

Шарин П.П., Акимова М.П., Попов В.И. Структурно-фазовое состояние межфазной зоны алмаз–металл при металлизации алмаза переходными металлами // Вестник Пермского национального исследовательского политехнического университета. Машиностроение, материаловедение. – 2019. – Т. 21, № 4. – С. 5–16. DOI: 10.15593/2224-9877/2019.4.01

Sharin P.P., Akimova M.P., Popov V.I. Diamond-metal interphase zone structural-phase state after diamond metallization by transition metals. *Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science*, 2019, vol. 21, no. 4, pp. 5–16. DOI: 10.15593/2224-9877/2019.4.01

ВЕСТНИК ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение
Т. 21, № 4, 2019
Bulletin PNRPU. Mechanical engineering, materials science
<http://vestnik.pstu.ru/mm/about/inf/>

DOI: 10.15593/2224-9877/2019.4.01
УДК 621.793.16: 621.921

П.П. Шарин¹, М.П. Акимова¹, В.И. Попов²

¹ Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, Якутск, Россия

² Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, Якутск, Россия

**СТРУКТУРНО-ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ МЕЖФАЗНОЙ ЗОНЫ АЛМАЗ–МЕТАЛЛ
ПРИ МЕТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА ПЕРЕХОДНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

Изучены особенности химического и структурно-фазового состава межфазной зоны алмаз–металл, образованной в процессе термодиффузионной металлизации алмаза порошками хрома, титана, железа, никеля и кобальта при одинаковом температурно-временном режиме работы вакуумной печи, соответствующем спеканию алмазосодержащей WC–Co-матрицы с пропиткой медью. Методами растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального, рентгенофазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния показано, что в процессе термодиффузионной металлизации хромом и титаном на поверхности алмаза формируется металлизированное покрытие, состоящее из смеси фаз карбидов, металлов и графита. Незначительное содержание образований графита и их прерывистый характер расположения в межфазной зоне алмаз–металл обеспечивает прочное сцепление металлизированного покрытия с алмазом через карбиды соответствующих металлов.

При термодиффузионной металлизации алмаза железом на межфазной зоне алмаз–металл также происходит образование промежуточного слоя, прочно сцепленного с алмазом. Промежуточный слой имеет сложный структурно-фазовый состав, включающий смесь из фаз железа, твердого раствора углерода в железе и графита. Выдвинуто предположение, что промежуточный слой на поверхности алмаза может быть сформирован при застывании жидкой фазы эвтектического состава, появляющейся в результате плавления контактных пар алмаз–железо.

Образцы алмаз–никель и алмаз–кобальт при заданных в эксперименте условиях нагрева вызывают интенсивную каталитическую графитизацию алмаза с образованием на его поверхности многочисленных следов эрозии. Наблюдаемое слабое адгезионное взаимодействие этих металлов с алмазом обусловлено, вероятно, высокими значениями температуры плавления эвтектик Ni–C и Co–C, что не позволяет металлам активно реагировать с алмазом при заданных экспериментальных условиях.

Ключевые слова: алмаз, металлизация, переходные металлы, межфазная зона, покрытие, графитизация, карбиды, эвтектическое плавление, алмазный инструмент, адгезия.

P.P. Sharin¹, M.P. Akimova¹, V.I. Popov²

¹ Institute of Physical and Technical Problems of the North named after V.P. Lariionov of the Siberian Branch of RAS, Yakutsk, Russian Federation

² North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov, Yakutsk, Russian Federation

**DIAMOND-METAL INTERPHASE ZONE STRUCTURAL-PHASE STATE
AFTER DIAMOND METALLIZATION BY TRANSITION METALS**

The features of chemical, structural and phase composition of the diamond-metal interphase zone, formed in the process of thermal diffusion metallization of diamond by chromium, titanium, iron, nickel and cobalt powders at the same temperature-time mode, that corresponds to the sintering of diamond-containing WC-Co-matrices with self dozed copper impregnation, were studied. It was shown that a metallized coating is formed on the surface of the diamond, consisting of a mixture of carbides, metals and graphite phases in process of thermal diffusion metallization by chromium and titanium using scanning electron microscopy, X-ray spectral, X-ray phase analysis and Raman spectroscopy. The insignificant content of graphite formations and their intermittent nature of the diamond-metal interfacial zone ensures a strong adhesion of the metallized coating to the diamond through the carbides of the corresponding metals.

The formation of an intermediate layer strongly adhered to the diamond also occurs at the diamond-metal interphase zone at thermal diffusion metallization of diamond by iron. The intermediate layer has a complex structural phase composition comprising a mixture of iron, a solid solution of carbon in iron and graphite phases. It was suggested that an intermediate layer on the surface of diamond can be formed by solidification of the liquid phase with the eutectic composition resulting from the melting of the diamond-iron contact pairs.

Samples of diamond-nickel and diamond-cobalt under the heating conditions specified in the experiment cause intense catalytic graphitization of diamond with the formation of numerous traces of erosion on its surface. The observed weak adhesive interaction of these metals

with diamond is probably due to the high melting temperatures of the Ni-C and Co-C eutectics, which does not allow the metals to react with diamond under given experimental conditions.

Keywords: diamond, metallization, transition metals, interphase zone, coating, graphitization, carbides, eutectic melting, diamond tool, adhesion.

Введение

При использовании высоких силовых и скоростных режимов работы алмазного инструмента, применяемого в различных отраслях промышленности, существенно повышается производительность обработки материалов. Однако при этом рабочий (алмазоносный) слой инструмента изнашивается гораздо быстрее. В связи с этим требуется разработка более эффективных алмазных инструментов, обладающих повышенной стойкостью и работоспособностью. Важным фактором, обеспечивающим высокую эксплуатационную стойкость и работоспособность алмазного инструмента, помимо качества самих алмазных зерен, их концентрации и физико-механических свойств матрицы, является прочность закрепления или сцепления алмазных зерен в матрице инструмента [1–5]. Низкая прочность алмазоудержания матрицы ограничивает скоростные и силовые режимы работы инструмента, увеличивает расход алмазов и снижает производительность [1, 3–6].

Металлизация алмазных зерен адгезионно-активными металлами-добавками является одним из наиболее эффективных технических решений, обеспечивающих надежное закрепление алмазов в металлической матрице. При этом прочность алмазоудержания обеспечивается не только силами механического сцепления зерен алмаза в матрице инструмента, но и путем создания химической связи между алмазом и металлизированным покрытием. В работах [7–10] разработана гибридная технология изготовления алмазного инструмента с матрицей на основе WC-Co, в которой термодиффузионная металлизация алмаза проводится во время спекания твердосплавной матрицы с пропиткой медью. В разработанной технологии частицы порошка адгезионно-активной к алмазу металлической добавки вводят не в твердосплавную шихту, а точно вокруг поверхности зерен алмаза во избежание деструктивного влияния на структуру и физико-механические свойства самой матрицы-связки в процессе спекания. В работе [7] говорится о том, что частицы порошка адгезионно-активного металла-добавки закрепляются на поверхности алмазных зерен в виде тонкой оболочки при помощи пластификатора или, как показано в работе [8], каждое алмазное зерно плотно заворачивают в тонкую медную фольгу, в которую предварительно засыпают частицы порошка металла-добавки. Использование такого технологического решения создает благоприятные условия для термодиффу-

зионной металлизации алмазов в процессе спекания твердосплавной матрицы и исключает непосредственный контакт алмаза с кобальтом, который при высокотемпературном контакте с алмазом вызывает каталитическую графитизацию его поверхности [3, 4]. В работах [7–10] в качестве активной к алмазу добавки использовались частицы порошка хрома, однако группа металлов, вступающих в реакцию с алмазом при высоких значениях температуры, им не ограничена. В связи с этим актуальным является изучение структуры межфазной зоны алмаз-покрытие, формирующейся в процессе термодиффузионной металлизации с другими переходными металлами, химически взаимодействующими с алмазом, такими как Ti, Fe, Ni и Co, при температурно-временных режимах, соответствующих спеканию матрицы на основе порошковой смеси WC-Co с пропиткой медью.

