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

Поставлены эксперименты, моделирующие условия формирования промежуточных слоев при высокотемпературном взаимодействии природного алмаза с карбидообразующими металлами — хромом и кобальтом. Проведены испытания на сдвиговую прочность полученных соединений алмаз-металл. Методами растровой электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа, рентгеноструктурного фазового анализа, спектроскопии комбинационного рассеяния исследованы поверхности раздела испытанных образцов. Данные по элементному составу, морфологии, распределению продуктов взаимодействия, природе образующихся углеродных фаз и характеру разрушения исследованных систем “алмаз – переходный слой – металл” проанализированы с учетом уровня достигнутой контактной прочности. Выявленные особенности формирования межфазных границ алмаз – карбидообразующий металл могут быть использованы при разработке технологических приемов, обеспечивающих повышение степени алмазоудержания в алмазноабразивных инструментальных композитах.

Ключевые слова: контактное взаимодействие, природный алмаз, карбидообразующие металлы, хром, кобальт, межфазная граница, прочность алмазоудержания.

Введение

Все возрастающие запросы горно-геологической, обрабатывающей и строительной промышленности к стойкости, производительности и эффективности алмазных инструментов требуют совершенствования существующих и создания новых видов композиционных алмазосодержащих материалов (КАМ), используемых в рабочих элементах алмазных инструментов. К основным недостаткам существующих КАМ относятся низкие значения прочности и надёжности сцепления алмазных зёрен с матрицей композита, что приводит к преждевременному вырыванию и выпадению алмазных зёрен из матрицы инструмента, увеличивает расход алмазов и в целом снижает эксплуатационные показатели и эффективность инструмента [1, 2]. Поскольку во многом это обусловлено химической инертностью алмаза, наиболее перспективными и эффективными с точки зрения повышения алмазоудержания являются металломатричные композиты, использующие химически активные к углероду металлы переходной группы [3 – 6]. В связи с этим актуальным и важным направлением исследований по разработке КАМ с повышенным алмазоудержанием является изучение контактного взаимодействия алмаза с карбидообразующими металлами при высокотемпературном нагреве в вакууме и выявление закономерностей формирования, а также структурно-прочностных характеристик межфазной зоны алмаз-матрица.

Несмотря на значительное количество фундаментальных работ [7 – 9], посвященных контактному взаимодействию алмаза с металлами при высоких температурах (вплоть до температур эвтектического плавления), некоторые вопросы и аспекты формирования структуры переходной зоны алмаз-металл, необходимые для выбора составов и создания новых

технологий получения алмазосодержащих композитов с повышенным алмазоудержанием, остаются открытыми и требуют уточнений и дополнений.

Цель настоящей работы — изучение взаимосвязи между микростроением, фазовым составом и контактной прочностью промежуточных слоев, сформированных в результате твердофазного взаимодействия алмаза с химически активными карбидообразующими металлами хромом и кобальтом в вакууме при моделировании температурных режимов, использующихся при спекании макрокомпозитов для алмазных инструментов методом свободной пропитки медью.

Объекты и методы исследований. Методика экспериментов

Для получения контактных пар алмаз – металл использовали кристаллы природного алмаза и спрессованные таблетки порошков тугоплавких металлов с разным уровнем активности по отношению к алмазу — хрома ПХА (ТУ 14-141-01-94) и кобальта ПК-1у (ГОСТ 9721-79). Таблетки диаметром 6 мм и высотой около 4 мм были спрессованы в пресс-формах под давлением 45 – 75 МПа и имели достаточно высокую прочность и гладкие плоские торцы, что является важным для приближения к условиям совершенного контакта спекаемых пар. С этой же целью были выбраны образцы природного алмаза, представляющие собой кристаллы, ограненные и отполированные в заводских условиях в форме круглых бриллиантов с семнадцатью гранями (сертифицированные бриллианты: кр-17, группа 4/3 и 4/4). Масса огранённых алмазов составляла ≈ 0,01 карат, их диаметр по рундисту ≈ 1,60 ± 0,015 мм. Алмазы прозрачные и имеют слегка желтоватый оттенок.

Методика экспериментов по созданию соединений алмаз-металл заключалась в следующем. На поверхность металлической таблетки-образца устанавливали огранённый алмаз так, чтобы его полированная площадка плотно прилегала к поверхности таблетки (рис. 1*а*). Со стороны алмаза (к шипу бриллианта) через графитовый стержень к системе образцов прикладывали нагрузку равную 17,5 г для пары алмаз – хром и 140 г для пары алмаз – кобальт. В таком положении образцы удерживали с помощью специального приспособления и располагали в камере вакуумной печи СНВЭ-1.3.1/16И4. Нагрев образцов обоих типов происходил в одинаковых условиях по температурной циклограмме (рис. 1*б*), соответствующей работе вакуумной печи при спекании с пропиткой медью алмазосодержащих матриц инструментов на основе твердосплавных порошковых смесей. Вакуумная система печи в холодном состоянии обеспечивала в камере пре-

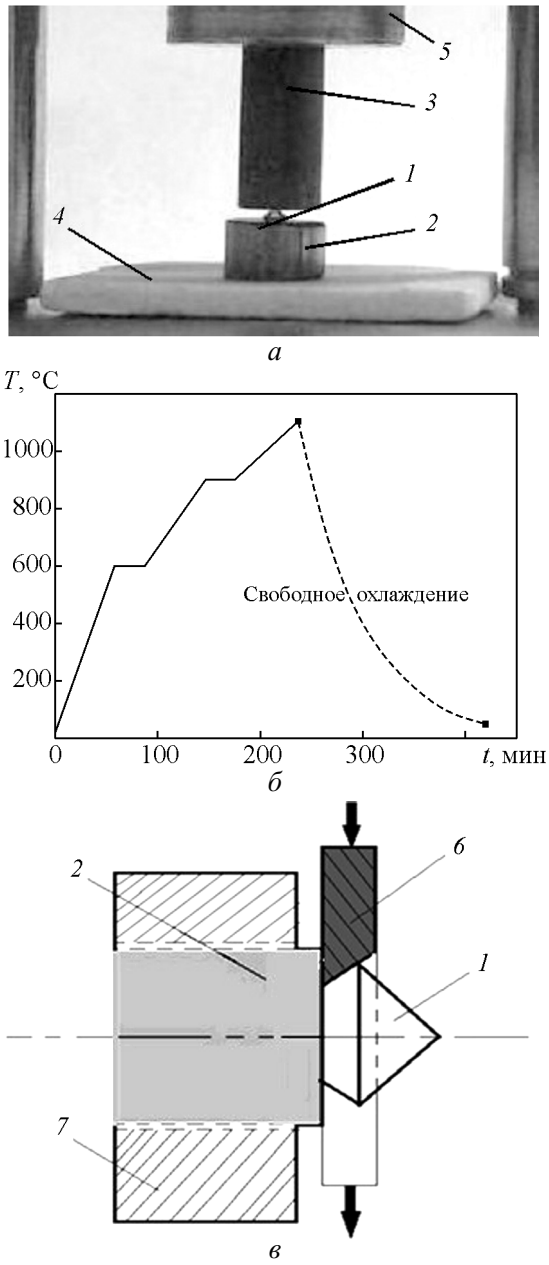


Рис. 1. Схема размещения образцов в камере вакуумной печи (*а*), температурная циклограмма работы вакуумной печи (*б*) и схема устройства для определения сдвиговой прочности контактов алмаз – металл (*в*): *1* — алмазный образец; *2* — металлический образец; *3* — графитовый стержень; *4* — керамическая подложка; *5* — прижимное устройство; *6* — нож; *7* — захват для металлического образца.

дельное остаточное давление, равное $6 \cdot 10^{-3}$ Па. При температуре плавления меди остаточное давление в вакуумной камере составляло около 1,1 Па. После завершения цикла нагрева печь выключали, и температура камеры с образцами снижалась в режиме свободного охлаждения.

