DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-6-62-71

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОРАЗРЕШАЮЩИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИ КОНСТРУИРОВАНИИ ИНТЕРФЕЙСА АЛМАЗ – МАТРИЦА ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ СТОЙКОСТИ АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА

© **Петр Петрович Шарин[1]*, Софья Петровна Яковлева[1], Мария Панфиловна Акимова[1], Василий Иванович Попов[2]**

[1] Институт физико-технических проблем Севера им. В. П. Ларионова СО РАН, Россия, 677980, Якутск, ул. Октябрьская, д. 1; *e-mail: psharin1960@mail.ru
[2] Северо-Восточный федеральный Университет, Физико-технический институт, Россия; 677000, Якутск, ул. Белинского, д. 58.

Статья поступила 20 мая 2019 г. Поступила после доработки 16 сентября 2019 г. Принята к публикации 18 декабря 2019 г.

Представлены результаты исследований в области проблем направленного формирования пограничных слоев алмаз – твердосплавная матрица в целях создания высокостойкого алмазного инструмента. Предложены новые подходы к синтезу алмазно-твердосплавных материалов, объединяющие металлизацию алмаза и спекание в одноэтапной технологии. Технология исключает повторный нагрев металлизированного покрытия, при котором происходит его деструкция и усиливается графитизация алмаза (эти явления ограничивают применение метода металлизации для улучшения алмазоудержания и получения высокофункциональных композитов инструментального назначения). Цель работы — анализ структурно-фазового состояния интерфейса алмаз – матрица в алмазно-твердосплавном инструменте, полученном по новой технологии, и основных факторов, определяющих уровень алмазоудержания в присутствии металлизированного покрытия. В работе использованы уникальные высокоразрешающие методы исследования. Методами растровой электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, микрорентгеноспектрального анализа и рамановской спектроскопии исследованы элементный состав и морфологические особенности интерфейса алмаз – матрица, проведена идентификация продуктов реакции, в том числе неалмазного углерода. Показано, что введение порошка-металлизатора существенно модифицировало границы контакта и создало условия для улучшения химической и механической адгезии системы алмаз – матрица. Выявлено формирование развитой наносубмикронной шероховатости поверхности алмаза и плотное заполнение имеющихся промежутков нанотолщинными прослойками металла-инфильтрата. Многоуровневая организация высокоструктурированных элементов переходной зоны при минимальной графитизации обеспечила монолитность и прочность соединения алмаз – матрица. Изготовлены опытные и контрольные образцы алмазных карандашей, результаты испытаний которых подтвердили эффективность разработанной гибридной технологии; удельная производительность алмазного инструмента повысилась на 39 – 45 %. Получены новые фундаментально-прикладные результаты в области изучения интерфейсных зон в кристаллических многофазных системах, которые могут быть использованы для регулирования адгезионного взаимодействия на межфазных границах и разработки высокоэффективных композиционных материалов.

Ключевые слова: алмазно-твердосплавный композит; металлизация; спекание; пропитка; алмазоудержание; адгезия; алмазный инструмент; эксплуатационные свойства.

THE USE OF HIGH-RESOLUTION METHODS OF RESEARCH IN THE DESIGN OF THE DIAMOND-MATRIX INTERFACE TO INCREASE THE DURABILITY OF THE DIAMOND TOOL

© **Petr P. Sharin[1]*, Sofia P. Yakovleva[1], Mariya P. Akimova[1], Vasily I. Popov[2]**

[1] V. P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences, ul. Oktyabrskaya 1, Yakutsk, 677980 Russia; *e-mail: psharin1960@mail.ru
[2] Ammosov North-Eastern Federal University, ul. Belinskogo 58, Yakutsk, 677000, Russia.

Received May 20, 2019. Revised September 16, 2019. Accepted December 18, 2019.