Цель работы – изучение особенностей структурно-фазового состояния межфазной зоны алмаз-металл, сформированной при термодиффузионной металлизации поверхности алмаза различными металлами переходной группы – Cr, Ti, Fe, Ni и Co, при температурно-временном режиме, соответствующем режиму спекания алмазосодержащей WC-Co-матрицы с пропиткой медью.

Практическая задача работы заключается в изучении и выборе наиболее эффективного адгезионно-активного металла-добавки к вольфрамкобальтовой матрице, способной при ее точечном вводе вокруг алмазных зерен и спекании с пропиткой медью обеспечить химическое сцепление алмаза с матрицей инструмента.

Объекты и методы исследований

В качестве образцов при термодиффузионной металлизации использовался порошок природного алмаза марки А5 размерностью 400/315 и однокомпонентные металлические порошки – Cr, Ti, Fe, Ni и Co. Характеристики исходных металлических порошков приведены в табл. 1.

Таблица 1

Характеристика металлических порошков

Порошок	Марка	Размер зерна, мкм
Cr	ПХ99	3–5
Ti	ПТЭС-1	120–125
Fe	ПЖВ4м.71.28	70–80
Ni	ПНЭ-1	13–15
Co	ПК-1у	3–4

Приготовленные порошковые смеси в соотношении 1:1 по весу были спечены при одинаковых условиях в камере вакуумной печи СНВЭ–1.3.1/16И4 согласно режиму, соответствующему режиму спекания твердосплавной матрицы с пропиткой медью. Схема температурно-временного режима работы вакуумной печи при металлизации зерен алмазного порошка приведена на рис. 1.

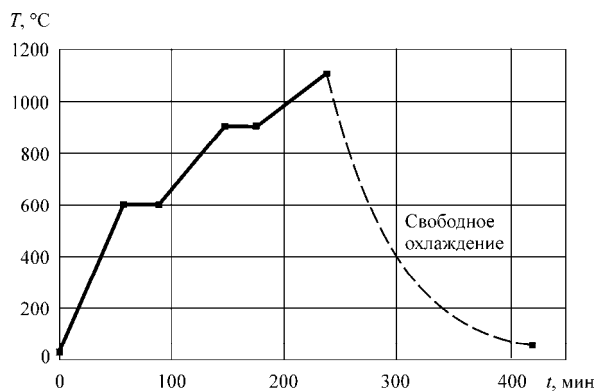


Рис. 1. Температурно-временной режим работы вакуумной печи

На начальной стадии нагрева образцов производился подъем температуры вакуумной печи сначала до 600 °C в течение 60 мин с выдержкой при этой температуре в течение 25–30 мин. Затем температура в печи поднималась до 900 °C с выдержкой при этой температуре также в течение 25–30 мин. На завершающей стадии подъема температуры в течение 45–60 мин температуру в печи поднимали до максимального значения, равного около 1100 °C. После 5-минутной выдержки при максимальной температуре печь выключалась, и ее температура снижалась в режиме свободного охлаждения.

Остаточное давление печи при максимальной температуре нагрева составляло $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ мм рт.ст. Помимо измерения температуры с помощью термомпары, максимальная температура нагрева контролировалась визуально, через окно в печи, по расплавлению и растеканию спрессованной из медного порошка таблетки, установленной в камере печи. Металлизированные алмазные зерна с использованием вибросита отделялись от металлического порошка, затем вручную извлекались и сортировались для проведения исследований.

Изучение микроструктуры, морфологии, химического состава межфазной зоны алмаз–металлизированное покрытие проведено методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) с помощью приборов JEOL JSM-6480LV и HITACHI TM3030. Рентгенофазовый анализ выполнен на по-

рошковом дифрактометре Thermo Scientific ARL X'TRA X-ray в немонахроматизированном $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Съемки проводились после дробления образцов металлизированных алмазов в ступке. Обработка рентгенограмм проводилась в программе Crystallographica Search-Match (CSM) с использованием картотеки the International Centre for Diffraction Data (ICDD).

Аллотропные модификации углерода на межфазной зоне алмаз–покрытие и поверхности металлизированных покрытий идентифицировались по характерным линиям алмаза и графита в спектре комбинационного рассеяния (КР), а их расположение, или локализация на участках изучаемой поверхности определялась путем картирования изображений соответствующих линий в спектре КР. Для съемок спектров КР был использован измерительный комплекс NT-MDT INTEGRA Spectra, который включает сканирующий рамановский спектрометр и конфокальный оптический микроскоп. В спектрометре для возбуждения спектра комбинационного рассеяния применялось излучение второй гармоники ($\lambda = 532 \text{ нм}$) инфракрасного полупроводникового лазера LCM-S-111 мощностью около 7,12 мВт. Использовалась дифракционная решетка плотностью 600 штр/мм, что обеспечило получение спектров разрешением $\sim 1 \text{ см}^{-1}$. Измерения спектров КР производились при комнатной температуре. При картировании изображений спектров КР для определения по ним пространственной локализации образований графита на исследуемой поверхности металлизированных покрытий алмазов рамановский спектрометр настраивали на основную G-моду графита с центром на частоте 1580 см^{-1} , а также на D-моду графита в спектре первого порядка и G^1 -моду графита в спектре второго порядка (или по-другому 2D-пик) с центрами на частотах 1350 и 2700 см^{-1} соответственно [11, 12]. При этом сканирование исследуемых участков поверхности производилось с шагом $1,0 \text{ мкм}$.

Результаты эксперимента

На рис. 2 представлены РЭМ-изображения в режиме обратно-рассеянных электронов зерен алмазного порошка и структуры поверхности металлизированных покрытий, полученных при одинаковых условиях и температурно-временных режимах термодиффузионной металлизации алмаза с хромом (см. рис. 2, а), титаном (см. рис. 2, б), железом (см. рис. 2, в), никелем (см. рис. 2, г) и кобальтом (см. рис. 2, д). Как видно, при контактном взаимодействии алмаза с разными по своей природе металлическими порошками характер и морфология металлизированных покрытий, сформированных на поверхности зерен алмаза, существенно

различаются. Так, при контактном взаимодействии алмаза с зернами порошка хрома, титана и железа на его поверхности сформированы и образованы практически сплошные металлизированные покрытия-слои (см. рис. 2, а, б, в). Как известно, в жидкофазном состоянии химически активные к углероду металлы переходной группы, такие как хром, титан, хорошо смачивают поверхность алмаза и имеют высокую работу адгезии к алмазу [13, 14], поэтому при кристаллизации расплавов этих металлов на поверхности алмаза происходит формирование металлизированного покрытия, химически сцепленного с алмазом. В процессе термодиффузионной металлизации осуществляется газотранспортный механизм доставки атомов металла на осаждаемую поверхность алмаза [15]. При заданном температурно-временном режиме нагрева контактных образцов в вакууме основными факторами, определяющими термодиффузионную металлизацию алмаза, являются термостойкость оксидных пленок, имеющихся на поверхности зерен исходных металлических порошков, упругость паров осаждаемых металлов и диффузионные процессы. Образование сплошных металлизированных покрытий на рис. 2, а, б свидетельствует о том, что

при заданных в эксперименте условиях происходит разрушение оксидных пленок, окружающих зерна порошков хрома, титана и железа, и запускается через механизмы сублимации и осаждения термодиффузионная металлизация поверхности алмаза.