Для оценки прочности полученных межфазных соединений спекшиеся образцы испытывали на сдвиг при комнатной температуре с помощью устройства, показанного на рис. 1*в*. При этом фиксировалось усилие, необходимое для разрушения образовавшегося контакта алмаз – металл. Прочность алмазометаллического контакта $s_{отрыва}$ определяли согласно формуле

$$\sigma_{отрыва} = \frac{F}{S}, \quad (1)$$

где F — усилие отрыва, Н; S — площадь пятна контакта, м^2. За площадь пятна контакта принимали площадь рабочей площадки ограненного алмаза, которую вычисляли по данным, полученным из анализа структур.

Для определения химического и фазового состава, выявления и анализа микроструктуры межфазной зоны, каждую из поверхностей, образовавшихся после разъединения контакта алмаз – металл, изучали методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеноспектрального микроанализа, рентгеноструктурного фазового анализа и спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Структуру и химический состав исследовали на растровых электронных микроскопах JEOL JSM-6480LV и JEOL JSM-7800F, оснащенном рентгеновским энергодисперсионным спектрометром. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ выполнен на дифрактометре Rigaky Altima IV в немонохроматизированном CoK_α-излучении при ускоряющем напряжении 40 кВ и анодном токе 40 мА. Скорость сканирования составляла 1 град./мин с шагом 0,02 град. Для обработки спектров применено программное обеспечение PDXL Basic Package. Для фазового анализа использована стандартная библиотека ICDD PDF-2 release 2011.

Поскольку на свойства контакта алмаз – металл значительное влияние оказывает графитизация алмаза, были идентифицированы структурные формы углерода (алмаз, графит) и определено (картировано) их пространственное расположение на рабочей поверхности алмазного и металлического образцов. Исследования КР-спектров различных структурных форм углерода (алмаз, графит, графен и т.д.) достаточно подробно описаны в [10 – 12]. Для исследования был использован КР-спектрометр, входящий в состав измерительного комплекса (нанолаборатории) NT-MDT INTEGRA Spectra. В спектрометре для возбуждения КР-спектра применяется излучение второй гармоники (λ = 532 нм) инфракрасного полупроводникового лазера LCM-S-111 мощностью около 7,12 мВт. Измерения проводили с помощью дифракционной решетки с плотностью 600 штр/мм, что позволило получить спектры с разрешением ≈ 1 см$^{-1}$. Оптическая система спектрометра обеспечивала фокусировку луча лазера на объекте в пятно диаметром ≈ 0,4 мкм, давая сопоставимое с его размерами пространственное разрешение. Измерение КР-спектров проводили при комнатной температуре, картирование участков пространственного расположения алмаза и графита на поверхности исследуемых образцов выполняли с шагом 0,5 или 1,0 мкм.

Структуры и морфологию исходной поверхности образцов алмаза изучали с помощью атомно-силовой микроскопии (АСМ) на измерительном комплексе NT-MDT INTEGRA Spectra. Для получения и анализа изображений поверхности исходных полированных природных алмазов применен режим работы АСМ с модуляцией кантилевера за счет направленной силы, равной 2,8 Н/м. Радиус кривизны кантилевера составлял ≈ 10 нм, резонансная частота — 70 – 80 кГц.

Микротвердость металлических таблеток-образцов после отрыва алмаза измерена на приборе ПМТ-3 при нагрузке на индентор 0,49Н. Измерение микротвердости осуществляли по двум взаимно перпендикулярным линиям — в центре и по краям зоны рабочей поверхности таблеток, на которой в результате взаимодействия алмаза с металлом остались четкие опечатки площадки огранённого алмаза, а также на участках, не соприкасавшихся при нагреве с алмазом. Значения микротвердости усредняли по трем измерениям.

Применение в экспериментах оригинального приема — использования гладкой рабочей поверхности алмаза с наномасштабным уровнем шероховатости, дало несколько преимуществ. Во-первых, обеспечило достаточно большую площадь участка исследований контактного взаимодействия алмаза с металлом. Во-вторых, приблизило к условиям совершенного контакта и позволило исключить влияние естественных шероховатостей и различного рода поверхностных дефектов алмаза на процессы формирования структуры межфазной зоны, давая возможность получения более адекватной информации о них. В третьих, создало условия для выявления процесса поверхностной деструкции алмаза при высокотемпературном воздействии в присутствии хрома и кобальта.

Результаты экспериментальных исследований

Характеристика исходного состояния алмазных образцов

В экспериментах по спеканию с металлическими образцами были использованы наиболее качественные по чистоте обработки и химическому составу кристаллы алмаза, для отбора которых методами АСМ и КР-спектроскопии предварительно провели исследование поверхностей ограненных площадок 8 бриллиантов. На рис. 2*а* показано трехмерное изображение участка поверхности площадки одного из них, полученное при сканировании в режиме резонансной АСМ. В целом шероховатость поверхности алмаза имеет наноразмерный масштаб. Под углом около 45° к направлению полировки расположена глубокая канавка *1*, оставленная при шлифовке крупной абразивной частицей и не полностью выведенная при окончательной полировке. Также в виде высоких пиков заметны мельчайшие частицы пыли *2* нано- и субмикронного размера, осевшие на поверхности алмаза.

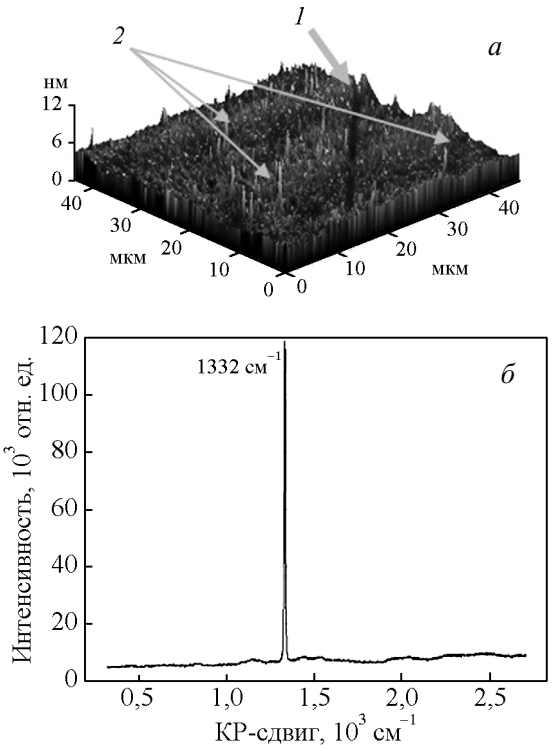


Рис. 2. Трехмерное АСМ-изображение (*а*) и КР-спектр участка (*б*) исходной поверхности алмазного образца. *1* — канавка, оставленная крупной абразивной частицей при обработке; *2* — частицы осевших на поверхность алмаза пылинок нано- и субмикронного размера.

На рис. 2*б* представлен КР-спектр алмаза при фокусировке возбуждающего лазерного излучения на его поверхности. Как видно, в КР-спектре алмаза присутствует единственная узкая, почти симметричная по форме, спектральная линия с центром на частоте ≈ 1332 см$^{-1}$, известная как D-линия [10, 11] . Эта частота соответствует собственной частоте колебаний кристаллической решётки алмаза (рассеяние света на оптических фононах в центре зоны Бриллюэна). Высокая симметричность спектральной линии и её узкая ширина на полувысоте, равная ≈4 см$^{-1}$ (full width at half maximum — FWHM-фактор), указывают на отсутствие дефектов и примесей в приповерхностной зоне кристалла алмаза. К примеру, для синтетических кристаллов, имеющих несовершенную структуру, характерны значения FWHM-фактора в интервале 3,5 – 5,38 см$^{-1}$ [10].

При некотором смещении фокуса лазера вглубь тела этого же кристалла, в КР-спектре была выявлена слабая, но достаточно широкая полоса с центром на частоте около 1454 см$^{-1}$. Как известно [10], примеси, включения и дефекты в кристаллической структуре приводят к размыванию пика и сдвигу по частоте, а также появлению широких дополнительных линий в КР-спектре алмаза. Слабая интенсивность полосы свидетельствовала о незначительности дефектов кристаллической решетки и присутствующих примесей.