The results of studying fundamental and applied problems regarding the formation of boundary layers between diamond and carbide matrix are presented with the goal to develop a highly resistant diamond tool. The new approaches to the synthesis of diamond-carbide materials combining diamond metallization and sintering in a single-stage technology are presented. The developed technology eliminates the re-heating of a metallized coatings which results in their destruction and enhanced graphitization of diamond (these phenomena restrict using metallization procedure to improve diamond retention and synthesis of high-functional composites for diamond tools). The goal of the study is analysis the structural and phase state of the "diamond – carbide matrix" interface in a diamond tool obtained by the new technology and the main factors determining the level of diamond retention in the presence of a metallized coating. Unique opportunities provided by modern high-resolution methods of research were used in the study. The elemental composition and morphological features of the diamond-matrix interface were studied using the methods of scanning electron microscopy, atomic force microscopy, X-ray microanalysis and Raman spectroscopy. Identification of the reaction products, including non-diamond carbon was performed. It is shown that the introduction of the powder-metallizer significantly modified the contact boundaries and provide conditions for improving the chemical and mechanical adhesion of the diamond-matrix system. The formation of the well-developed nano- and sub-microscale roughness of the diamond surface and dense filling of the existing voids with nanoscale layers of metal-infiltrate was revealed. The multilevel organization of highly structured elements of the transition zone with the minimal graphitization ensured the monolithic character and strength of the diamond-matrix bond. Comparative service tests of preproduction and control samples of diamond dressers proved the efficiency of developed hybrid technology (the specific performance of diamond tools increased by 39 – 45%). New fundamental and applied results have been obtained in the field of studying interface zones in crystalline multiphase systems that can be used to regulate adhesion phenomena at the interphase boundaries and develop highly efficient composite materials.

Keywords: diamond-carbide composite; metallization; sintering; impregnation; diamond retention; adhesion; diamond tool; performance properties.

Введение

В промышленности (строительной, металлообрабатывающей, горнодобывающей и т.д.) широко применяется алмазный инструмент. Увеличение скоростей обработки и расширение номенклатуры обрабатываемых материалов требуют повышения стойкости алмазометаллических композитов, используемых в рабочих элементах алмазного инструмента. Как известно, свойства композиционных материалов, состоящих из матричных фаз и функциональных наполнителей, определяются не только характеристиками этих основных компонент, но и строением и свойствами образующихся межфазных границ [1, 2]. В последнее время в материаловедении эти зоны называют «интерфейсными слоями» (исходя из определения интерфейса как промежуточного связующего звена между двумя элементами одной системы, с помощью которого осуществляется ее работа). Считается, что наилучший уровень контактной прочности между составляющими композита и его свойств как целого обеспечивается при сложной структурно-фазовой организации интерфейсных слоев [3]. Для композиционных алмазных материалов (КАМ) именно проблема обеспечения прочности сцепления между алмазом и матрицей по-прежнему остается наиболее острой — опыт эксплуатации алмазного инструмента показывает, что 30 – 95 % алмазных зерен удаляются из матрицы уже при обнажении приблизительно на треть диаметра [4, 5]. Слабость границ алмаз – матрица обусловлена, прежде всего, высокой химической инертностью алмаза, не взаимодействующего с металлами, широко используемыми в качестве матричных, и не смачивающегося их расплавами. Соответственно, решение задачи повышения алмазоудержания связано с направленным воздействием на условия формирования интерфейса алмаз – матрица для улучшения механической и химической компонент адгезионной прочности. Росту механической компоненты способствует повышение твердости и прочности матрицы, поэтому связующее для алмазных композитов совершенствуют, как показывает мировая практика, за счет использования порошков твердых сплавов. Для увеличения химической адгезии перспективен метод металлизации — предварительного нанесения на алмазные частицы тонкого слоя карбидообразующих металлов, имеющих адгезию и к алмазу, и к материалу матрицы [6 – 8]. Но для КАМ с твердосплавной матрицей здесь имеются ограничения, так как повторный нагрев металлизированного покрытия (МП) при высоких температурах спекания твердосплавных порошков приводит к его деструкции, усилению графитизации алмаза и ухудшению свойств инструмента [9, 10]. Очевидно, что обеспечение прочности и сохранности МП алмазных частиц при спекании должно повысить эксплуатационные свойства алмазного инструмента. Решение этих задач предусматривает как создание новых способов синтеза твердосплавных КАМ с металлизацией алмазных частиц, так и выполнение фундамен-