На поверхности алмазных зерен, подвергнутых контактному нагреву с порошками никеля и кобальта, металлизированные покрытия носят островковый характер – видны лишь рассредоточенные по всей поверхности алмаза отдельные небольшие участки с налипшими слоями металла (см. рис. 2, з, д). Видно, что металлизированные участки локализованы в основном на дефектных участках поверхности алмаза, имеющих повышенную поверхностную энергию, усиливающую деструкцию оксидных пленок и реакционное взаимодействие осаждаемого покрытия и алмаза, что согласуется с результатами работ [1, 13–16].

На рис. 2 видно, что металлизированные хромом (см. рис. 2, а) и титаном (см. рис. 2, б) покрытия имеют однородные и относительно ровные структуры поверхности. Морфология металлизированных покрытий повторяет форму огранки и неровности поверхности граней соответствующих алмазов.

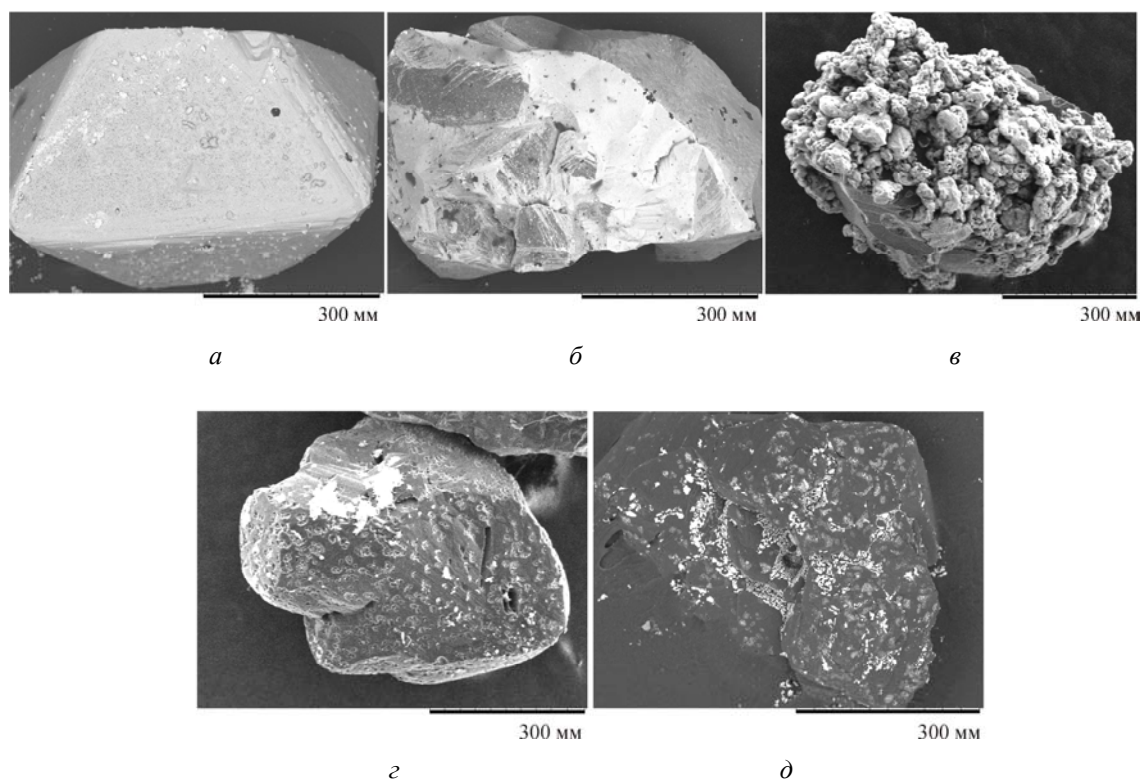


Рис. 2. РЭМ металлизированных алмазных зерен, полученных при термодиффузионной металлизации алмаза: хромом (а), титаном (б), железом (в), никелем (з), кобальтом (д), при одинаковых условиях и температурно-временном режиме нагрева

В отличие от них, образец кристалла алмаза, подвергнутого металлизации железом, со всех сторон окружен и закрыт прочно спекшимися зернами порошка железа (см. рис. 2, в). В процессе нагрева металлизированный слой, образованный на поверхности алмаза, так прочно спекся с зернами исходного металлического порошка железа, что они не удаляются при вибрационной обработке и трудно поддаются механическому соскабливанию.

На рис. 3 показаны РЭМ-изображения межфазных зон алмаз–металлизированное покрытие, сформированных в процессе термодиффузионной металлизации кристаллов алмаза с хромом (см. рис. 3, а), титаном (см. рис. 3, б), железом (см. рис. 3, в), никелем (см. рис. 3, з) и кобальтом (см. рис. 3, д). Цифрами на изображениях межфазных зон обозначены точки замера, где производились измерения химического состава покрытия методом микрорентгеноспектрального анализа (МРСА). Результаты этих измерений сведены в табл. 2.

На рис. 3 видно, что межфазные зоны алмаз–покрытие, образованные в процессе термодиффузионной металлизации хромом (см. рис. 3, а), титаном (см. рис. 3, б) и железом (см. рис. 3, в) при одном и том же температурно-временном режиме нагрева, имеют на первый взгляд схожее макростроение. На изображениях этих образцов, полученных РЭМ в режиме обратно-рассеянных

электронов, четко различаются металлизированные покрытия в виде светлых прослоек, они плотно прилегают к более темным участкам, соответствующим кристаллам алмаза.

Таблица 2

Микрорентгеноспектральный анализ межфазной зоны алмаз–металл

Металлизированное покрытие	Точки замера	Элементный состав, мас. %		
		С, мас. %	О, мас. %	Ме, мас. %
Cr	1	24,26	0,69	75,05
	2	100,00	0	0
Ti	1	46,07	21,22	32,71
	2	48,04	23,35	28,61
	3	94,55	0	5,45
Fe	1	56,60	1,46	41,94
	2	64,50	2,35	33,15
	3	66,16	2,90	30,93
Ni	1	67,58	1,04	31,38
	2	52,43	0,09	47,48
	3	82,38	2,12	15,50
Co	1	37,52	0,05	62,43
	2	71,59	0,00	28,42
	3	39,20	1,45	59,35

