

4. Shulzhenko, A. A., Harhin V. H., Shishkin, V. A., Bochechka, A. A. (1989). *Polikristallicheckie materialy na osnove almaza [Diamond based polycrystalline materials]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].
5. Cannon, R. S., Topham, G. C., Pope, E. C. (2011). Patent US 7874383.
6. Tretiak, A. A. (2017). Teoreticheskoe obosnovanie, razrabotka konstruktivnykh parametrov I tekhnologii bureniia skvazhin koronkami, armirovannymi almazno-tverdosplavnymi plastinami [Theoretical substantiation, development of design parameters and technology of well drilling with crown reinforced with diamond-hard-alloy plates]. (2017). *Doctor's thesis*. Saint Petersburg [in Russian].
7. Bertagnolli, K. E., Qian, J., Wiggins, J. (2010). Application Patent US 20100307070.
8. Durfaje, A., Riz, M., King, V. (2014). Patent RU 2520319 [in Russian].
9. Keshavan, M. K., Cariveau, P. T. (2008). Application Patent US 20080302579.
10. Novikov, N. V., Shulzhenko, A. A., Harhin, V. H., Bochechka, A. A. (2003). Patent UA №34175 [in Ukrainian].
11. Lisovskii, A. F. (1984). *Mihratsiia rasplavov metallov v spechennykh kompozitsionnykh telakh [Migration of metal melts in sintered composite bodies]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian].

УДК 620.3; 66.08

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-293-299

О. І. Чернієнко, канд. техн. наук; **В. В. Гаращенко**, канд. фіз.-мат. наук; **Д. В. Соколюк**, інж.; **В. М. Ткач**, д-р фіз.-мат. наук; **О. О. Матвійчук**, канд. техн. наук; **О. О. Бочечка**, д-р техн. наук; **Е. М. Луцак**, **Т. О. Куриляк**, інженери

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України, вул. Автозаводська 2, м. Київ, 04074, E-mail: o.cherniyenko@gmail.com, garashchenko@gmail.com, dmitro.sokoliuk@gmail.com, tkach@ism.kiev.ua, o.o.matviichuk@gmail.com, bochechka@ism.kiev.ua, wehr@ukr.net, tetiana.sh@ukr.net

ВПЛИВ ТЕРМООБРОБКИ НАНОРОЗМІРНИХ ПОРОШКІВ АЛМАЗУ В АРГОНІ ТА ВОДНІ НА ЗМІНУ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ГРУП ЇХНЬОЇ ПОВЕРХНІ ТА МОРФОЛОГІЮ ЦИХ ПОРОШКІВ ПІСЛЯ НАПИЛЕННЯ НА НИХ ТИТАНУ ТА ВОЛЬФРАМУ

В роботі змінювали функціональний стан поверхні нанорозмірних алмазних порошків (НАП) шляхом відпалювання в атмосфері водню та атмосфері аргону. Відпал у таких атмосферах вплинув на концентрацію функціональних груп. В результаті відпалу в середовищі аргону знижується рівень адсорбованої води та інших неідентифікованих домішок на поверхні НАП, а після відпалу у середовищі водню кількість всіх груп та домішок ще більш суттєво знижується. Після цього на НАП напилювали титан та вольфрам методом магнетронного напилення. Як показали результати дослідження напилених алмазних порошків методом СЕМ, якість напилення порошків не змінюється в залежності від функціонального покриття їхньої поверхні.