тальных исследований структурно-фазового состояния образующихся металлизированных интерфейсов алмаз – матрица. Отметим, что исследования металлизации алмаза в основном направлены на разработку покрытий и идентификацию продуктов реакции; по вопросу влияния металлизации алмаза на свойства алмазного инструмента в публикациях преобладают патентные разработки. Недостаточно информации по структурно-механическим аспектам и роли МП в формировании свойств инструмента, полученного методом спекания с инфильтрацией. В области разработки новых подходов к синтезу нами предложена гибридная технология, совмещающая термодиффузионную металлизацию алмаза и вакуумное спекание по оригинальной схеме самодозируемой пропитки легкоплавким металлом в одноэтапном технологическом цикле, исключающем повторный нагрев МП [11 – 13].

Цель работы — изучение условий создания адгезионно-активного МП алмазных зерен при объединении металлизации алмаза и спекания твердосплавного алмазного инструмента с пропиткой в одноэтапной технологии, анализ структурно-фазового состояния полученных интерфейсов алмаз – матрица и основных факторов, определяющих стойкость изделий с металлизированным алмазом.

Материалы, образцы и методы исследования

Подготовка образцов. Исследования проводили на четырех группах образцов алмазных правящих карандашей (табл. 1) стандартного состава (смесь порошков природного алмаза и твердого сплава) с металлизированной и неметаллизированной алмазными компонентами. Типоразмеры карандашей соответствовали ГОСТ 607–80 «Карандаши алмазные для правки шлифовальных кругов» (диаметр карандашей 10 мм). Материал основы — вольфрамо-кобальтовый порошок ВК6 (WC-6 %Co) со средним размером частиц ~0,5 мкм; характеристики алмазного наполнителя приведены в табл. 1. Образцы изготавливали методом спекания с пропиткой медью, традиционно применяемой в серийном производстве карандашей. Ввиду плохой смачиваемости алмаза расплавом меди и слабой адгезии между ними при изготовлении КАМ с медным инфильтратом вводят улучшающие адгезию небольшие добавки хрома [14, 15]. Поскольку хром как карбидообразующий элемент применяется также при металлизации алмаза [6, 16], для создания МП был выбран порошок хрома (размер частиц основной фракции 0,5 – 1,5 мкм). При этом в зависимости от крупности алмазных зерен использовали два разных технологических приема. Менее крупные частицы алмаза с помощью пластификатора обволакивали порошком хрома и размещали в твердосплавной шихте в три слоя, как показано на рис. 1, *а* (правящие карандаши ПКМ-1). В случае крупнозернистого алмаза его зерна оборачивали медной фольгой с предварительно засыпанным в нее порошком хрома и укладывали их вдоль оси карандаша (рис. 1, *б*) — образцы ПКМ-2. Благодаря такому техническому приему создаются не только благоприятные условия для металлизации поверхности алмаза хромом в процессе спекания, но и предотвращается приводящее к каталитической графитизации алмаза его контактное взаимодействие с активным к углероду компонентом твердосплавной порошковой смеси — кобальтом, который при этом не образует стойких химических соединений с углеродом.

Для проведения сравнительных испытаний были изготовлены однотипные с экспериментальными контрольные карандаши без металлизирования алмазной компоненты: образцы ПК-1 и образцы ПК-2 (алмазное сырье взято из тех же партий, что и для карандашей с металлизацией алмаза). Ячейки для спекания контрольных карандашей снаряжали по показанным на рис. 1 схемам, но без создания условий для металлизации. Количество карандашей во всех группах — по 3 единицы. Спекание проводили по предложенной гибридной технологии [11 – 13] после прессования алмазосодержащей шихты в брикет при нагрузке 20 кН; температурно-временной режим соответствовал типичной циклограмме работы вакуумной печи при спекании с пропиткой медью алмазных инструментов с твердосплавной

Таблица 1. Маркировка и характеристики изготовленных алмазных правящих карандашей
Table 1. Marking and characteristics of the manufactured samples of the diamond dressers

