Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 10

ТВЕРЬ 2018

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

www.physchemaspects.ru

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2018. – Вып. 10. – 708 с.

ISBN 978-5-7609-1395-1

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1395-1

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2018

© Тверской государственной
университет, 2018

УДК536.7: 539.2:548:549

**ФАЗООБРАЗОВАНИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ОСОБЕННОСТИ
ДВУХСЛОЙНЫХ ПОКРЫТИЙ «ТИТАН/НИХРОМ»
НА ИСКУССТВЕННЫХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗАХ**

З.Ж. Беров¹, А.Р. Манукянц², Ю.Н. Касумов², В.А. Созаев²

¹ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет
им. Х.М. Бербекова»

360004, КБР, Нальчик, ул. Чернышевского, 173

²ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт
(государственный технологический университет)»

362021, РСО-Алания, Владикавказ, ул. Николаева, 44
sozaeff@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.106

Аннотация: В работе изучается фазообразование и структурные особенности двухслойных покрытий «титан/нихром» на поверхности искусственных поликристаллических алмазов марки АСБ-4. Пленка наносилась методом ионно-плазменного напыления в вакууме 10^{-2} Па. Рентгенофазовый анализ пленок показал, что на поверхности образуются фазы Ni_4Ti_3 , Cr_7Ni_3 , Cr_2Ti , $Cr_{0,875}Ti_{0,125}$, $NiTi$ и др. В пленках наблюдается образование сферических фаз, предположительно $Cr_{0,075}Ti_{0,125}$. На пленках алмаза, полученных рекуперацией, наблюдаются элементы структуры, характерные для Zn .

Ключевые слова: фазообразование, ионно-плазменная металлизация, рекуперация, алмазы.

1. Введение

В последнее время все большее внимание приобретают проблемы, связанные с взаимодействием металлов с алмазами [1-7]. Это связано в том числе и с решением задачи металлизации алмазов. Наиболее приемлемым для низкотемпературной металлизации алмазов является ионно-плазменное распыление тугоплавкого металла покрытия [8], позволяющий производить эффективную дегазацию и очистку алмазных зерен непосредственно перед металлизацией. Результаты работ [9, 10], показывают, что ионно-плазменная металлизация улучшает качество импрегнированных буровых коронок и существенно повышает технико-экономические показатели их использования.

2. Постановка задачи и обсуждение результатов

Настоящая работа посвящена изучению морфологии двухслойного покрытия «титан + нихром (никель, хром)» на поверхности поликристаллического алмаза АСБ-4, которое наносилось триодной системой ионно-плазменного распыления в вакууме 10^{-2} Па, в среде аргона при температурах, не превышающих 873 К. Титан – основной материал покрытия, является самым активным металлом к углероду. Никель

используется при синтезе алмазов в качестве активирующей добавки, его высокая способность смачивать углерод постепенно снижается в процессе насыщения ими. Хром, менее активный к углероду металл, однако при высоких температурах изготовления инструмента химически взаимодействует с графитизирующейся частью алмаза. Функциональное назначение покрытия – управление процессами формирования межфазной границы в алмазных инструментах на металлической связке на основе твердосплавных порошков.

Важно также проследить, как влияет на фазообразование и структурные особенности пленок предварительная обработка алмазов. Для этого образцы делились на четыре группы. Первая группа – исходная – образцы марки АСБ-4, на которую методом ионно-плазменной металлизации (ИПМ) напыляли адгезионно активные металлы – титан, затем сплав $Ni-Cr$. Вторая группа образцов после ИПМ обрабатывалась в режиме пропитки в водородной печи, т.е. нагревалась до $T=1200^{\circ}C$ в течение 4 минут, затем охлаждалась. Третья группа образцов после ИПМ находилась в режиме спекания в водородной печи. Четвертая группа образцов алмазов бралась из инструментов методом рекуперации цинком. Рентгенофазовый анализ пленок проводился на установке D2-PHASER. Результаты анализа приводятся в Таблице 1 для четырех групп образцов.