Ключові слова: нанорозмірний алмазний порошок, поглинання в ІЧ-області, функціональні групи, напилення, титан, вольфрам

Вступ

Створення алмазних композиційних матеріалів (АКМ) здійснюється шляхом спікання під тиском алмазного порошку з додаванням металевої зв'язки [1]. При переході на нанорівень якість поверхні суттєво впливає на властивості матеріалів. Ще однією з проблем є отримання рівномірного розподілу металевої зв'язки по зразку. Для цього необхідно отримувати суміші

нанорозмірних алмазних порошків з нанорозмірними порошками необхідного металу. Для забезпечення рівномірного розподілу необхідних компонентів було проведено напилення титану та вольфраму на поверхню частинок НАП магнетронним методом. Цей метод полягає в тому, що іони робочого газу (аргону) прискорюються в магнітному полі і з великою силою бомбардують мішень, якою є необхідний для напилення матеріал. За рахунок великої швидкості іони вибивають атоми, або нанорозмірні кластери мішені, які потім потрапляють на порошок алмазу. Такий метод широко використовують для нанесення плівок на поверхню [2], проте під час напилення матеріалу на нанорозмірні порошки можуть виникати проблеми, пов'язані з напиленням на одну з поверхонь частинок, або з утворенням «панциру» поверх порошку, який буде унеможлилювати проникнення напилювального матеріалу в глибину алмазного шару. Для уникнення цієї проблеми в роботі створювали вібраційні коливання ємності, в якій містився НАП.

Стан поверхні зерен НАП визначається функціональними групами, зосередженими на них (O–H, C=O, C–O, C–O–C, C–H, C–O–O–H, C–S та інші) [3, 4], які мають вплив на його властивості. Залежно від середовища та режиму відпалу можна змінити вміст тих чи інших функціональних груп на поверхні НАП-у. Відомо, що в умовах створення алмазних композитних матеріалів (висока температура) кисень дуже активно приймає участь у фазовому перетворенні вуглецю з алмазної фази у неалмазні структури [5], тому необхідно зменшувати вміст кисню та конденсованої поверхнею води. Відомо, що відпал у середовищі водню знижує кількість адсорбованої води та функціональних груп, що містять кисень [4], і в той же час зростає кількість груп, які містять водень. В даній роботі досліджується зміна функціонального покриття НАП-ів після відпалу у середовищі водню, та, для порівняння, в інертному середовищі, а також морфологія сумішей отриманих НАП-ів з напиленими в них магнетронним методом титаном та вольфрамом.

Методика експерименту

Для досліджень використовували НАП марки АСМ5 0,1/0, основну фракцію якого складають частинки розміром до 0,1 мкм. Відпал НАП-у в середовищі аргону проводили за температури 700 °С та 900 °С шляхом відкачування повітря до тиску залишкових газів 5–10 Па, з наступною подачею аргону до тиску 0,1 МПа та герметизацією. Швидкість нагрівання складала 10 град./хв. Тривалість витримки за вказаної температури становила 20 хв. Відпал НАП у середовищі водню проводили в проточному реакторі. Температура відпалу становила 700 °С, тривалість – 20 хв., швидкість нагрівання – 10 град./хв.

Дослідження поглинання в інфрачервоній області проводили на ІЧ-Фур'є спектрометрі Nicolet 7600. Напилення титану та вольфраму здійснювали у вакуумній установці ВУП 4 за тиску залишкових газів $6,5 \cdot 10^{-3}$ Па, тиску аргону – $6,5-9,0 \cdot 10^{-2}$ Па. Ємність з порошком піддавали дії ультразвукових коливань.

Дослідження морфології отриманих сумішей проводили на скануючому електронному мікроскопі Zeiss EVO 50XVP, роздільна здатність якого складає 3 нм.

Результати та обговорення

Спектри поглинання електромагнітного випромінювання в інфрачервоній області НАП-ів наведено на рис. 1.

На ІЧ спектрі широка смуга з піком зі значенням 3420 см^{-1} відповідає поглинутій і зв'язаній воді ОН. Після відпалу в аргоні за 700 °С її інтенсивність не змінюється. А після відпалу в аргоні за 900 °С інтенсивність цієї лінії послаблюється приблизно на 50 %. Те, що вона неочікувано висока (очікувалось зникнення) у відпаленому зразку, можна пояснити переабсорбцією пари, що лишилася після відпалу в герметично закритому об'ємі печі, оскільки

порошки діставали після охолодження печі до кімнатної температури. На відміну від відпалу в аргоні, при відпалі у водні за 700 °С ця смуга майже зникає.