Образец правящего карандаша	Типоразмер карандаша (ГОСТ 607–80)	Количество и расположение алмазных зерен в карандаше	Характеристика алмазного наполнителя		
			Группа, подгруппа, тип сырья	Масса алмаза в образце, кар	Средняя масса одного зерна, кар
ПКМ-1 (металлизация без фольги) ПК-1 (контрольный)	3908-0081, тип 02	48 зерен уложены в три слоя по 16 шт.	XV, «а-2», тип 1	~1,0	0,021
ПКМ-2 (металлизация с фольгой) ПК-2 (контрольный)	3908-0054, тип 01	Пять зерен вдоль оси	XVI, «а-1», тип 1	~1,0	0,21

матрицей (максимальная температура нагрева 1100 °С). В отличие от известных схем пропитки, в разработанной технологии легкоплавкий металл располагают не сверху, а под брикетом (см. рис. 1). При нагреве расплав под действием эффекта смачивания и сил капиллярного натяжения поднимается вверх, заполняя микропоры. После пропитки всего объема брикета капиллярный эффект исчезает, инфильтрация прекращается самопроизвольно (соответственно, исключается недостаток традиционных технологий пропитки, связанный с корректировкой количества пропитывающего металла). Спекание завершали охлаждением вакуумной печи до комнатной температуры.

Методы исследования. Изучение структуры и химического состава промежуточной зоны алмаз — матрица проводили на поверхностях износа, образовавшихся при испытании карандашей. Исследования методами РЭМ и микрорентгеноспектральный анализ выполняли с помощью приборов TM3030 (HITACHI, Япония) и JSM-6480LV (JEOL, Япония). Для определения продуктов полиморфного превращения алмаз – графит и их пространственного распределения использовали рамановский спектроскоп и конфокальный оптический микроскоп, входящие в измерительный комплекс NT-MDT NTEGRA Spectra (Группа компаний NT-MDT Spectrum Instruments, Россия). Получены прицельные изображения рамановских спектров, определено пространственное расположение графитных образований. В рамановском спектрометре для возбуждения спектра комбинационного рассеяния применяется излучение второй гармоники (λ = 532 нм) инфракрасного полупроводникового лазера LCM-S-111 мощностью около 7,12 мВт. Для измерений использовали дифракционную решетку с плотностью 600 штр/мм, благодаря чему получили спектры с разрешением 2 см$^{-1}$. Конфокальная оптическая система спектрометра с возможностью фокусировки луча лазера в пятно диаметром до 0,4 мкм позволила провести картирование с сопоставимым пространственным разрешением. Спектрометр настраивали на полосы в интервалах 1554 – 1632 см$^{-1}$ и 2633 – 2746 см$^{-1}$, соответствующих характерным полосам графита G (1580 см$^{-1}$) и G1 или 2D (2700 см$^{-1}$). Картирование выполняли с шагом 0,5 или 1,0 мкм на участках 50 × 50 мкм^2.

Исходные поверхности образцов алмаза изучали с помощью атомно-силового микроскопа, также входящего в состав комплекса NT-MDT INTEGRA Spectra. Для получения и анализа изображений применяли режим работы с модуляцией кантилевера за счет направленной силы, равной 2,8 Н/м. Радиус кривизны кантилевера составлял 10 нм, резонансная частота — 70 – 80 кГц.

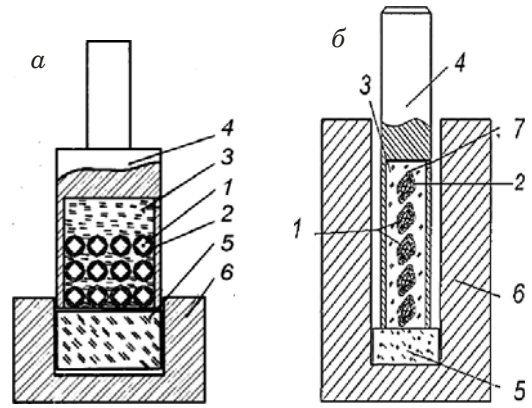

Рис. 1. Схемы сборки алмазных правящих карандашей ПКМ-1 (*а*) и ПКМ-2 (*б*): *1* — алмазные зерна; *2* — порошок-металлизатор (хром); *3* — брикет порошка ВК6; *4* — стальной корпус; *5* — брикет порошка меди; *6* — керамическая или графитовая лодочка; *7* — медная фольга