По результатам проведенной оценки, несмотря на стандартную заводскую обработку (огранку), исследованные природные алмазы несколько различались по качеству полировки. Для экспериментов были отобраны кристаллы с наиболее высоким качеством полировки, не содержащие примесей и существенных дефектов на поверхности и в приповерхностных слоях площадок. Отобранные образцы имели следующие характеристики профиля площадок (рабочих поверхностей): среднее значение координаты профиля — ≈ 5 нм; шероховатость — ≈ 0,8 нм; среднеквадратическое отклонение — ≈ 1,2 нм. Чистота по примесям улучшает термостойкость алмаза, в связи с чем изменение уровня его рельефности будет обусловлено не высокотемпературным распадом, а ваимодействием с металлом — хромом или кобальтом.

Результаты испытаний спеченных образцов алмаз – металл на сдвиг

На рис. 3 показаны РЭМ изображения общего вида поверхностей образцов алмаза и таблеток металла полученных межфазных соединений после испытаний на сдвиг. Усилие, зафиксированное при

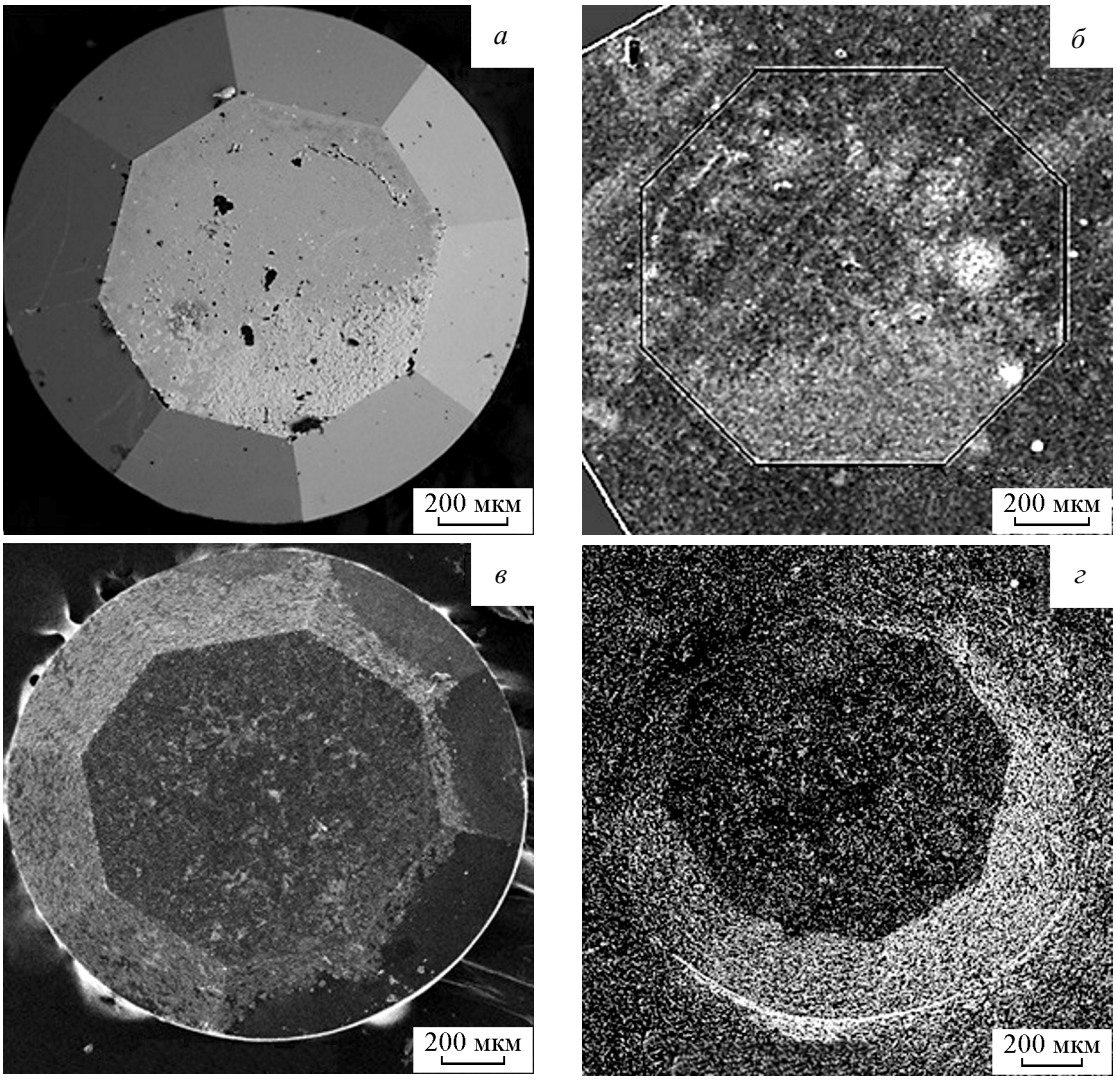
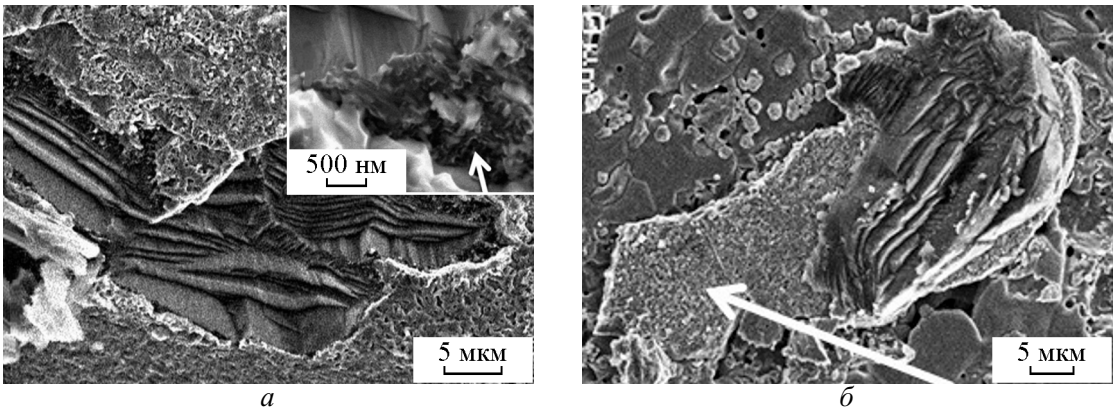


Рис. 3. РЭМ-изображения в режиме обратно рассеянных электронов поверхностей образцов алмаз-хром (*а, б* — оконтурена граница контакта) и алмаз-кобальт (*в, г*) после их разъединения.

разъединении алмаза с образцом хрома, составило 5,69 Н, что соответствует при площади поперечного сечения контакта, равной $0{,}842 \cdot 10^{-6}$ м^2, прочности соединения образцов около 6,76 МПа. Сдвиговое усилие при разъединении алмаза с кобальтовым образцом, составило 0,62 Н, что при площади поперечного сечения контакта, равной $0{,}908 \cdot 10^{-6}$ м^2, соответствует прочности соединения образцов около 0,68 МПа. Таким образом, прочность соединения алмаз – кобальт, полученного при рассмотренных условиях спекания, почти на порядок меньше прочности соединения алмаз – хром. Изучение структурно-фазовых особенностей контактных зон этих образцов с резко различающимся уровнем прочности должно позволить установить факторы, влияющие на ее рост или снижение.

Исследование поверхностей раздела спеченного образца алмаз – хром

Как известно, при нагреве в вакууме атомы хрома, достигнув поверхности алмаза за счет различных транспортных механизмов (твердофазной диффузии или переноса через газовую фазу), вступают с атомами углерода алмаза в термохимическое взаимодействие, образуя на поверхности алмаза слой металлокарбидного покрытия. На рис. 3*а* видно, что вся поверхность площадки алмаза металлизирована



а *б*

Рис. 4. Образец алмаз – хром. РЭМ-изображения скола по алмазу (*а*) и отколовшегося фрагмента алмаза на хроме (*б*). Короткой стрелкой показана обнажившаяся поверхность алмаза, длинная стрелка указывает на удаленный вместе с фрагментом алмаза участок металлокарбидного покрытия.