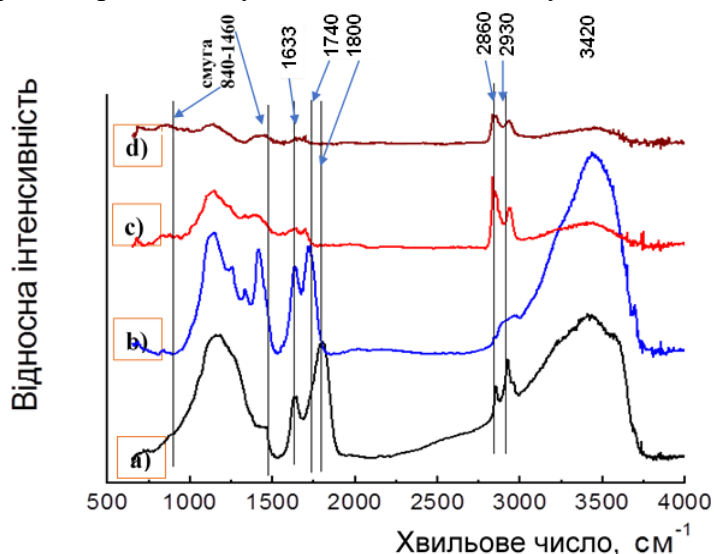


Рис. 1. Спектри поглинання електромагнітного випромінювання в інфрачервоному діапазоні вихідним нанорозмірним алмазним порошком (а), після його відпалу у атмосфері аргону за температури 700 °С (b) та 900 °С (c); а також після відпалу у атмосфері водню за температури 700 °С (d)

зміщується до 1732 cm^{-1} . В зразку, відпаленому в аргоні за 900 °С та у водні за 700 °С, ці піки також зміщені і є слабо вираженими, інтенсивність наближається до рівня шумів.

В області 840–1460 cm^{-1} є багато смуг, які, складаючись, дають загальну широку смугу. Лінії цієї області можуть бути віднесені до С–О–С валентних коливань, також в цій області проявляються поглинання домішок, які були включені в кристали синтетичного алмазу. У відпалених зразках вони стають розділеними, загальна смуга розклалася на компоненти, оскільки, імовірно, поверхневий склад змінився. Для уточнення природи вказаного поглинання необхідно провести більш детальні дослідження.

Отже, можна зазначити, що спектри вихідного НАП-у та відпаленого у інертному середовищі (атмосфері аргону) за температури 700 °С практично ідентичні, за виключенням того, що пік 1810 cm^{-1} , який відповідає наявності карбонільних груп COOH у вихідного порошку, зміщується до значення 1732 cm^{-1} . У той же час відпал НАП-у за 900 °С в аргоні та за 700 °С у водні суттєво знижує інтенсивність піків ІЧ-спектру, проте візуально спостерігалась зміна забарвлення в видимій області. Зразок, відпалений в середовищі аргону за 900 °С, став дещо темнішим, що може вказувати на частковий перехід алмазних зерен у неалмазну форму вуглецю.

Морфологія напилених НАП-ів

На рис. 2 наведено електронні зображення НАП, напиленого титаном (рис. 2 а) і (рис. 2 б) та вольфрамом (рис. 2 в). Аналіз масового розподілу за хімічним складом наведено в таблицях 1–3.

На зображеннях (рис. 2 а, 2 в) спостерігаються об'єкти, розміри яких досягають 10 мкм. За більшого збільшення (рис. 2 б) чітко видно, що це агломерати, утворені нанорозмірними алмазними порошками. Аналогічні зображення були отримані для напилених НАП-ів, які були попередньо відпалені у атмосферах водню та аргону.