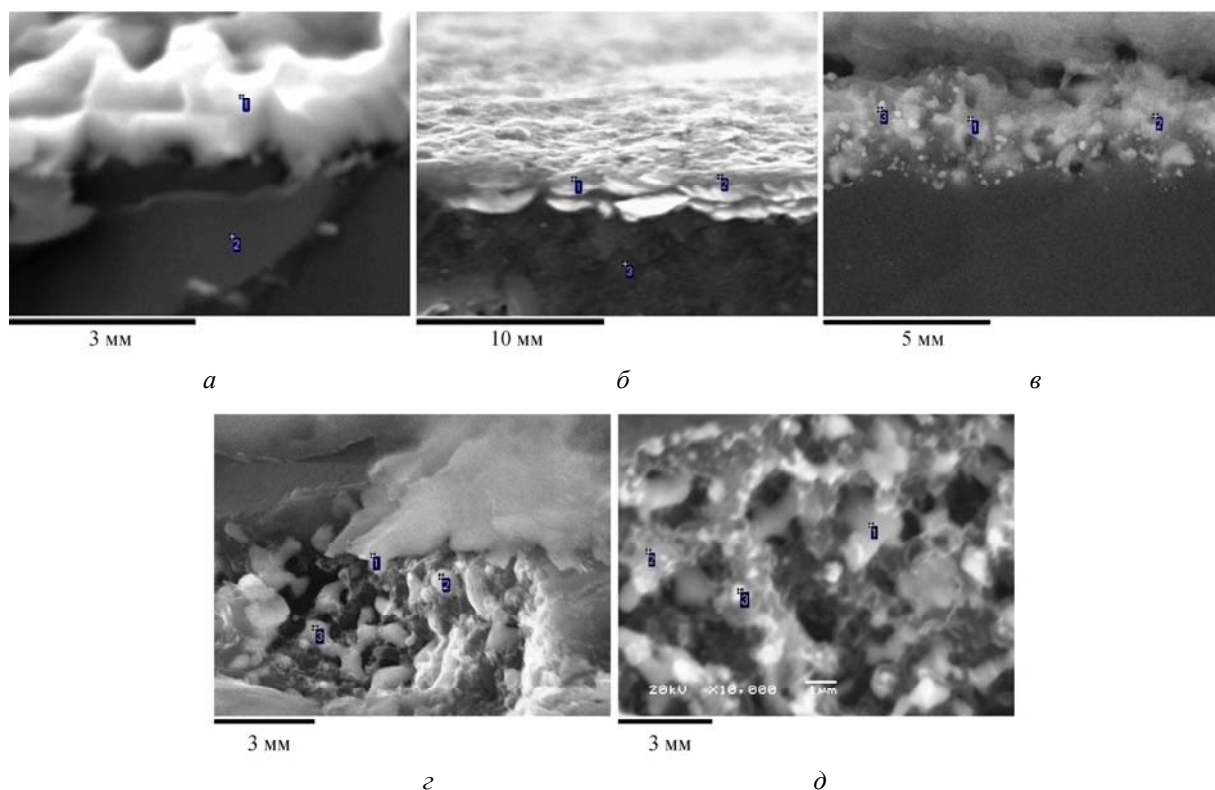


Рис. 3. РЭМ структуры межфазной зоны алмаз–металлизированное покрытие, сформированной при термодиффузионной металлизации алмаза: хромом (а), титаном (б), железом (в), никелем (з), кобальтом (д)

На межфазной границе алмаз–покрытие указанных образцов отсутствуют микрополости и пустоты. Вместе с тем анализ результатов РЭМ позволяет отметить структурные особенности металлизированных покрытий, обусловленные различием в их химическом и фазовом составе. Так, металлизированное хромом покрытие имеет плотную и однородную по элементному составу и наномасштабную зернистую структуру, не различаемую на приведенном масштабе изображения. Тогда как покрытие, металлизированное титаном, имеет слоистую, однородную по элементному составу структуру.

На рис. 3, в четко различаются металлизированный железом слой, сформированный на поверхности алмаза, и спекшиеся с ним зерна исходного порошка железа. Видно, что промежуточный слой имеет сложную по составу, неоднородную по размеру зерен мелкозернистую структуру. По сравнению с образцами алмаза, металлизированными хромом и титаном, на рис. 3, в межфазная граница перехода алмаза к металлизированному железом промежуточному слою сильно размыта. На поверхностях кристаллов алмаза, контактировавших при нагреве с порошками никеля и кобальта, помимо небольших участков налипшего металла (см. рис. 2, з, д), имеются участки следов травления и эрозии в виде ямок (см. рис. 3, з, д), образованные в результате разрушения алмаза

вследствие его каталитической графитизации. При больших увеличениях (см. рис. 3, з, д) в лунках и углублениях видна сложная структура, где различаются отдельные частицы и небольшие слои налипшего металла. Заметим, что они по внешнему виду образовавшихся продуктов, морфологии и размеру зерен напоминают промежуточный слой, металлизированный железом (см. рис. 3, в).

Результаты МРСА (см. табл. 2) металлизированных участков на поверхности кристаллов алмазов показывают, что в них помимо элементов, содержащихся в исходных образцах (углерода и соответствующих металлов), в той или иной мере присутствует кислород. Наиболее высокое содержание кислорода (до 23,35 мас. %) зафиксировано на покрытиях, образованных при металлизации алмаза титаном.

На рис. 4 показаны дифрактограммы образцов кристаллов алмаза, металлизированных хромом 1, титаном 2, железом 3, никелем 4 и кобальтом 5. Как было отмечено выше, съемки дифракционных спектров образцов проводились после дробления металлизированных кристаллов алмаза до уровня дисперсности (1–5 мкм), оптимального для съемки порошковым дифрактометром. На всех дифрактограммах присутствуют интенсивные рефлексы (при $2\theta \sim 43,9^\circ$ и $75,1^\circ$), соответствующие октаэдрическим плоскостям (111) и (220) кристаллической решетки алмаза.

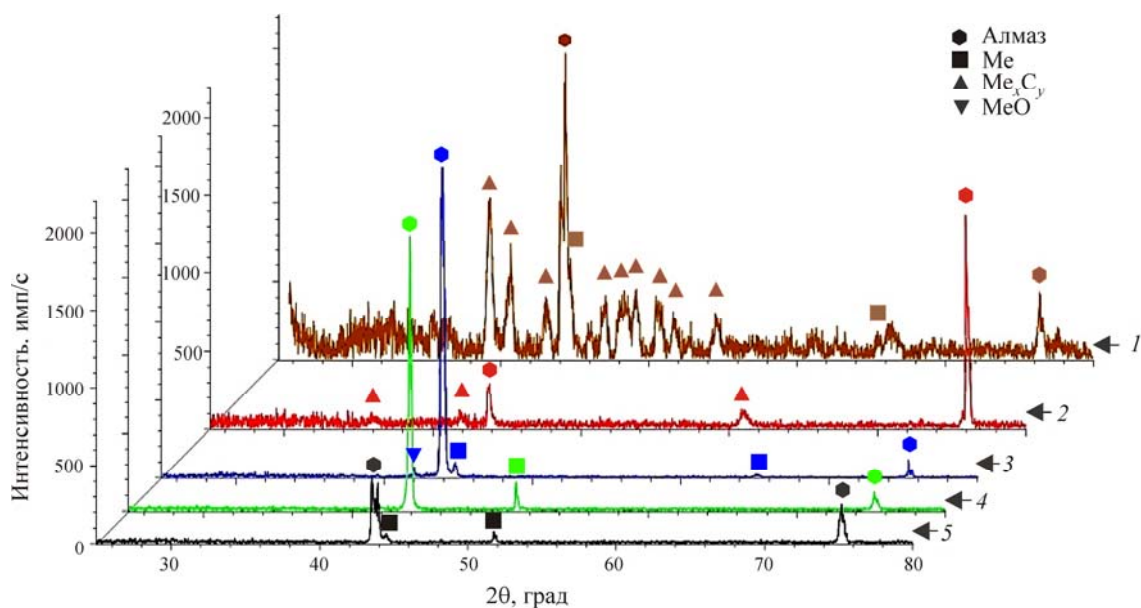


Рис. 4. Дифрактограммы образцов кристаллов алмаза, подвергнутых термодиффузионной металлизации: 1 – хромом; 2 – титаном; 3 – железом; 4 – кобальтом; 5 – никелем