Таблица 1. Результаты рентгенофазового анализа металлических пленок на поликристаллических алмазах АСБ-4

Образец №1						
Формула	Система	Группа	a, Å	c, Å	z	Объем, (Å) ³
Ni_4Ti_3	Ромбоэдрическая	R-3 (148)	11,2350	5,0789	6	555,20
Cr_7Ni_3	Тетрагональная	P42/mnm (136)	8,7100	4,4900	3	340,63
Cr_2Ti	Кубическая	Fd-3m (227)	6,9430	-	8	334,69
Ni_4Ti_3	Ромбоэдрическая	R-3 (148)	9,5046	11,6407	6	910,70
Cr	Кубическая	Fd-3m (225)	3,6000	-	4	46,66
C	Гексагональная	P63/mmc (194)	2,5221	8,2371	8	45,38
Образец №2						
Формула	Система	Группа	a, Å	b, Å	c, Å	Объем, (Å) ³
$Cr_{0,875}Ti_{0,125}$	Кубическая	Im-3m (229)	2,9320	-	-	25,21
Cr	Кубическая	Fm-3m (225)	3,6000	-	-	46,66
Cr_2Ni_3	Кубическая	Fm-3m (225)	3,5790	-	-	45,84
Cr_2Ti	Кубическая	Fd-3m (227)	6,9430	-	-	334,69
$NiTi$	Орторомбическая	Pnccm (51)	2,8000	4,631	4,1900	54,33
C	Гексагональная	P63mc (186)	2,5221	-	20,593	113,44

Продолжение Таблицы 1

Образец №3						
Формула	Система	Группа	a, Å	b, Å	c, Å	Объем, (Å) ³
$Cr_{0,875}Ti_{0,125}$	Кубическая	Im-3m (229)	2,9320	-	-	25,21
Cr	Кубическая	Fm-3m (225)	3,6000	-	-	46,66
C	Кубическая	Fd-3m (227)	3,5671	-	-	45,84
$CrNi$	Кубическая	Fm-3m (225)	3,5910	-	-	46,31
$(Ni_{82}Ti_{18})_{0,04}$	Кубическая	Fm-3m (225)	3,5860	-	-	46,11
Cr_2Ti	Кубическая	Fd-3m (227)	6,9430	-	-	334,69
Образец №4						
Формула	Система	Группа	a, Å	b, Å	c, Å	Объем, (Å) ³
Cr	Кубическая	Fm-3m (225)	3,6000	-	-	46,66
$Ni_{0,7}Zn_{0,3}$	Кубическая	Fm-3m (225)	3,5973	-	-	46,55
$CrNi$	Кубическая	Fm-3m (225)	3,5910	-	-	46,31
Ni	Кубическая	Fm-3m (225)	3,5805	-	-	45,90
C	Кубическая	Fd-3m (227)	3,5895	-	-	46,25

Здесь a, b, c – параметры решетки, z – первое координационное число.

Структурные особенности пленок на алмазах изучались с помощью растровой электронной микроскопии на установке Rhenom и показаны на рис. 1-6. На рис. 1 показана исходная поликристаллическая структура алмаза. При обработке в водородной среде в режиме пропитки на поверхности алмаза образуются сферические фазы рис. 2, более наглядно эти фазы видны на рис. 3. Близкие сферические структуры образуются после обработки алмазов в водородной печи в режиме спекания (см. рис. 4). Сравнивая рентгенофазовый анализ образцов второй и третьей групп, можно заметить наличие одной и той же фазы $Cr_{0,875}Ti_{0,125}$. Видимо эта фаза и образует сферические структуры. При использовании рекуперированных алмазов на поверхности наблюдаются образования характерные для цинковых пленок (см. рис. 5). На отдельных участках рекуперированных алмазов наблюдаются также области с эвтектическими образованиями (см. рис. 6), что указывает на возникновение эффекта контактного плавления при взаимодействии пленок.