хромом (светлый налет), то есть полученное при спекании алмазометаллическое соединение фактически состоит из трех слоев: алмаз – металлокарбидное покрытие – хром, причём разъединение образцов произошло в основном по границе покрытия с поверхностью хрома, а не по межфазной границе алмаз – покрытие. Это указывает на то, что при заданных в эксперименте условиях получено прочное сцепление алмаза с покрытием вследствие образования химической связи на межфазной зоне алмаз – металлизированное покрытие. Толщина металлокарбидного слоя – покрытия на поверхности алмаза составляет около 250 – 350 нм. Рентгенофазовый анализ металлизированной поверхности алмаза показал присутствие следующих фаз: хрома Cr (P63/mmc, a = 0,2682 нм, c = 0,4553 нм), карбида хрома Cr_3C_2 (Cmcm, a = 0,2936 нм, b = 0,8985 нм, c = 0,7046 нм), алмазного углерода (Fd-33m, a = 0,3513 нм), углерода в виде графита C (P63/mmc, a = 0,2462 нм, c = 0,6902 нм), а также присутствие следов оксида хрома Cr_2O_3 (Fm-3m, a = 0,5576 нм).

На поверхности таблетки хрома зарегистрированы следующие фазы: хром Cr (Im-3m, a = 0,2886 нм) и графит C (a = 0,2462 нм, c = 0,6902 нм). Структуры поверхности таблетки хрома вне зоны и в зоне контакта с алмазом пористые и заметно не отличаются. Среднее значение микротвердости в зоне и вне зоны контакта хрома с алмазом составляет 1659 ± 236 МПа.

На металлокарбидном покрытии алмаза прослеживаются беспорядочно расположенные по всей поверхности небольшие по площади темные участки различных конфигураций, линейные размеры которых колеблются от единиц до нескольких десятков микрометров (рис. 3*а*). Как видно на рис. 4*а*, эти области представляют собой каскадные сколы по алмазу, то есть на данных участках соединение образцов по границам алмаз – покрытие и покрытие – хром было достаточно прочным, и разъединение образцов произошло вследствие разрушения кристалла алмаза путём транскристаллитных сколов; отколовшиеся фрагменты алмаза остаются закрепленными в хромовой таблетке. Разрыв межатомных углеродных связей и раскалывание кристалла алмаза происходит вдоль плоскостей спайности.

На РЭМ изображениях хорошо различается строение поверхностей раздела алмаз – металлокарбидное покрытие. Кроме того, видно (рис. 4*а*, врезка), что под металлокарбидным слоем поверхность кристалла алмаза претерпела сильное изменение, приобретя развитую рельефную структуру. Такую же развитую шероховатость имеет поверхность металлокарбидного покрытия, образующегося на алмазе, и повторяющая его рельеф, что можно заметить на участках покрытия, отделившихся от алмаза и прочно зацепленных с хромом: на рис. 4*б* помимо отколовшегося осколка алмаза хорошо различим участок металлокарбидного слоя, поверхность которого до отрыва непосредственно соприкасалась с алмазом.

Образование отколов алмаза носит множественный характер, что было установлено КР методом. Например, проведенное КР-спектрометром, настроенным на полосу D-моды алмаза с центром на частоте 1332 см$^{-1}$, сканирование с шагом 1 мкм участка размером 50 × 50 мкм^2 с крупным сколом по алмазу (рис. 4*а*) показало (рис. 5*а*), что в его зоне имеются более мелкие сколы, не выявляющиеся на РЭМ-изображениях.

Как уже отмечалось, на свойства контактов алмаз – металл значительное влияние оказывает графи-

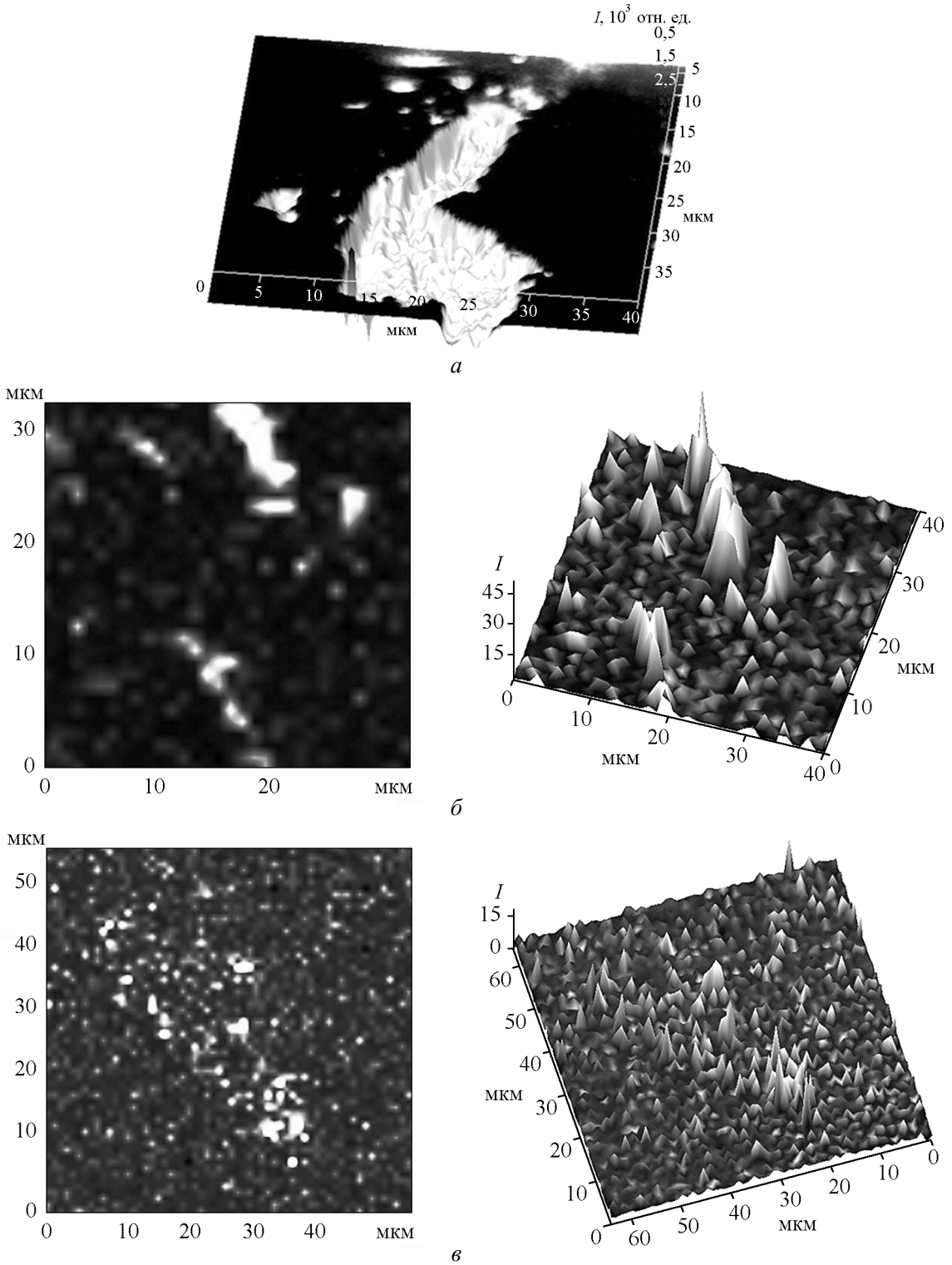


Рис. 5. Образец алмаз – хром. Трехмерная карта (*а*) локализации алмазного углерода на площадке со сколом (рис. 4*а*) и двух- и трехмерные карты расположения графита: *б* — на поверхности кристалла алмаза (показана стрелкой на рис. 4*а*); *в* — на поверхности хромового покрытия, соприкасавшейся с алмазом (показана стрелкой на рис. 4*б*). КР-спектрометрия.