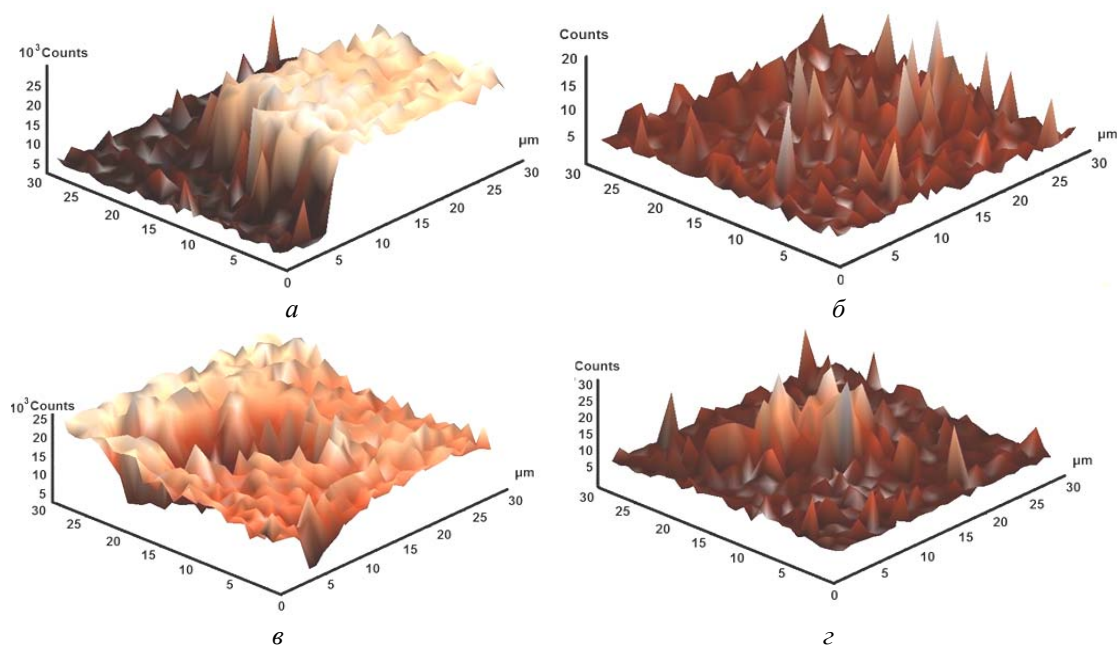


Рис. 5. Трехмерные карты спектров КР локализации алмаза (*a*, *v*) и графита (*б*, *z*) при термодиффузионной металлизации алмаза хромом (*a*, *б*) и никелем (*v*, *z*)

На поверхности образцов алмаза, металлизированных хромом (кривая 1), зарегистрированы рефлекссы, соответствующие фазам карбида хрома (Cr_3C_2) и хрома. Тогда как на поверхности образцов алмаза, подвергнутых металлизации титаном (кривая 2), выявлены и идентифицированы линии, указывающие на присутствие только фазы карбида титана (TiC), хотя предполагалось присутствие фазы оксидов титана, поскольку, по данным МРСА, на покрытии зарегистрировано высокое содержание кислорода. Видимо, это связано с тем, что химически активный титан на поверхности покрытия находится в связанном состоянии, в виде сверхтонкой пленки двуокиси титана (TiO_2) наноразмерной толщины. В связи с этим, а также из-за относительно малого содержания фазы TiO_2 в исследуемом образце на дифракционном спектре не удастся идентифицировать четких линий, однозначно указывающих на его присутствие в образцах. На дифракционных спектрах поверхности образцов кристаллов алмаза, подвергнутых нагреву с порошками железа, никеля и кобальта, линий, однозначно указывающих на карбидные фазы, также не обнаружено (см. рис. 4, кривые 3–5). На поверхности образцов алмаза, металлизированных железом (см. рис. 4, кривая 3), помимо рефлекссов, соответствующих фазе железа, зарегистрированы линии фазы оксида железа.

На рис. 5 приведены трехмерные карты рамановских спектров алмаза и графита на участках, прилегающих к межфазной зоне алмаз–металл при термодиффузионной металлизации хромом

(см. рис. 5, *a*, *б*) и никелем (см. рис. 5, *v*, *z*). На рис. 5, *a* виден интенсивный рамановский отклик алмаза, который четко прорисовывает участок на поверхности алмаза без металлокарбидного покрытия. На рис. 5, *б* видно, что интенсивность пиков графита на исследуемой площадке поверхности алмаза, металлизированного хромом, имеет прерывистый характер, что свидетельствует о том, что образования графита рассредоточены и локализованы на определенных участках. Напротив, интенсивность пиков графита на поверхности алмаза в виде углубления, образованного при металлизации алмаза никелем, имеет практически сплошной характер.

Анализ результатов статистической обработки спектров КР графита позволяет заключить, что образований графита на поверхности покрытий алмазов, металлизированных хромом и титаном, значительно меньше, чем на покрытиях, металлизированном железом, никелем и кобальтом.

Анализ и обсуждение результатов эксперимента

В целом полученные результаты по морфологии, химическому и структурно-фазовому состоянию металлизированных покрытий, образованные в процессе металлизации алмаза хромом и титаном при температурно-временном режиме, соответствующем спеканию с пропиткой медью алмазосодержащей WC–Co-матрицы, хорошо согласуются с результатами многих работ [3, 17–22]. Хотя в этих работах экспериментальные условия, при которых

происходило адгезионное взаимодействие алмаза с этими металлами с образованием сплошных металлизированных покрытий, прочно сцепленных с алмазом через карбиды, заметно отличаются от тех, что были заданы в нашем эксперименте.

В работе [4] при изучении методом рентгеноструктурного анализа с использованием синхротронного излучения поверхности синтетических алмазов, подвергнутых вместе с порошками железа, никеля и кобальта спеканию в вакуумной печи в течение 3 ч в интервале значений температуры 1050–1150 °С, карбидные фазы не были обнаружены. В работе [23] рентгеноструктурный анализ поверхности алмазов, извлеченных из композита алмаз–порошок кобальта (полученного горячим прессованием при температуре 700–800 °С в течение 5 мин), также не выявил присутствие карбидов и оксидов кобальта, обнаружены фазы кобальта (α -Co), твердый раствор углерода в кобальте (α -Co-C) и графит. Однако при изучении методом оже-спектроскопии в электронном спектре, снятом с внешней зоны покрытия кристалла алмаза, зарегистрированы линии, соответствующие фазе карбида кобальта.

В работе [14] изучен один из интересных видов взаимодействия алмаза с металлами триады железа – контактное эвтектическое плавление, привлекательное с точки зрения технологии получения высокоадгезионных к алмазу добавок или матриц.