В Таблице 1 приведены результаты фазового анализа на установке D2-PHASER. Во всех случаях при напылении на искусственные поликристаллические алмазы вначале наносился адгезионно-активный титан, а затем второй слой сплава Ni и Cr . Поэтому из таблицы видно, что из-за взаимодействий никеля и хрома между собой и с пленкой титана образуются фазы Ni_4Ti_3 , Cr_7Ni_3 , Cr_2Ti в первой группе образцов.

Рис. 1. Поликристаллическая структура алмаза АСБ-3 (исходная структура).

Рис. 2. Сферические фазы на поверхности металлизированного алмаза.

Рис. 3. Сферическая фаза, обнаруженная на поверхности металлизированного алмаза.

Рис. 4. Сферическая структура, обнаруженная на поверхности металлизированного алмаза после обработки в водородной печи в режиме спекания.

Рис. 5. Структура пленки на алмазе полученного методом рекуперации.

Рис. 6. Эвтектические образования на рекуперированных алмазах.

Во второй и третьей группе образцов фазы: $Cr_{0,075}Ti_{0,125}$, Cr_2Ni_3 , Cr_2Ti , $NiTi$, $CrNi$. В этом отношении много общего с фазообразованием на природных алмазах [11].

В четвертой группе образцов образуются фазы связанные с взаимодействием Ni с Zn , а также фазы $CrNi$. Все фазы, как правило, имеют кубическую систему.

3. Заключение

Методом растровой электронной микроскопии и рентгенофазового анализа с использованием техники малоуглового рассеяния проведены исследования морфологии и фазообразования двухслойных покрытий «титан/нихром», напыленных методом ионно-плазменной ионизации. Показано, что на фазообразование и структурные особенности пленок влияет предварительная обработка алмазов. Установлено, что на поверхности алмазов образуются сферические фазы Cr_nTi_m , $Cr_{0,875}Ti_{0,125}$. На отдельных участках рекуперированных алмазов выявляются области с эвтектическими образованиями, что указывает на возникновение эффекта контактного плавления при взаимодействии пленок.

Библиографический список:

1. Properties, growth and applications of diamond / ed. by M.H. Nazaré, A.J. Neves. – London: The Institution of Engineering and Technology, 2001. – P. 93-101.
2. **Sevillano, E.** Microwave-plasma deposition of diamond / E. Sevillano. In book: Low pressure synthetic diamond: manufacturing and applications; ed. by D. Bernhard, W. Christoph. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1998. – P. 13-39.
3. **Sternschulte, H.** Comparison of MWPCVD diamond growth at low and high process gas pressures / H. Sternschulte, T. Bauer, M. Schreck, B. Stritzker // Diamond and Related Materials. – 2006. – V. 15. – I. 4-8. – P. 542-547.
4. **Mokuno, Y.** Synthesis of large single crystal diamond plates by high rate homoepitaxial growth using microwave plasma CVD and lift-off process / Y. Mokuno, A. Chayahara, H. Yamada // Diamond and Related Materials. – 2008. – V. 17. – I. 4-5. – P. 415-418.
5. **Gippius, A.A.** Diamond-graphite transformation induced by light ions implantation / A.A. Gippius, R.A. Khmel'nitsky, V.A. Dravin, A. V. Khomich // Diamond and Related Materials. – 2003. – V. 12. – I. 3-7. – P. 538-541.
6. **Сергейчев, К.Ф.** Алмазные CVD-покрытия режущих инструментов / К.Ф. Сергейчев // Успехи прикладной физики. – 2015. – Т. 3. – № 4. – С. 342-376.
7. **Шафеев, Г.А.** Селективная металлизация алмазов с помощью лазерного излучения / Г.А. Шафеев, С.М. Пименов, Е.Н. Лубнин и др. // Квантовая электроника. – 1995. – Т. 22. – № 2. – С. 140-144.
8. Пат. 2090648 Российская Федерация, МКИ С 23 С 14/18 (1995.01). Способ нанесения покрытия на алмазы / Беров З.Ж., Карданов А.А., Яхутлов М.М.; заявитель и патентообладатель Кабардино-Балкарский государственный университет. – № 94038355/02; заявл. 11.04.1994; опубл. 20.09.1996. – Режим доступа: www.url: http://www1.fips.ru/wps/portal/IPS_Ru#1540371699196. – 24.10.2018.