Fig. 1. Assembly diagrams of diamond dressers marked as DDM-1 (*a*) and DDM-2 (*b*): *1* — diamond grains; *2* — powder for metallization (chrome); *3* — carbide powder briquette; *4* — steel case; *5* — copper powder briquette; *6* — ceramic or graphite sintering boat; *7* — copper foil

Обсуждение результатов

Известно, что теоретические исследования в области спекания многокомпонентных порошковых материалов существенно отстают от эмпирических, что обусловлено существованием и взаимодействием целого ряда сложноучитываемых факторов. Несмотря на значительное количество публикаций, большинство вопросов остаются дискуссионными и требуют подробного изучения. Это касается исследования межфазных границ раздела алмаз – матрица. До недавнего времени проведение экспериментальных исследований межфазных границ вызывало определенные трудности, обусловленные необходимостью использования высокоразрешающих поверхностно-чувствительных методов (рис. 2). В данной работе возможности таких методов реализованы для изучения структурно-фазовой организации и морфологических особенностей интерфейсов алмаз – матрица, в том числе с получением 3D-изображений; интерпретацию данных проводили с учетом известной физикохимии явлений.

Структурно-фазовое состояние интерфейса алмаз – матрица. Как видно на рис. 2, *а*, при шлифовании из-за разницы скоростей износа тела матрицы и алмазной составляющей в месте их контакта образуется значительный перепад высот, существенно ограничивающий возможности получения достаточно четких изображений методами световой микроскопии даже при сравнительно небольших увеличениях. Тем не менее

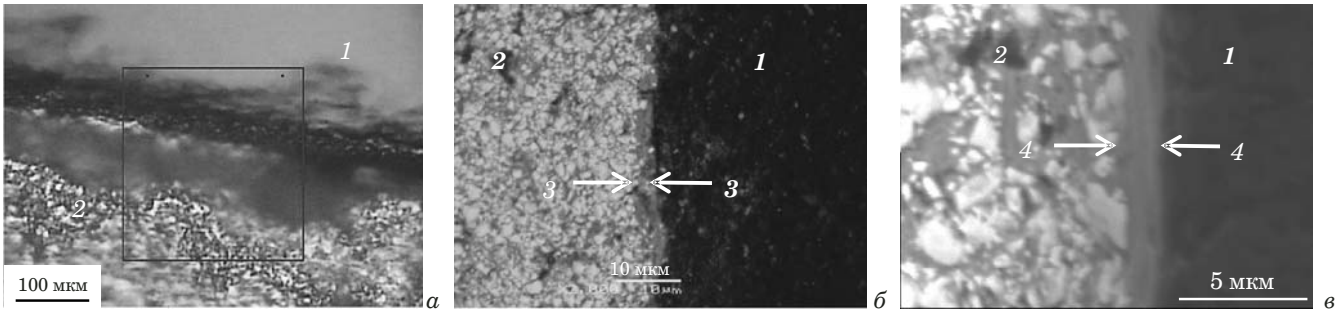

Рис. 2. Световое изображение интерфейсной зоны алмаз – матрица карандаша ПКМ-1 (*а*) и РЭМ-изображения (режим обратно рассеянных электронов) аналогичных зон карандашей ПК-2 (*б*) и ПКМ-2 (в): *1* — алмаз; *2* — твердосплавная матрица

Fig. 2. The light image of the diamond-matrix interface area of DDM-1 diamond dresser (*a*) and SEM images (backscattered electron mode) of similar zones of DD-2 diamond dresser (*b*) and DDM-2 diamond dresser (*c*): *1* — diamond, *2* — carbide matrix