тизация алмаза. Для идентификации графита и определения его местоположения КР-спектрометр настраивали на две характерные полосы графита, известные как G и G^1, с центром около частот 1580 и 2700 $см^{-1}$, соответственно. Были зарегистрированы образования графита на границе алмаз – металлокарбидное покрытие. На рис. 5*б*, 5*в* показаны двух- и трехмерные карты расположения графита, полученные на КР-спектрометре при сканировании с шагом 1 мкм участка поверхности алмаза, открытой при разъединении образцов, а также участка поверхности покрытия, отделившегося от алмаза и перенесенного вместе со сколом алмаза на таблетку хрома (рис. 5*б*, 5*в*). Видно, что графит присутствует на поверхности, как алмаза, так и металлокарбидного покрытия, однако образования графита прерывистые, локализованы на отдельных участках и не образуют сплошного слоя на межфазной границе алмаз – металлокарбидное покрытие.

Исследование поверхностей раздела спеченного образца алмаз – кобальт

В отличие от пары алмаз–хром, при спекании алмаза с кобальтом на переходной зоне алмаз-металл образуется почти сплошной графитовый слой (рис.3*в*, 6*а*). Рентгенофазовый анализ поверхности алмаза после разъединения образцов показывает присутствие на ней графита (P63/mmc, $a = 0{,}2462$ нм, $c = 0{,}6902$ нм) и карбида кобальта Co_3C (Pnma, $a = 0{,}5077$ нм, $b = 0{,}6727$ нм, $c = 0{,}4516$ нм). Как видно на рис. 6*а*, на исходно ровной и гладкой поверхности алмаза при высокотемпературном контакте с кобальтом образуется темный слой графита, прерывающийся отдельными светлоокрашенными участками карбида кобальта. Участки карбида, обеспечивающие прочность сцепления алмаз-кобальт, неравномерно рассеяны по всей поверхности алмаза, контактировавшей с кобальтовой таблеткой; их линейные размеры колеблются от десятков нанометров до нескольких десятков микрометров, а суммарная площадь поверхности намного меньше площади поверхности графитового слоя.

Структура поверхности таблетки кобальта, сформировавшаяся вне зоны контакта с поверхностью алмаза (рис. 6*б*), заметно отличается от сформировавшейся в зоне контакта с алмазом (рис. 6*в*). В последнем случае спёк-поверхность таблетки кобальта имеет плотную структуру: зёрна кобальта припеклись друг другу, однако имеются отдельные крупные изолированные поры. Размеры зёрен кобальта колеблются в пределах 5 – 20 мкм. Вне зоны контакта структура таблетки кобальта рыхлая и состоит из спекшихся друг с другом групп частиц. Тем не менее, несмотря на высокую пористость, микротвердость в различных точках в целом одинаковая и составляет ≈ 1563 ± 95 МПа, совпадая по порядку величины с микротвердостью спёка кобальта в зоне контакта с алмазом, имеющей более плотную структуру.

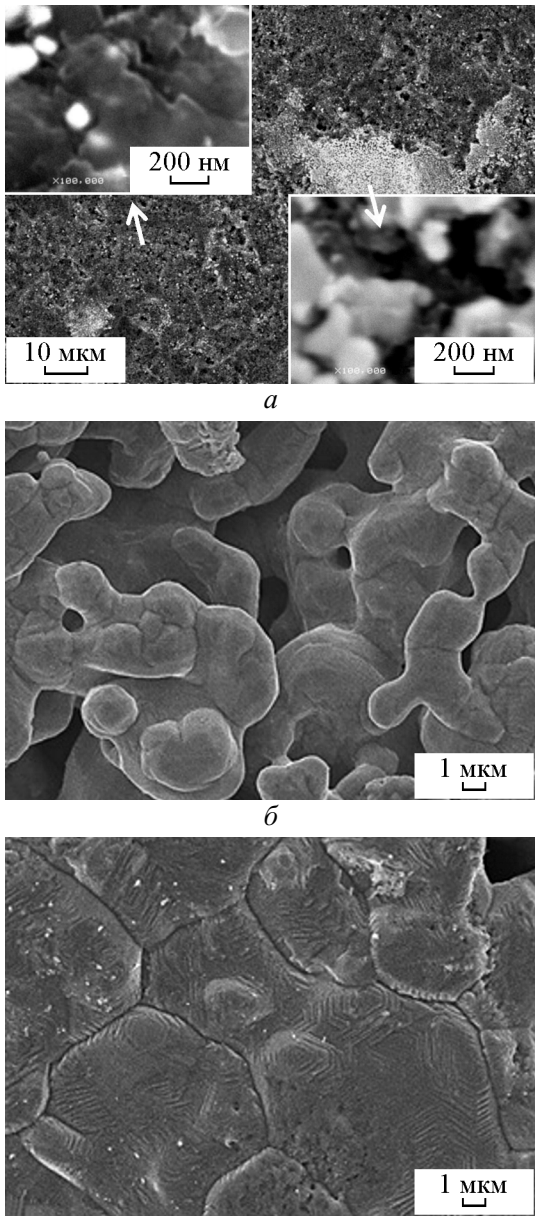


Рис. 6. РЭМ-изображения в режиме обратно рассеянных электронов поверхностей образца алмаз-кобальт после разъединения: *а* — поверхность кристалла алмаза (светлые участки — карбид кобальта, темные — графит); *б* — структура поверхности кобальта вне зоны контакта с алмазом; *в* — структура поверхности кобальта в зоне контакта с алмазом.

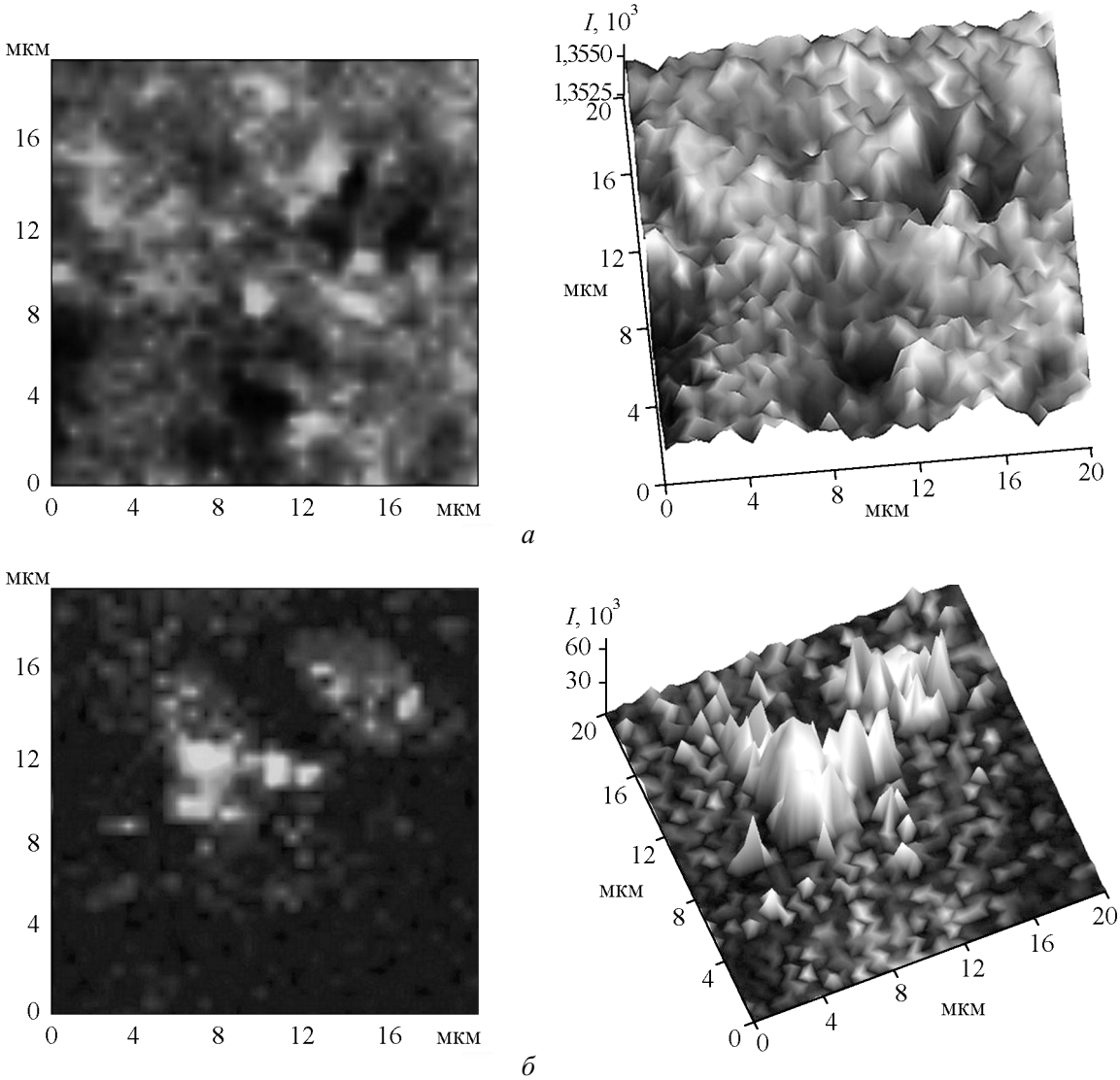


Рис. 7. Двух- и трехмерные карты расположения графита на участках поверхностей кристалла алмаза (*а*) и кобальта (*б*), полученных после разъединения контакта алмаз-кобальт. КР-спектрометрия.