9. **Корнилов, Н.И.** Низкотемпературная металлизация природных алмазов как средство повышения качества импрегнированных буровых коронок / Н.И. Корнилов, А.И. Осецкий, З.Ж. Беров, С.А. Ашинов // Повышение качества и надежности геологоразведочной техники: сборник научных трудов. – Л.: ВИТР, 1987. – С. 83-87.
10. **Ашинов, С.А.** Металлизация алмазов для буровых коронок / С.А. Ашинов, З.Ж. Беров, Н.И. Корнилов и др. – М.: ВНЭМС, 1989. – 27 с.
11. **Беров, З.Ж.** Морфология поверхности металлических пленок на алмазе / З.Ж. Беров, В.А. Созаев, А.Р. Манукянц, Ю.Н. Касумов // Юбилейный международный междисциплинарный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов» (ODPO-20), 5-10 сентября 2017, Ростов-на-Дону – п. Южный: труды симпозиума. – Ростов н/Д.: Фонд образования и науки, 2017. – Вып. 20. – Т. 1. – С. 251-254.

References:

1. Properties, growth and applications of diamond / ed. by M.H. Nazaré, A.J. Neves. – London: The Institution of Engineering and Technology, 2001. – P. 93-101.
2. **Sevillano, E.** Microwave-plasma deposition of diamond / E. Sevillano. In book: Low pressure synthetic diamond: manufacturing and applications; ed. by D. Bernhard, W. Christoph. – Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 1998. – P. 13-39.
3. **Sternschulte, H.** Comparison of MWPCVD diamond growth at low and high process gas pressures / H. Sternschulte, T. Bauer, M. Schreck, B. Stritzker // Diamond and Related Materials. – 2006. – V. 15. – I. 4-8. – P. 542-547.
4. **Mokuno, Y.** Synthesis of large single crystal diamond plates by high rate homoepitaxial growth using microwave plasma CVD and lift-off process / Y. Mokuno, A. Chayahara, H. Yamada // Diamond and Related Materials. – 2008. – V. 17. – I. 4-5. – P. 415-418.
5. **Gippius, A.A.** Diamond–graphite transformation induced by light ions implantation / A.A. Gippius, R.A. Khmelnsky, V.A. Dravin, A. V. Khomich // Diamond and Related Materials. – 2003. – V. 12. – I. 3-7. – P. 538-541.
6. **Sergejchev, K.F.** Almaznye CVD-pokrytiya rezhushchih instrumentov / K.F. Sergejchev // Uspekhi prikladnoj fiziki. – 2015. – V. 3. – no. 4. – P. 342-376.
7. **Shafeev, G.A.** Selektivnaya metallizaciyaalmazov s pomoshch'yu lazernogo izlucheniya / G.A. Shafeev, S.M. Pimenov, E.N. Lubnin i dr. // Kvantovaya elektronika. – 1995. – V. 22. – no. 2. – P. 140-144.
8. **Pat. 2090648 Rossijskaya Federaciya, MKI C 23 C 14/18 (1995.01).** Sposob naneseniya pokrytiya na almazy / Berov Z.Zh., Kardanov A.A., Yahutlov M.M.; zayavitel' i patentoobladatel' Kabardino-Balkarskij gosudarstvennyj universitet. – № 94038355/02; zayavl. 11.04.1994; opubl. 20.09.1996. – Rezhim dostupa: [www.url: http://www1.fips.ru/wps/portal/IPS_Ru#1540371699196](http://www1.fips.ru/wps/portal/IPS_Ru#1540371699196). – 24.10.2018.
9. **Kornilov, N.I.** Низкотемпературная металлизация природных алмазов как средство повышения качества импрегнированных буровых коронок / N.I. Kornilov, A.I. Oseckij, Z.Zh. Berov, S.A. Ashinov // Povyshenie kachestva i nadezhnosti geologorazvedochnoj tekhniki: sbornik nauchnyh trudov. – L.: VITR, 1987. – P. 83-87.
10. **Ashinov, S.A.** Metallizaciyaalmazov dlya burovyh koronok / S.A. Ashinov, Z.Zh. Berov, N.I. Kornilov i dr. – M.: VNEMS, 1989. – 27 p.
11. **Berov, Z.Zh.** Morfologiya poverhnosti metallicheskih plenok na almaze / Z.Zh. Berov, V.A. Sozaev, A.R. Manukyanc, Yu.N. Kasumov // YUbilejnyj mezhdunarodnyj mezhdisciplinarnyj simpozium «Poryadok, besporyadok i svojstva oksidov» (ODPO-20), 5-10 sentyabrya 2017, Rostov-na-Donu – p. YUzhnyj: trudy simpoziuma. – Rostov n/D.: Fond obrazovaniya i nauki, 2017. – I. 20. – V. 1. – P. 251-254.