Піки 2860 та 2930 cm^{-1} відповідають СН групам. У зразку, відпаленому в аргоні за 700 °С, ці піки зливаються в одну смугу, а за 900 °С вони стають дещо інтенсивнішими у порівнянні з піками вихідного зразку. Для зразку, відпаленого у водні, ці лінії є найбільш інтенсивними, проте їхня інтенсивність не вища, ніж у інших зразках. Отже, водень не десорбується з поверхні алмазу під час відпалу в інертному середовищі, але його кількість не зростає під час відпалу у водні.

Пік 1800 cm^{-1} асоціюють із зміщеною (1740) смугою карбонільних груп (COOH). Пік 1633 cm^{-1} відповідає за гідроксильні групи (OH). Після відпалу в аргоні за 700 °С інтенсивність піків не знижується, а пік 1800 cm^{-1}

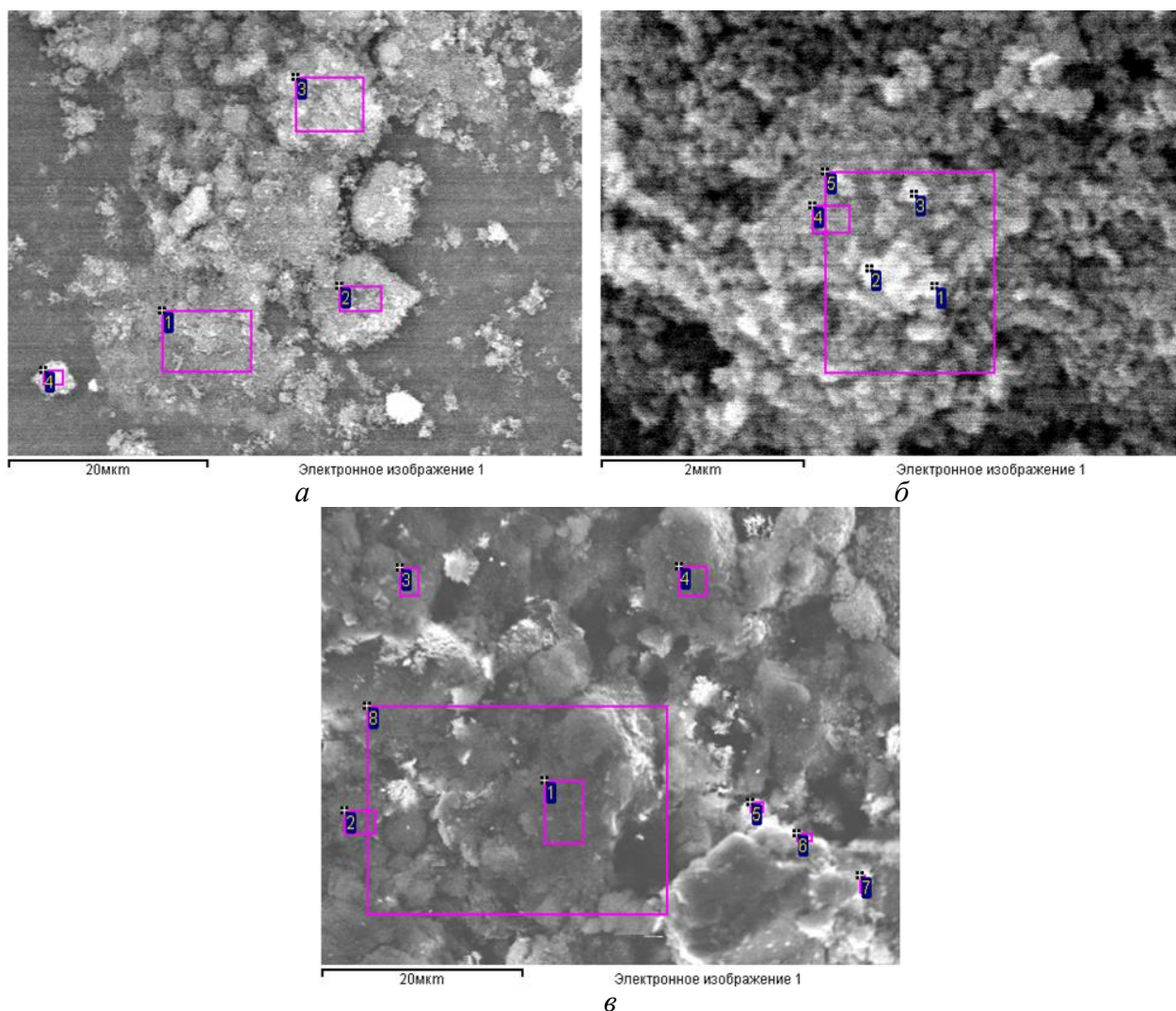


Рис. 2. Зображення у відбитих електронах нанорозмірного алмазного порошку, напиленого титаном, за збільшення 1000 (а), збільшення –10 000 (б), та напиленого вольфрамом, за збільшення 1000 (с)

Таблиця 1. Масовий розподіл компонент нанорозмірного алмазного порошку, напиленого титаном (на ділянках розміром до 10 мкм)

Ділянка	Вміст елементів, % (мас.)			
	C	O	Si	Ti
1	91,14	5,85	0,24	2,77
2	96,10	2,33	0,44	1,13
3	98,04	0,66	0,60	0,71
4	91,59	6,69	0,16	1,57

Таблица 2. Массовый розподіл (у %) компонент нанорозмірного алмазного порошку, напиленого титаном (в точках та на ділянках розміром до 2 мкм)

Ділянка	С	Ti
1 (точка)	96,94	3,06
2 (точка)	93,51	6,49
3 (точка)	96,73	3,27
4	95,40	4,6
5	97,87	3,13

Таблица 3. Массовый розподіл (у %) компонент нанорозмірного алмазного порошку, напиленого вольфрамом (в точках та на ділянках розміром до 30 мкм)

Ділянка	С	О	W
1	94,87	4,52	0,61
2	95,28	4,00	0,72