Как известно, металлы триады железа (железо, кобальт, никель) образуют с углеродом эвтектические сплавы, значения температуры плавления которых в зависимости от их природы существенно ниже значений температуры плавления самих металлов [24, 25]. Наименее низкую температуру плавления эвтектики с углеродом, составляющую 1153 °С, имеет железо, затем следуют кобальт и никель, имеющие значения температуры контактного эвтектического плавления, равные 1309 и 1318 °С соответственно [14, 24, 25]. В экспериментах кристаллы природного алмаза и пары графитовых стержней в контакте с образцами испытуемых металлов – армко-железо, кобальт и никель – подвергались нагреву в вакууме. Образцы алмазов и графитных стержней в контакте с металлами при нагреве прижимались друг другу с заданной нагрузкой (~5 кг). После достижения температуры, при которой происходило резкое падение нагрузки, образцы охлаждались и подвергались исследованию. Во всех опытах внешний вид образцов свидетельствовал об имевшем место эвтектическом плавлении как в контакте алмаз–металл, так и в контактах графит–металл. Все бесцветные в ис-

ходном состоянии кристаллы алмаза потемнели, что авторы работы [14] связывают с их графитизацией или же с миграцией по поверхности алмазов тончайших пленок соответствующих жидких эвтектик. На месте стыков образцов обнаружены выведенные в процессе нагрева и застывшие при охлаждении полусферические капли соответствующих эвтектических сплавов. Установлено, что значения температуры начала эвтектического плавления при контакте алмаза и графита с исследуемыми металлами практически не отличаются и хорошо согласуются со значениями температуры плавления эвтектик на соответствующих диаграммах состояний Me–C. В образцах алмаз (графит)–железо структуры капель и науглероженных слоев под застывшими каплями для алмаза и графита очень близки и их состав характеризуется по мере удаления от поверхности в глубь металла постепенным переходом от ферритного чугуна к сталям переменного состава, и, наконец, к исходному железу. В образцах алмаз (графит)–кобальт и алмаз (графит)–никель структуры застывших капель и науглероженных слоев под застывшими каплями для алмаза и графита также близки и состоят из твердых растворов углерода соответственно в кобальте и никеле, а также графита, выпавшего по границам зерен металлов.

Анализ РЭМ структуры межфазной зоны (см. рис. 2, в и рис. 3, в), сформированной при термодиффузионной металлизации алмаза железом, с учетом данных химического состава, морфологии и распределения продуктов взаимодействия дает основание предположить, что промежуточный слой представляет собой застывший эвтектический сплав Fe–C переменного состава, образованный в результате совместного эвтектического плавления алмаза в контакте с железом. РЭМ на рис. 2, в, где показан кристалл алмаза, окруженный со всех сторон прочно с ним сцепленными зернами исходного порошка железа, также свидетельствует в пользу эвтектического плавления алмаза в контакте с железом и образования на межфазной зоне промежуточного слоя эвтектического состава. Сцепление зерен исходного порошка железа на поверхности кристалла алмаза может иметь место только в результате появления на межфазной зоне алмаз–железо жидкой фазы, при застывании которой происходит образование промежуточного слоя и зацепление через него зерен исходного порошка железа с поверхностью алмаза. При этом соединение зерен металла с алмазом через промежуточный слой застывшей эвтектики может быть очень прочным. На металлизированных хромом и титаном покрытиях, формирование которых идет через

газотранспортный механизм (сублимацию), т.е. в отсутствие жидкой фазы, прикрепления или зацепления зерен исходных порошков на поверхности алмаза не происходит (см. рис. 2, а, б).

В наших экспериментах максимальная температура нагрева всех образцов составляла ~1100 °С, что несколько ниже, чем температура плавления эвтектики Fe–C, имеющей самую низкую температуру плавления эвтектики (~1153 °С) из триады металлов железа. Однако эвтектическое плавление в контакте алмаз–железо может начаться на отдельных структурных дефектах поверхности алмаза, обладающих избыточной поверхностной энергией и, следовательно, повышенным химическим потенциалом при несколько меньших значениях температуры. При этом появление микроскопических островков или очагов жидкой фазы, начавшись на отдельных структурных дефектах поверхности кристалла, может инициировать и способствовать распространению эвтектического плавления по всей поверхности кристалла алмаза за счет выделения дополнительной энергии при смачивании или сцеплении жидкой фазой атомов твердого тела. Предположительно, в процессе застывания жидкой фазы происходит формирование промежуточного слоя эвтектического состава, состоящего в основном из твердого раствора углерода в железе и графита, образующегося вследствие выпадения избыточного углерода по границам зерен металла.

Заданные в нашем эксперименте условия в случае образцов алмаз–кобальт и алмаз–никель не обеспечивают их интенсивного адгезионного взаимодействия, поскольку температура плавления эвтектик Co–C и Ni–C более чем на 300 °С превышает заданную максимальную температуру нагрева образцов. Тем не менее нагрев указанных образцов помимо каталитической графитизации алмазов сопровождается слабым адгезионным взаимодействием, о чем свидетельствует налипание небольших слоев и отдельных частиц металла на дефектных участках поверхности алмаза, имеющих повышенную поверхностную энергию (см. рис. 2–3, в, д).

Заключение

Изучены особенности структурно-фазового состояния межфазной зоны алмаз–металл, образованной в процессе термодиффузионной металлизации алмаза хромом, титаном, железом, никелем и кобальтом при температурно-временном режиме работы вакуумной печи, соответствующем спеканию WC–Co-матрицы с пропиткой медью.

По результатам проведенного исследования можно сделать вывод о том, что при термодиффузионной металлизации хромом и титаном на по-

верхности алмаза формируется металлизированное покрытие, состоящее в основном из фаз карбидов, металлов и графита. Незначительное содержание образований графита и их прерывистый характер расположения в межфазной зоне алмаз–металл обеспечивает прочное сцепление металлизированного покрытия с алмазом через карбиды соответствующих металлов.

При термодиффузионной металлизации алмаза железом на межфазной зоне алмаз–металл также происходит образование промежуточного слоя, прочно сцепленного с алмазом. Промежуточный слой имеет сложный структурно-фазовый состав, включающий смесь из фаз железа, твердого раствора углерода в железе и графита. Выдвинуто предположение, что промежуточный слой на поверхности алмаза может быть сформирован при застывании жидкой фазы эвтектического состава, появляющегося в результате эвтектического плавления контактных пар алмаз–железо. Однако это предположение требует проведения дополнительных исследований для его подтверждения, постановки специальных экспериментов с использованием высокочувствительных методов исследования.

При заданных в эксперименте условиях никель и кобальт вызывают интенсивную каталитическую графитизацию алмаза с образованием на его поверхности многочисленных следов эрозии. Наблюдаемое слабое адгезионное взаимодействие этих металлов с алмазом обусловлено, вероятно, высокими значениями температуры плавления эвтектик Ni–C и Co–C, которые при заданных экспериментальных условиях не обеспечивают реакцию с алмазом.

Список литературы

1. Направленное формирование межфазной границы алмаз–матрица с использованием нанопокровтий / М.М. Яхутлов, Б.С. Карамурзов, З.Ж. Беров, У.Д. Батыров, Р.М. Нартыжев // Изв. Кабардино-Балкар. гос. ун-та. – 2011. – № 4(1). – С. 23–25.
2. Булгаков В.И., Лаптев А.И., Поздняков А.А. Улучшение закрепления алмазного зерна в связке при изготовлении камнеразрушающего инструмента горячим прессованием // Изв. вузов. Цветная металлургия. – 2005. – № 6. – С. 69–72.
3. Artini C., Muolo M.L., Passerone A. Diamond-metal interfaces in cutting tools: a review // J. of Materials Sci. – 2012. – Vol. 47(7). – P. 3252–3264.
4. Carbon reactivity of binder metals in a diamond-metal composites – characterization by scanning electron microscopy and X-ray diffraction / W. Tillmann, M. Ferreira, A. Steffen, K. Rüster, J. Möller, S. Bieder, M. Paulus, M. Tolan // Diamond & Related Materials. – 2013. – Vol. 38. – P. 118–123.