**PHASE FORMING AND STRUCTURAL FEATURE TWU-LAYER COATING
«TITANIUM/NICHROME» ON ARTIFICIAL POLYCRYSTALLINE DIAMONDS**

Z.Zh. Berov¹, A.R. Manukyants², Y.N. Kasumov², V.A. Sozaev²

¹*Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov*

²*North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University)*

DOI: 10.26456/pcascnn/2018.10.106

Abstract: The phase forming and the structural features of two-layer coating «titan/nichrome» on the surface of artificial polycrystalline diamonds ASB-4 are examined. The film was deposited by method of ion-plasma vacuum 10^{-2} Pa evaporation. The X-ray-phase film analysis indicated that at the surface the phases Ni_4Ti_3 , Cr_7Ni_3 , Cr_2Ti , $Cr_{0,875}Ti_{0,125}$, $NiTi$ and others are organized. In the films it is seen the fomation of spherical phases, conceivably $Cr_{0,075}Ti_{0,125}$. On diamond films, obtained by recuperation, the structural patterns are seen which are typical for Zn.

Keywords: *phase forming, ion-plasma metallization, recuperation, diamonds.*

Беров Закир Жамалович – к.т.н., доцент кафедры технология и оборудование автоматизированного производства ФГБОУ ВО «Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова»

Манукянц Артур Рубенович – к.ф.-м.н., доцент кафедры физико-математических дисциплин ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)»

Касумов Юрий Надирович – к.ф.-м.н., доцент кафедры физико-математических дисциплин ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)»

Созаев Виктор Адыгеевич – д.ф.-м.н., профессор кафедры физико-математических дисциплин, ФГБОУ ВО «Северо-Кавказский горно-металлургический институт (государственный технологический университет)»

Zakir Zh. Berov – Ph. D., Docent of the Department of Technology and Equipment of Automated Production, Kabardino-Balkarian State University named after H.M. Berbekov

Artur R. Manukyants – Ph. D., Docent of the Department of Physical and Mathematical disciplines North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University)

Yury N. Kasumov – Ph. D., Docent of the Department of Physical and Mathematical disciplines North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University)

Victor A. Sozaev – Dr. Sc., Professor of the Department of Physical and Mathematical disciplines, North Caucasian Institute of Mining and Metallurgy (State Technological University)