3	95,00	4,24	0,75
4	97,02	2,98	0,00
5 (точка)	81,79	3,47	14,74
6 (точка)	86,12	11,58	2,30
7 (точка)	97,12	2,33	0,55
8	90,95	4373	4,32

З аналізу розподілу компонент (таблиці 1–3) видно, що титан та вольфрам, напилені на НАП таким методом, розподілені рівномірно в суміші по всьому зразку у всьому масштабі як на ділянках до 20 – 30 мкм, так і на нанорівні. Але варто відмітити, що при цьому спостерігається наявність значного вмісту кисню, який може свідчити про утворення оксидів титану та вольфраму. Для підтвердження цього припущення необхідно проведення рентгенофазового аналізу даних зразків.

Враховуючи велику імовірність реальності цього припущення, для зменшення вмісту кисню в складі суміші, для створення алмазних наноструктурних композиційних матеріалів, буде виникати необхідність повторного відпалу у атмосфері водню. З огляду на це, а також на аналогічні результати напилення титану та вольфраму на відпалені порошки, такий відпал НАП-ів краще здійснювати після напилення.

Під питанням є рівномірність розподілу напиленого металу в середині агломератів, які спостерігаємо на електронних зображеннях порошків. З огляду на особливості методу напилення, а саме великі швидкості вирваних з мішені частинок металу, можна припустити, що вони здатні проникати в середину таких агломератів і залишатись там. Проте для підтвердження цього припущення необхідно проведення подальших досліджень.

Висновки

На основі аналізу спектрів поглинання в ІЧ діапазоні вихідних та відпалених НАП-ів встановлено, що вміст функціональних груп на поверхні алмазних зерен суттєво зменшується після відпалу у водні за 700 °С та аргоні за 900 °С.