На поверхности таблетки кобальта уверенно зарегистрированы 3 фазы: кобальт Co (Fm-3m, a = 0,3545 нм), карбид кобальта Co_2C (Pmnn, a = = 0,2897 нм, b = 0,4389 нм, c = 0,4332 нм), оксид кобальта CoO (Fm-3m, a = 0,4262 нм). Практически весь графит, образовавшийся при спекании на границе раздела алмаз – кобальт, при разъединении образцов остался закрепленным на поверхности алмаза и не перешёл на поверхность таблетки кобальта. Малое количество графита на кобальтовой таблетке подтверждают карты его распределения, полученные КР-спектрометрией. В то время, как практически вся площадь поверхности раздела со стороны алмаза покрыта графитом (рис. 7*а*), на участках поверхности кобальта регистрируются только локальные графитные образования (рис. 7*б*). Формирование при спекании весьма мощного графитового слоя существенно снижает прочность сцепления алмаза с кобальтом.

Анализ и обсуждение результатов исследования

В [7] предложен и обоснован механизм разрушения кристаллической решетки алмаза при высокотемпературном контакте с химически активными к углероду металлами и фазовом переходе углерода алмаза в графит, включающий следующие основные стадии: хемосорбцию металлов, образование проме-

жуточной фазы аморфного углерода и его быструю кристаллизацию, диффузию атомов углерода в металл и диффузию атомов металла через слой поверхностного углерода к поверхности алмаза. То есть взаимодействие алмаза с металлами проходит через стадию его каталитического превращения в графит, который является поставщиком углерода, диффундирующего в металл и образующего карбиды металлов. В [7] также не исключаются (в зависимости от условий эксперимента) альтернативные механизмы фазового превращения алмаза в графит, например, путём растворения атомов углерода алмаза в металле и последующего выделения аморфного углерода и графита из пересыщенного твердого раствора углерода в металле или нестойкого карбида вследствие градиента температур или градиента химического потенциала углерода и графита.

Полученные нами результаты исследований переходных зон алмаз – металл, сформированных при контактном взаимодействии алмаза с двумя карбидообразующими металлами — хромом и кобальтом, при заданном в эксперименте одинаковом интервале температур и давлений, показывают существенное отличие их структур. Так, при контактном взаимодействии алмаза с кобальтом, являющимся сильным катализатором графитизации алмаза, на поверхности последнего образуется слой графита, который только на отдельных местах, хаотично рассеянных по поверхности алмаза, прерывается участками карбида кобальта. Это указывает на то, что при заданных условиях температурного режима и давления скорость графитизации алмаза в присутствии кобальта превышает скорость карбидообразования, что согласуется с результатами работы [7]. Соответственно, из-за образовавшегося графитового слоя получено низкое значение прочности сцепления алмаза с кобальтом. При контактном взаимодействии с хромом на поверхности алмаза образуется металлокарбидное покрытие, настолько прочно сцепленное с кристаллом алмаза, что на отдельных участках разъединение образцов происходит путем разрушения алмаза по механизму транскристаллитного скола. Этот факт, помимо образования химической связи на межфазной границе алмаз – хромовое покрытие, указывает на то, что при контактном взаимодействии алмаза с хромом скорость карбидообразования превышает скорость графитизации алмаза [7]. При этом толщина образовавшегося металлокарбидного покрытия колеблется в пределах 350 – 450 нм, в то время как зарегистрированные образования графита не формируют сплошного слоя и локализованы на отдельных участках поверхности (рис. 5*б*, 5*в*). Практически весь углерод, образовавшийся в результате разрушения кристалла алмаза под каталитическим воздействием хрома, при заданных в эксперименте условиях расходуется на формирование металлокарбидного покрытия. Присутствие графита на межфазной границе алмаз – покрытие может быть объяснено конечной скоростью карбидообразования, зависящей от скорости диффузии углерода через высший карбид [7], кроме того, появление графита может быть связано с выпадением избыточного углерода из пересыщенного твердого раствора металла при перепаде температуры (при охлаждении образцов).

Наблюдаемое повышение рельефности исходно гладких, полированных до наномасштабного уровня шероховатости поверхностей кристаллов алмаза, в соответствии с предложенным в [7] механизмом разрушения кристаллической решетки алмаза при высокотемпературном контакте с химически активными к углероду металлами, происходит за счет растворения его поверхности.

Металлизированное покрытие на поверхности зёрен алмазов, содержащее карбидные фазы хрома, также было получено в [6] при металлизации хромом порошка природного алмаза термодиффузионным методом при температуре 1100 °С и выдержке более 1 ч в вакууме. При склерометрировании под металлокарбидным покрытием тоже обнаружен пористый промежуточный слой, но детального исследования состава и структуры промежуточного слоя не проводили. В [6] так же отмечено, что при использовании для металлизации температуры 1000 °С образовалось прочное металлическое покрытие без рыхлого промежуточного слоя. Как показывают результаты наших исследований, появление промежуточного слоя при температуре 1100°С было связано, скорее всего, с образованием на поверхности алмаза сплошной графитовой прослойки вследствие изменения соотношения скоростей графитизации и карбидообразования при длительной выдержке. При длительном воздействии высокой температуры толщина металлокарбидного покрытия увеличивается, что приводит к снижению скорости карбидообразования вследствие затруднения диффузии углерода в металл и атомов металла к поверхности алмаза через растущее высокопрочное покрытие. Кратковременный, в течение 5 мин, подъём температуры нагрева контакта алмаз – хром до 1100°С, согласно нашим результатам, не приводит к образованию сплошного графитового слоя на поверхности алмаза под металлокарбидным покрытием.

Металлизация алмазов с применением химически активных к углероду металлов рассматривается

как один из эффективных способов повышения не только прочности закрепления алмазов в матрице алмазного инструмента, но и прочностных свойств самих алмазных зёрен (вследствие заполнения дефектных углублений в поверхностном слое алмаза адгезионно-активным материалом) [4 – 6]. Однако, как отмечено в работе [5], использование предварительно металлизированных алмазов не получило промышленного применения при изготовлении широкой номенклатуры алмазных инструментов, таких как правящие, буровые и камнеобрабатывающие инструменты, технология изготовления которых предусматривает высокотемпературный нагрев алмазосодержащих твердосплавных матриц при спекании методом пропитки медью. Это объясняется тем, что высокотемпературный режим нагрева предварительно металлизированного алмаза приводит к снижению надежности его удержания в матрице инструмента и физико-механических свойств самих алмазов, поскольку возобновление контактного взаимодействия алмаза с ранее сформированным металлокарбидным покрытием сопровождается интенсивной графитизацией поверхности алмаза [5]. Одной из основных причин интенсивной графитизации алмаза является затруднение диффузии атомов углерода через высокопрочную карбидную прослойку, которая была образована в приконтактной области покрытия с алмазом при первичной металлизации. Кроме того, происходит распад самого металлизированного покрытия. Так, в [4] изучено влияние предварительно металлизированных покрытий из титана, хрома, вольфрама и никеля, нанесенных на алмазы, на структурообразование и прочность алмазоносного композита на основе WC-Co (ВК6), пропитанного медью. И, хотя акцент был сделан не на исследовании влияния высокотемпературного нагрева при спекании на металлизированное покрытие, анализ РЭМ-изображений и данных рентгеноспектрального микроанализа поперечных шлифов образцов, приведенных в [4], показывает, что покрытие взаимодействует с материалом матрицы, и металлы, входящие в состав покрытия, регистрируются на расстоянии в десятки и более микрометров от межфазной границы алмаз – покрытие. Это свидетельствует о том, что при высокотемпературном спекании алмазоносной матрицы предварительно нанесенные на поверхность алмаза металлизированные покрытия претерпевают частичное разрушение и деградацию.

