвердые материалы. Получение и применение : монография : в 6 т. / под общ. ред. Н. В. Новикова. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля, ИПЦ «АЛКОН» НАН Украины, 2007. – Т. 6 : Алмазно-абразивный инструмент в технологиях механообработки / под ред. А. А. Шепелева. – 340 с.
2. Лавріненко В. І., Ситник Б. В., Девицький О. А. Дослідження зміни напруженості електростатичного поля при шліфуванні. Високі технології в машинобудуванні // Зб. наук. пр. НТУ «ХП». – Х., 2008. – С. 215–220.
3. Лавріненко В. І., Новіков М. В. Надтверді абразивні матеріали в механообробці: енциклопед. довідник. – К.: ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України, 2013. – 456 с.
4. Дуда Т. М. Эффективные покрытия для порошков алмаза и КНБ, их структурные особенности и области промышленного применения // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. – 2005. – С. 86–95.
5. Взаимодействие порошков синтетического алмаза с жидкими и газовыми средами / Г. П. Богатырева, М. А. Маринич, Г. А. Базалий и др. // Сверхтвердые материалы. Получение и применение. – Т. 2: Структура и свойства СТМ, методы исследования : монография : в 6 т. / под общ. ред. Н. В. Новикова; отв. ред. В. М. Перевертайло. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины, ИПЦ „АЛКОН” НАН Украины, 2004. – 288 с.
6. Loubser J.H.N., Wik J.A. Electron spin resonance in the study of diamond // Rep. Progr. Phys. – 1978. – 41. – P. 1201–1248.

Поступила 01.06.16