В результаті магнетронного напилення титану та вольфраму на нанорозмірні алмазні порошки АСМ 0,1/0, які піддавались вібраційним коливанням, отримали суміші алмазу з рівномірним на нанорівні розподілом частинок титану та вольфраму.

В работе меняли функциональное состояние поверхности наноразмерных алмазных порошков (НАП) путем отжига в атмосфере водорода и атмосфере аргона. Отжиг в таких атмосферах

повлиял на концентрацию функциональных групп. В результате отжига в среде аргона снижается уровень адсорбированной воды и других неидентифицированных примесей на поверхности НАП, а после отжига в среде водорода количество всех групп и примесей еще более существенно снижается. После этого на НАП напыляли титан и вольфрам методом магнетронного напыления. Как показали результаты электронного наблюдения напыленных алмазных порошков, качество напыления порошков не меняется в зависимости от функционального покрова НАП-ов.

Ключевые слова: наноразмерный алмазный порошок, поглощение в ИК области, функциональные группы, напыление, титан, вольфрам

O. I. Chernienko, V. V. Garashchenko, D. V. Sokoliuk, V. M. Tkach,

O. O. Matviichuk, O. O. Bochechka, E. M. Lutsak, T. O. Kuryliak

V. Bakul Institute for Superhard Materials of the National Academy of Sciences of Ukraine

INFLUENCE OF HEAT TREATMENT IN AN ARGON AND HYDROGEN ON CHANGES IN THE FUNCTIONAL GROUPS ON THE SURFACE OF NANOSIZED DIAMOND POWDER; MORPHOLOGY OF DIAMOND POWDER AFTER DEPOSITION OF TITANIUM AND TUNGSTEN ON THEIR SURFACE.

In the work, the functional state of the surface of nanoscale diamond powders (NDP) was changed by annealing in a hydrogen atmosphere and an argon atmosphere. Annealing in such atmospheres affected the concentration of functional groups. As a result of annealing in argon, the level of adsorbed water and other unidentified impurities on the surface of NDP decreases, and after annealing in hydrogen, the number of all groups and impurities decreases even more significantly. After that, titanium and tungsten were sprayed onto the NDP by magnetron sputtering. As the results of the electronic observation of the deposited diamond powders showed, the quality of the deposition of the powders does not change depending on the functional cover of the NDPs.

Key words: nanoscale diamond powder, infrared absorption, functional groups, sputtering, titanium, tungsten

Література

1. Шульженко А. А., В. Г. Гаргин, В. А. Шишкин, А. А. Бочечка Поликристаллические материалы на основе алмаза – К.: Наук. думка, 1989. – 192 с.
2. Структура, микроморфология и оптические свойства пленок вольфрама, полученных методом магнетронного распыления / В. А. Кочубей, В. В. Атучин, Т. А. Гаврилова и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2014. – Т. 16. – № 4. – С. 449–455.
3. Chemical modifications and stability of diamond nanoparticles resolved by infrared spectroscopy and Kelvin force microscopy / H. Kozak, Z. Remes, J. Houdkova et al. // Journal of nanoparticle research. – 2013. – 15. N 4. – P. 1568. – DOI 10.1007/s11051-013-1568-7.
4. Ando T., Ishii M., Kamo M., Sato, Y. (). Thermal hydrogenation of diamond surfaces studied by diffuse reflectance Fourier-transform infrared, temperature-programmed desorption and laser Raman spectroscopy // Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions. – 1993. – 89. – N 11. – P. 1783–1789.
5. Бочечка А. А., Романко Л. А., Гаврилова В. С., и др. Особенности спекания алмазных порошков различной дисперсности в условиях высокого давления // Сверхтвердые матер. – 2007. – № 1. – С. 24–31.