5. Строение и прочность переходной зоны при твердофазном высокотемпературном взаимодействии алмаза с карбидообразующими металлами – хромом и кобальтом / П.П. Шарин, С.П. Яковлева, В.Е. Гоголев, В.И. Попов // Перспективные материалы. – 2016. – № 7. – С. 47–60.
6. Коновалов В.А., Шатохин В.В. Взаимосвязь прочности закрепления зерен в связке со стойкостью алмазно-абразивного инструмента // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины. – 2009. – № 12. – С. 508–513.
7. Способ получения композиционной алмазосодержащей матрицы с повышенным алмазодержанием на основе твердосплавных порошковых смесей: пат. 2607393 Рос. Федерация / Шарин П.П., Никитин Г.М., Лебедев М.П., Атласов В.П., Попов В.И. – Опубл. 10.01.2017, Бюл. № 1.
8. Способ металлизации алмаза при спекании с пропиткой медью алмазосодержащей твердосплавной матрицы: пат. 2633861 Рос. Федерация // Шарин П.П., Лебедев М.П., Атласов В.П., Попов В.И., Акимова М.П., Ноговицын Р.Г., Николаев Д.В. – Опубл. 18.10.2017, Бюл. № 29.
9. Шарин П.П., Акимова М.П., Попов В.И. Взаимосвязь структуры межфазной зоны алмаз–матрица с работоспособностью инструмента, полученного технологией, совмещающей металлизацию алмазов со спеканием матрицы // Вопросы материаловедения. – 2018. – № 2(94). – С.111–123.
10. Структура переходной зоны алмаз–матрица и стойкость инструмента, полученного при металлизации алмаза хромом в процессе спекания брикета WC–Co с пропиткой Cu / П.П. Шарин, М.П. Акимова, С.П. Яковлева, В.И. Попов // Изв. вузов. ПМФ. – 2018. – № 3. – С. 64–75.
11. Исследование строения графитов и некоторых других sp^2 -углеродных материалов методами микроспектроскопии КР и рентгеновской дифрактометрии / С.С. Букалов, Л.А. Михалицын, Я.В. Зубавичус, Л.А. Лейтес, Ю.Н. Новиков // Рос. хим. журн. – 2006. – Т. 1, № 1. – С. 83–91.
12. Егорова М.Н., Капитонов А.Н. Исследование графитовой фольги, полученной прессованием // Инновационная наука. – 2006. – № 6. – С. 62–65.
13. Ножкина А.В. Влияние металлов на фазовое превращение алмаза в графит // Сверхтвердые материалы. – 1988. – № 3. – С. 11–15.
14. Семенов А.П., Поздняков В.В., Крапошина Л.Б. Трение и контактное взаимодействие графита и алмаза с металлами и сплавами. – М.: Наука, 1974. – 109 с.
15. Еременко В.Н. Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. – Киев: Наукова думка, 1967. – 86 с.
16. Локтюшин В.А., Гуревич Л.М. Получение нанотолщинных металлических покрытий на сверхтвердых материалах методом термодиффузионной металлизации // Изв. Волж. гос. техн. ун-та. – 2009. – № 3(11). – С. 50–54.
17. Influence of chromium as carbide forming doping element on the diamond retention in diamond tools / W. Tillmann, M. Tolan, N.F. Lopes-Dias, M. Zimpel, M. Ferreira, M. Paulus // Proceed. of the Int. Conf. on Stone and Concrete Mach. (ICSCM). – 2015. – Vol. 3. – P. 21–30.
18. Margaritis D.-P. Interfacial bonding in metal-matrix composites reinforced with metal-coated diamonds: PhD thesis / University of Nottingham. – Nottingham, 2003. – 345 p.
19. Properties and application of Ti-coated diamond grits / Y.H. Wang, J.B. Zang, M.Z. Wang, Y. Guan, Y.Z. Zheng // J. of Materials Proc. Techn. – 2002. – Vol. 129. – P. 369–372.
20. Упрочнение металлической матрицы карбидом титана, полученного реакцией в системе алмаз–титан–никель / И.П. Кушталова, Л.Ф. Стасюк, Д.П. Ускокович, С.М. Радич, М.М. Ристич // Bulletin De La Societe Chimique Beograd. – 1984. – No. 49(9). – P. 555–561.
21. Реакционное спекание в системе алмаз–карбид титана–хром под высоким давлением / Л.Ф. Стасюк, И.П. Кушталова, Д.П. Ускокович, И. Крстанович, С.М. Радич, М.М. Ристич // Bulletin De La Societe Chimique Beograd. – 1984. – No. 49(9). – P. 563–569.
22. Study of Ti-coated diamond grits prepared by spark plasma coating / R. Chang, J. Zang, Y. Wang, Y. Yu, J. Lu, X. Xu // Diamond & Related Materials. – 2017. – Vol. 77. – P. 72–78.
23. Study of the diamond-matrix interface in hot-pressed cobalt-based tools / A. Molinari, F. Marchetti, S. Cialanella, P. Scardi, A. Tiziani // Materials Sci. and Eng. – 1990. – Vol. A130. – P. 257–262.
24. Хансен М., Андерко К. Структура двойных сплавов. – М.: Metallurgizdat, 1962. – 608 с.
25. Лякишев Н.П. Диаграммы двойных металлических систем: справ.: в 3 т. / под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996. – Т. 1. – 992 с.

References

1. Iakhutlov M.M., Karamursov B.S., Berov Z.Zh., Batyrov U.D., Nartyzhev R.M. Napravlennoe formirovanie mezhfaznoi granitsyalmaz–matritsa s ispol'zovaniem nanopokrytii [Directional formation of the interphase boundary of the diamond matrix using nanocoatings]. *Izvestiia Kabardino-Balkarskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2011, no. 4(1), pp. 23–25.
2. Bulgakov V.I., Laptev A.I., Pozdniakov A.A. Uluchshenie zakrepleniiaalmaznogo zerna v sviazke pri izgotovlenii kamnerazrushaiushchego instrumenta goriachim pressovaniem [Improvement of diamond grit bonding in bundles during hot pressing of stone-destroying tools]. *Izvestiia vuzov. Tsvetnaia metallurgii*, 2005, no. 6, pp. 69–72.
3. Artini C., Muolo M.L., Passerone A. Diamond–metal interfaces in cutting tools: a review. *Journal of Materials Science*, 2012, vol. 47(7), pp. 3252–3264.
4. Tillmann W., Ferreira M., Steffen A., Rüster K., Möller J., Bieder S., Paulus M., Tolan M. Carbon reactivity of binder metals in a diamond–metal composites – characterization by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. *Diamond & Related Materials*, 2013, vol. 38, pp. 118–123.
5. Sharin P.P., Iakovleva S.P., Gogolev V.E., Popov V.I. Stroenie i prochnost' perekhodnoi zony pri tverdofaznom vysokotemperaturnom vzaimodeistviialmazas karbidoobrazuiushchimi metallami – khromom i kobal'tom

[Structure and strength of transition zone at solid-phase high-temperature interaction of diamond with carbide-forming metals - chromium and cobalt]. *Perspektivnye materialy*, 2016, no. 7, pp. 47–60.

6. Konovalov V.A., Shatokhin V.V. Vzaimosv'яз' prochnosti zakrepleniia zeren v sv'язke so stoikost'iu almazno-abrazivnogo instrumenta [Relationship of grain strength in conjunction with the resistance of diamond abrasive tools]. *Porodorazrushaiushchii i metalloobrabatyvaiushchii instrument – tekhnika, tekhnologiya ego izgotovleniia i primeneniia: sbornik nauchnykh trudov ISM imenu V.N. Bakulia NAN Ukrainy*, 2009, no. 12, pp. 508–513.