Полученные в данной работе результаты могут быть использованы для разработки технологий, позволяющих сохранить преимущества металлизированных алмазов при изготовлении алмазных инструментов вышеупомянутых категорий. Действительно, по результатам экспериментов, проведенных при температурном режиме нагрева, соответствующем работе вакуумной печи при спекании с пропиткой легкоплавким металлом алмазоносной матрицы на основе твердосплавных порошковых смесей, высокотемпературное взаимодействие алмаза с хромом формирует металлокарбидное покрытие, прочно сцепленное химическими связями с алмазом. При условии совмещения в одном цикле работы вакуумной печи последовательного выполнения двух технологических процессов — термодиффузионной металлизации алмаза хромом и последующего спекания с пропиткой медью или сплавами на ее основе твердосплавной порошковой шихты, — этот результат позволит исключить проблемы, связанные с сохранением металлизированного слоя, и обеспечить возможность разработки технологий изготовления широкой номенклатуры алмазных инструментов с повышенным уровнем алмазоудержания. Безусловно, для этого потребуется применение неординарных технических решений, связанных с вводом частиц хрома на поверхность алмаза и организацией схемы процесса пропитки, аналогичной той, которая, например, предложена и описана в [3]. Также, необходимы дополнительные экспериментальные исследования, затрагивающие, в частности, вопросы структурообразования и обеспечения смачиваемости поверхности металлокарбидного покрытия пропитывающим металлом или сплавом.

Выводы

1. Для изучения определяющих уровень алмазоудержания в алмазных композитах промежуточных слоев, образующихся при высокотемпературном взаимодействии алмаза с двумя переходными металлами — хромом и кобальтом, разработана методика и получены термохимические соединения природного алмаза с этими металлами при нагреве в условиях вакуума по температурной циклограмме, соответствующей работе печи при спекании с пропиткой медью твердосплавных алмазных инструментов.

2. Установлены следующие особенности морфологии, элементного состава, распределения продуктов взаимодействия, природы образующихся углеродных фаз в контактных зонах образцов, формирующихся как результат химического взаимодействия алмаза с переходными металлами — хромом и кобальтом, приводящего к каталитическому разрушению кристаллической решетки алмаза с появлением аморфного углерода, его кристаллизацией в графит, а также к образованию карбидов:

— наблюдается повышение шероховатости исходно гладких поверхностей кристаллов алмаза за счет разрушения его поверхности;

— в образце алмаз – хром обнаруживается сплошной промежуточный слой, по сути представляющий собой металлокарбидное покрытие толщиной до 350 нм, содержащий преимущественно хром, карбидные фазы, а также следы оксида хрома и отдельные участки дисперсного графита;

— в образце алмаз – кобальт обнаруживается промежуточный слой почти сплошного графита с островками карбидной фазы.

3. Выявленные структурно-фазовые особенности строения промежуточных слоев обусловлены разницей в степени каталитического воздействия хрома и кобальта на процесс фазового превращения алмаза в аморфный углерод. Скорость образования аморфного углерода при взаимодействии пары алмаз-хром не превышает скорости карбидизации. Напротив, при взаимодействии пары алмаз-кобальт процессы распада алмаза опережают процессы формирования карбидов.

4. В связи с тем, что количество неалмазного углерода и карбидных фаз в продуктах взаимодействия алмаз – матрица в промежуточном слое определяет степень межфазного контакта, механические испытания показали, что при одинаковых температурно-временных режимах спекания в вакууме уровень реализованной прочности соединения природного алмаза с хромом на порядок выше контактной прочности пары алмаз – кобальт: сдвиговая прочность образцов составила 6,76 и 0,68 МПа, соответственно. Достаточно сильная химическая связь, плотный и прочный контакт металлизированного слоя с алмазом в образце алмаз-хром подтверждаются наличием участков транскристаллитного разрушения алмаза.

5. Образование при контактном взаимодействии алмаза с хромом прочного металлокарбидного слоя, по сути металлизированного покрытия, полученного в условиях, соответствующих спеканию с пропиткой медью алмазоносных матриц на основе твердосплавных порошковых смесей, может быть использовано для разработки технологии, обеспечивающей повышенный уровень алмазоудержания в композитах на основе твердосплавных матриц и совмещающей в одном цикле работы вакуумной печи последовательное выполнение двух технологических процессов — термодиффузионной металлизации алмаза хромом и спекания с пропиткой медью или ее сплавами. Такой подход исключает повторный технологический нагрев, деструктурирующий металлизационные покрытия.

Литература

1. Новиков Н.В., Бондаренко Н.А., Кулик О.Г., Мечник В.А., Жуковский А.Н. Физико-математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций. 2. Физико-химические особенности формирования структуры и свойств. Физическая мезомеханика. 2004, т. 7, № 3, с. 79 – 87.
2. Коновалов В. А., Ткач В. Н., Шатохин В.В. Разрушение металлической связки при высокоскоростном циклическом нагружении алмазного зерна. Породоразрушающий и металлобрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения. Сборник научных трудов ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. Киев, 2009, № 12, с. 504–508.
3. Шарин П.П., Яковлева С.П., Гоголев В.Е., Васильева М.И. Структурная организация высокоизносостойких алмазосодержащих композитов на основе твердосплавных порошков, полученных методом спекания с пропиткой медью. Перспективные материалы, 2015, № 6, с. 66 – 77.
4. Исонкин А.М., Дуда Т.М., Белявина Н.Н., Ткач В.Н. Влияние металлизации алмазов на структурообразование и прочность композиционного материала. Наукові праці ДонНТУ. Серія “Гірничо-геологічна”. 2013, № 2 (19), с. 148 – 154.
5. Яхутлов М.М., Карамурзов Б.С., Беров З.Ж., Батыров У.Д., Нартыжев Р.М. Направленное формирование межфазной границы алмаз-матрица с использованием нанопокрытий. Изв. Кабардино-Балкарского госуниверситета. 2011, т. 1, № 4, с. 23 – 25.
6. Локтюшин В.А., Гуревич Л.М. Получение нанотолщинных металлических покрытий на сверхтвердых материалах методом термодиффузионной металлизации. Изв. Волжского государственного технического университета. 2009, т. 11, № 3, с. 50 – 54.
7. Ножкина А.В. Влияние металлов на фазовое превращение алмаза в графит. Сверхтвердые материалы. 1988, № 3, с. 11 – 15.
8. Семенов А.П., Поздняков В.В., Крапошина Л.Б. Трение и контактное взаимодействие графита и алмаза с металлами и сплавами. М.: Наука, 1974, 110 с.
9. Найдич Ю.В., Колесниченко Г.А. Взаимодействие металлических сплавов с поверхностью алмаза и графита. Киев: Наукова Думка, 1967, 89 с.
10. Миков С.Н., Иго А.В., Горелик В.С. Комбинационное рассеяние света на алмазных квантовых точках в матрице бромистого калия. Физика твердого тела. 1995, т. 37, № 10, с. 3033 – 3038.
11. Тихомиров С.В., Кимстач Т.Б. Спектроскопия комбинационного рассеяния — перспективный метод исследования углеродных наноматериалов. Аналитика. 2011, № 1, с. 28 – 32.
12. Поносов Ю.С., Уймин М.А., Ермаков А.Е., Щеголева Н.Н., Мысик А.А. Комбинационное рассеяние света и электронная микроскопия нанокомпозитов со структурой металлическое ядро – углеродная оболочка. Физика твердого тела. 2013, т. 55, № 7, с. 1425 – 1431.