Надійшла 16.07.19

References

1. Shulzhenko, A. A., Gargin, V. G., Shishkin, V. A & Bochechka, A. A. (1989) *Polikristallicheskie materialy na osnove almaza [Diamond-based polycrystalline materials]*. Kyiv: Naukova dumka [in Russian]

2. Kochubei V. A., Atuchin V. V., Gavrilova T. A., Kruchinin V. N., Pokrovskii L. D. (2014) Struktura, mikromorfologiya i opticheskie svoystva plenok volframa, poluchennykh metodom magnetronnogo raspyleniya [Structure, micromorphology and optical properties of tungsten films obtained by magnetron sputtering]. *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznye granitsy – Condensed media and interphase boundaries*, 16, 4, 449–455 [in Russian]
3. Kozak, H., Remes, Z., Houdkova, J., Stehlik, S., Kromka, A., & Rezek, B. (2013). Chemical modifications and stability of diamond nanoparticles resolved by infrared spectroscopy and Kelvin force microscopy. *Journal of nanoparticle research*, 15, 4, 1568.
4. Ando, T., Ishii, M., Kamo, M., & Sato, Y. (1993). Thermal hydrogenation of diamond surfaces studied by diffuse reflectance Fourier-transform infrared, temperature-programmed desorption and laser Raman spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89, 11, 1783–1789.
5. Bochechka, A. A., Romanko, L. A., Gavrilova, V. S., et al. Osobennosti spevaniia almaznikh poroshkov razlichnoi dispersnosti v usloviakh vysokogo davleniia [Features of sintering of diamond powders of various dispersion under high pressure conditions]. *Sverkhтвердые материалы – Superhard materials*, 1, 24–31 [in Russian]

УДК 546.26-162

DOI: 10.33839/2223-3938-2019-22-1-299-303

О. В. Савицкий, инж.; **В. В. Лисаковський**, канд. техн. наук; **О. В. Бовсунівський**, инж.

*Институт надтвердых материалов им. В. М. Бакуля НАН Украины, вул. Автозаводська 2,
04074 м. Київ, E-mail: savitskiy91@gmail.com*

ЕЛЕКТРОРЕЗИСТИВНІ ВЛАСТИВОСТІ ГРАФІТУ ЗА ВИСОКИХ ТИСКІВ ТА ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

Важливим є дослідження резистивних властивостей графітових матеріалів, які можуть використовуватися як нагрівальні елементи комірок високого тиску за умов, близьких до експлуатаційних, оскільки це пояснює деякі ефекти, що спостерігаються при їх використанні. Для досліджень питомого опору зразків графітових матеріалів застосовували чотиризондовий метод, що був реалізований у комірці високого тиску. В результаті досліджень були визначені значення питомого опору за високих тисків до 6 ГПа та температур до 1000 °С.

Ключові слова: *питомий опір, високий тиск, висока температура, чотиризондовий метод*

Використання графітових матеріалів для виготовлення деталей, які застосовують як електропровідні та нагрівальні елементи комірок високого тиску, зумовлене необхідністю відсутності фазових перетворень у матеріалах за термобаричних умов, що створюються для кристалізації монокристалів алмазу [1]. Переважну більшість деталей контейнерів високих тисків виготовляють методами порошкової металургії, що дає змогу варіювати їхні властивості.

Однак резистивні та теплопровідні властивості цих деталей залежать від умов, у яких вони використовуються. Так, наприклад, для піролітичних графітів спостерігається зменшення електричного опору із збільшенням тиску; такий ефект спостерігається також і в оксидах та сульфідах, що зумовлено наявністю напівпровідникових властивостей цих матеріалів, а саме, із збільшенням тиску спостерігається зменшення ширини забороненої зони [2–4]. У роботі [5] розглянуто вплив високих температур до 3000 К на електричний опір графіту та зафіксовано його зростання у середовищі інертних газів та вакуумі.