7. Sharin P.P., Nikitin G.M., Lebedev M.P., Atlasov V.P., Popov V.I. Sposob polucheniia kompozitsionnoi almazosoderzhashchei matritsy s povyshennym almazoudержaniem na osnove tverdospлавnykh poroshkovykh smesei [A method of obtaining a composite diamond-containing matrix with increased diamond retention on the basis of carbide powder mixtures]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2607393 (2017).

8. Sharin P.P., Lebedev M.P., Atlasov V.P., Popov V.I., Akimova M.P., Nogovitsyn R.G., Nikolaev D.V. Sposob metallizatsii almaza pri spekanii s propitkoi med'iu almazosoderzhashchei tverdospлавnoi matritsy: pat. 2633861 Ros. Federatsiia [Method of diamond metallization at sintering with copper impregnation of diamond-containing carbide matrix]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no 29 (2017).

9. Sharin P.P., Akimova M.P., Popov V.I. Vzaimosv'яз' struktury mezhfaznoi zony almaz–matritsa s rabotosposobnost'iu instrumenta, poluchennogo tekhnologiei, sovmeshch'aiushchei metallizatsiiu almazov so spekaniiem matritsy [Relationship between the structure of the interphase zone of the diamond matrix and the working capacity of the tool obtained by the technology that combines the metallization of diamonds with the sintering of the matrix]. *Voprosy materialovedeniia*, 2018, no. 2(94), pp. 111–123.

10. Sharin P.P., Akimova M.P., Iakovleva S.P., Popov V.I. Struktura perekhodnoi zony almaz–matritsa i stoikost' instrumenta, poluchennogo pri metallizatsiiu almaza khromom v protsesse spekaniiia briketa WC–Co s propitkoi Cu [The structure of the transition zone of the diamond matrix and the durability of the tool obtained by plating the diamond with chromium during the sintering process of the WC–Co impregnated briquette C]. *Izvestiia vuzov. PMiFP*, 2018, no. 3, pp. 64–75.

11. Bukalov S.S., Mikhaliysyn L.A., Zubavichus Ia.V., Leites L.A., Novikov Iu.N. Issledovanie stroeniia grafitov i nekotorykh drugikh sp²-uglerodnykh materialov metodami mikro-spektroskopii KR i rentgenovskoi diffraktometrii [Study of graphite structure and some other sp²-carbon materials by methods of microspectroscopy of KR and X-ray diffractometry]. *Ros. khim. zhurn.*, 2006, no. 1, pp. 83–91.

12. Egorova M.N., Kapitonov A.N. Issledovanie grafitovoi fol'gi, poluchenoii pressovaniem [Investigation of graphite foil obtained by pressing]. *Innovatsionnaia nauka*, 2006, no. 6, pp. 62–65.

13. Nozhkina A.V. Vliianie metallov na fazovoe prevrashchenie almaza v grafit [Influence of metals on the phase transformation of diamonds into graphite]. *Sverkhтвердые материалы*, 1988, no. 3, pp. 11–15.

14. Semenov A.P., Pozdniakov V.V., Kraposhina L.B. Trenie i kontaktnoe vzaimodeistvie grafita i almaza s metallami i splavami [Influence of metals on the phase transformation of diamonds into graphite]. Moscow: Nauka, 1974, 109 p.

15. Eremenko V.N. Vzaimodeistvie metallicheskikh rasplavov s poverkhnost'iu almaza i grafita [Interaction of metal melts with the surface of diamond and graphite]. Kiev: Naukova dumka, 1967, 86 p.

16. Loktiushin V.A., Gurevich L.M. Poluchenie nanotolshchinnnykh metallicheskikh pokrytii na sverkhтвердых materialakh metodom termodiffuzionnoi metallizatsii [Production of nanothick metal coatings on superhard materials by thermodiffusion metallization]. *Izvestiia Volzhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*, 2009, no. 3(11), pp. 50–54.

17. Tillmann W., Tolan M., Lopes-Dias N.F., Zimpel M., Ferreira M., Paulus M. Influence of chromium as carbide forming doping element on the diamond retention in diamond tools. *Proceed. of the Int. Conf. on Stone and Concrete Mach. (ICSCM)*, 2015, vol. 3, pp. 21–30.

18. Margaritis D.-P. Interfacial bonding in metal-matrix composites reinforced with metal-coated diamonds: PhD thesis. Nottingham, 2003, 345 p.

19. Wang Y.H., Zang J.B., Wang M.Z., Guan Y., Zheng Y.Z. Properties and application of Ti-coated diamond grits. *Journal of Materials Proc. Techn.*, 2002, vol. 129, pp. 369–372.

20. Kushtalova I.P., Stasiuk L.F., Uskokovich D.P., Radich S.M., Ristich M.M. Uprochnenie metallicheskoi matritsy karbidom titana, poluchennogo reaktsei v sisteme almaz–titan–nikel'. *Bulletin De La Societe Chimique Beograd*, 1984, no. 49(9), pp. 555–561.

21. Stasiuk L.F., Kushtalova I.P., Uskokovich D.P., Krstanovich I., Radich S.M., Ristich M.M. Reaktsionnoe spekanie v sisteme almaz–karbid titana–khrom pod vysokim davleniem. *Bulletin De La Societe Chimique Beograd.*, 1984, no. 49(9), pp. 563–569.

22. Chang R., Zang J., Wang Y., Yu Y., Lu J., Xu X. Study of Ti-coated diamond grits prepared by spark plasma coating. *Diamond & Related Materials*, 2017, vol. 77, pp. 72–78.

23. Molinari A., Marchetti F., Cialanella S., Scardi R., Tiziani A. Study of the diamond-matrix interface in hot-pressed cobalt-based tools. *Materials Science and Eng.*, 1990, vol. A130, pp. 257–262.

24. Khansen M., Anderko K. Struktura dvoynykh splavov [Double alloy structure]. Moscow: Metallurgizdat, 1962, 608 p.

25. Liakishev N.P. Diagrammy dvoynykh metallicheskikh system [Double metal system diagrams]. Ed. N.P. Liakisheva. Moscow: Mashinostroenie, 1996, vol. 1, 992 p.

Получено 02.09.19

Опубликовано 26.11.19

Сведения об авторах

Шарин Петр Петрович (Якутск, Россия) – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник отдела физикохимии материалов и технологий

Института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН; e-mail: psharin1960@mail.ru.

Акимова Мария Панфиловна (Якутск, Россия) – аспирант отдела физикохимии материалов и технологий Института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН; e-mail: mar1ya_ak1mova@mail.ru.

Попов Василий Иванович (Якутск, Россия) – кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник научно-технологической лаборатории «Графеновые нанотехнологии» Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова; e-mail: volts@mail.ru.

About the authors

Petr P. Sharin (Yakutsk, Russian Federation) – Ph.D. in Physical-Mathematical Sciences, Leading Researcher,

Department of Materials and Technology Physics-Chemistry Institute of Physical and Technical Problems of the North named after V.P. Larionov of the Siberian Branch of RAS; e-mail: psharin1960@mail.ru.

Maria P. Akimova (Yakutsk, Russian Federation) – Postgraduate Student, Department of Materials and Technology Physics-Chemistry, Institute of Physical and Technical Problems of the North named after V.P. Larionov of the Siberian Branch of RAS; e-mail: mar1ya_ak1mova@mail.ru.

Vasiliy I. Popov (Yakutsk, Russian Federation) – Ph.D. in Physical-Mathematical Sciences, Senior Researcher, Scientific and Technological Laboratory “Graphene nanotechnologies” of North-Eastern Federal University named after M.K. Ammosov; e-mail: volts@mail.ru.