References

1. Novikov N.V., Bondarenko N.A., Kulik O.G., Mechnik V.A., Zhukovski A.N. Fiziko-matematicheskoe modelirovanie prosetsev spekaniya mnogokomponentnykh almazosoderzhashikh kompozitsii. 2. Fiziko-khimicheskie osobennosti formirovaniya struktury i svoistv [Physical and mathematical modeling of diamond sintering multicomponent compositions. 2. Physical and chemical features of formation of structure and properties], *Fizicheskaya mezomekhanika — Physical mezomechanics*, 2004, vol. 7, no. 3, pp. 79 – 87.
2. Konovalov V.A., Tkach V.N., Shatokhin V.V. *Razrushenie metallicheskoi svyazki pri vysokoskorostnom tsiklicheskom nagruzhenii almaznogo zerna* [The destruction of the metal bond under high cyclic loading of the diamond grains], Proceeding of Institute for superhard materials the Boris Bakul National Academy of Ukraine, Kiev, 2009, no.12, pp. 504 – 508.
3. Sharin P.P., Yakovleva S.P., Gogolev V.E., Vasilieva M.I. Strukturnaya organizatsiya vysokoiznosostoikikh almazosoderzhashikh kompozitov na osnove tverdosplavnykh poroshkov, poluchennykh metodom spekaniya s propitkoi mediyu [The structural organization of the high wear-resistant diamond-based composites carbide powders produced by sintering impregnated with copper]. *Perspektivnye materialy - Advanced Materials* (in Russ), 2015, no. 6, pp. 66 – 77.
4. Isonkin A.M., Duda T.M., Belyavina N.N., Tkach V.N. *Vliyanie metallizatsii almazov na strukturoobrazovanie i prochnost kompozitsionnogo materiala* [Effect of diamond plating on the structure and strength of the composite material]. Proceedings of the Donetsk National Technical University, Science and Practice, Series Mining and geological sciences, 2013, no. 2(19), pp. 148 – 154.
5. Yakhutlov M.M., Karamurzov B.S., Berov Z.Zh., Batyrov U.D., Nartyzhev R.M. Napravlennoe formirovanie mezhfaznoy granitsy almaz-matritsa s ispolzovaniem nanopokryti [The directed formation of interphase boundary the diamond-matrix with using of the nano-sized coverage]. *Izvestiya Kabardino-Balkarskogo gosuniversiteta — Proceeding of the Kabardino-Balkarian State University*, 2011, vol.1, no. 4, pp. 23 – 25.
6. Loktyushin V.A., Gurevich L.M. Poluchenie nanotolshinniykh metalicheskikh pokriytiy na sverkhtverdiykh materialakh metodom termodiffuzionnoi metallizatsii [Obtaining of nano-sized metal coverings on superhard materials by method thermodiffusion metallization]. *Izvestiya Volzhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta — Proceeding of the Volga State technical university*, 2009, vol. 11, no. 3, pp. 50 – 54.
7. Nozhkina A.V. Vliyanie metallov na fazovoe prevrashenie almaza v grafit [Influence of metals on phase transformation of diamond in graphite]. *Sverkhtverdiye materialy — Journal of Superhard Materials*, 1988, no.3, pp. 11 – 15.
8. Semenov A.P., Pozdnyakov V.V., Kraposhina L.B. *Trenie i kontaktnoe vzaimodeistvie grafita i almaza s metallami i splavami* [Friction and contact interaction of graphite and diamond with metals and alloys], Moscow, Nauka Publ., 1974, 110 p.
9. Naidich Yu.V., Kolesnichenko G.A. *Vzaimodeistvie metallicheskikh splavov s poverkhnostiyu almaza i grafita* [The interaction of metal melts the surface of diamond and graphite]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1967, 89 p.
10. Mikov S.N., Igo A.V., Gorelik V.S. Kombinatsionnoe rasseyanie sveta na almaznykh kvantovykh tochkakh v matritse bromistogo kaliya [Raman scattering of light on the diamond's quantum dots in a matrix of potassium bromide]. *Fizika tverdogo tela — Physics of the Solid State*, 1995, vol. 37, no. 10, pp. 3033 – 3038.
11. Tikhomirov S.V., Kimstach T.B. Spektroskopiya kombinatsionnogo rasseyaniya – perspektivnyi metod issledovaniya uglerodnykh nanomaterialov [Raman spectroscopy — a promising method for the study of carbon nanomaterials]. *Analitika — Analytics*, 2011, no. 1, pp. 28 – 32.
12. Ponosov Yu.S., Uaimin M.A., Ermakov A.E., Shegoleva N.N., Mysik A.A. Kombinatsionnoe rasseyanie sveta i elektronnaya mikroskopiya nanokompozitov so strukturoi metallicheskoe yadro — uglerodnaya obolochka [Raman scattering and electron microscopy of nanocomposites having a structure a metal core-carbon shell]. *Fizika tverdogo tela — Physics of the Solid State*, 2013, vol. 55, no. 7, pp. 1425 – 1431.

Статья поступила в редакцию 12.10. 2015 г.

Шарин Петр Петрович *— Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН (677980, г. Якутск, ул. Октябрьская, д. 1), кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области порошковой металлургии и алмазных инструментов. E-mail: psharin1960@mail.ru.*

Яковлева Софья Петровна *— Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН (677980, г. Якутск, ул. Октябрьская, д. 1), доктор технических наук, заведующий отделом, специалист в области деформационных методов обработки металлов и сплавов. E-mail: spyakovleva@yandex.ru.*

Гоголев Василий Егорович *— Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН (677980, г. Якутск, ул. Октябрьская, д. 1), ведущий инженер, специалист в области порошковой металлургии и алмазных инструментов. E-mail: gogholiev.vasilii@mail.ru.*

Попов Василий Иванович *— Физико-технический институт Северо-Восточного Федерального университета им.М.К.Аммосова (677000, г.Якутск, ул.Белинского, д. 58), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист в области нанотехнологий и наноматериалов. E-mail: volts@mail.ru.*

Structure and strength of transition area from natural diamond to chromium and cobalt carbide-forming metals under high-temperature interaction

P. P. Sharin, S. P. Yakovleva, V. E. Gogolev, V. I. Popov

The paper deals with experiments that simulate the conditions of intermediate layer formation during high-temperature interaction of natural diamond and carbide former metals chromium and cobalt. It is reported that shear strength tests were carried out for obtained diamond-metal compounds. Attention is given to the interface research of tested samples using scanning electron microscopy, X-ray microanalysis, X-ray phase analysis and Raman spectroscopy. It is specially noted that elemental composition, morphology, interaction products' distribution, nature of resulting carbon phases and studied diamond — intermediate layer — metal systems' fracture behavior data were analyzed taking into account the achieved level of contact precision. Revealed peculiarities of interphase boundaries' formation can be used in the development of technological methods that enhance diamond retention strength in diamond-abrasive instrumental composites.

Key words*:* contact interaction, natural diamond, carbide-forming metals, chromium, cobalt, interphase boundary, strength of diamond mounting.

Sharin Petr *— V.P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North Siberian Branch of RAS (677980 Russia, Yakutsk, Oktyabrskaya str., 1), PhD (phys-math), leading researcher, expert in powder metallurgy and diamond tools. E-mail: psharin1960@mail.ru.*

Yakovleva Sofya *— V.P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North Siberian Branch of RAS (677980 Russia, Yakutsk, Oktyabrskaya str., 1), DrSci (eng), chief of department, expert in methods of deformation and processing of metals and alloys. E-mail: s.p.yakovleva@iptpn.ysn.ru.*

Gogolev Vasilii *— V.P.Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North Siberian Branch of RAS (677980 Russia, Yakutsk, Oktyabrskaya str., 1), leading engineer, specialist in powder metallurgy and diamond tools. E-mail: gogoliev.vasilii@mail.ru.*

Popov Vasilii *— M.K.Ammosov Physical &Technical Institute of North-Eastern Federal University, PhD (phys-math), senior research officer, specialist in the field of nanotechnology& nanomaterials. E -mail: volts@mail.ru.*