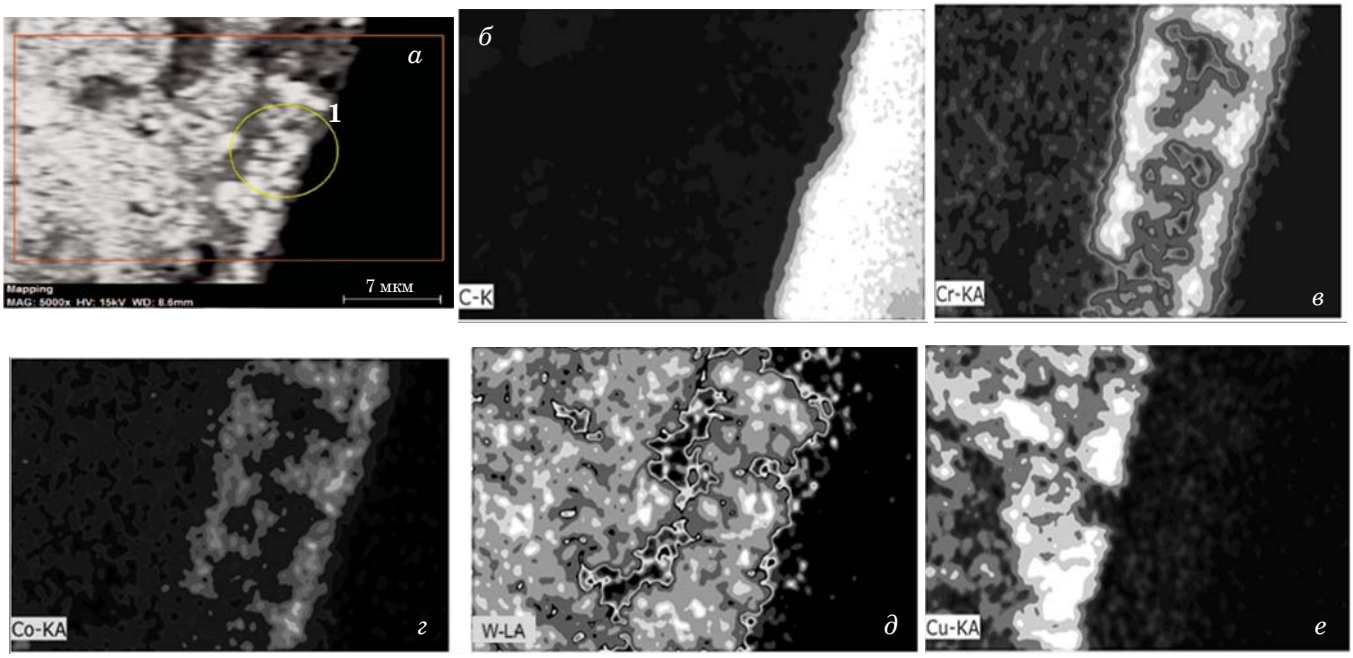

Рис. 3. РЭМ-изображение интерфейсной зоны алмаз – матрица опытного карандаша ПКМ-1 (*а* — режим обратно рассеянных электронов) и карты распределения на ней углерода (*б*), хрома (*в*), кобальта (*г*), вольфрама (*д*), меди (*е*)

Fig. 3. SEM image of the diamond-matrix interface area of DDM-1 diamond dresser (à — BCE mode) and the maps of the elements distribution: carbon (*b*), chromium (*c*), cobalt (*d*), tungsten (*e*), copper (*f*)

заметно, что образовавшийся интерфейсный слой плотно охватывает поверхность алмаза. Применение РЭМ (см. рис. 2, *б*, *в*) позволило выявить идентичность матричных структур контрольного и металлизированного образцов правящих карандашей и различия в строении их интерфейсных зон: между стрелками *3* (см. рис. 2, *б*) — прослойка медного инфильтрата: между стрелками *4* присутствует МП (см. рис. 2, *в*). Видно, что в контрольном образце медный инфильтрат достаточно плотно сопряжен с неровной и шероховатой поверхностью алмаза (см. рис. 2, *б*), обеспечивая механическое защемление алмаза материалом матрицы. Вместе с тем макрошероховатость незащищенного МП алмаза образуется за счет его высокотемпературной деструкции, глубокое проникновение которой ухудшает локальную прочность приповерхностных участков алмаза. Напротив, профиль металлизированного алмаза выглядит гладким (см. рис. 2, *в*). (Более подробно формирование шероховатости алмаза при спекании будет рассмотрено ниже.)

Картирование и анализ локального элементного состава позволили получить дополнительную информацию об особенностях и размерах пограничных слоев алмаз – матрица опытных карандашей с учетом условий металлизации. На

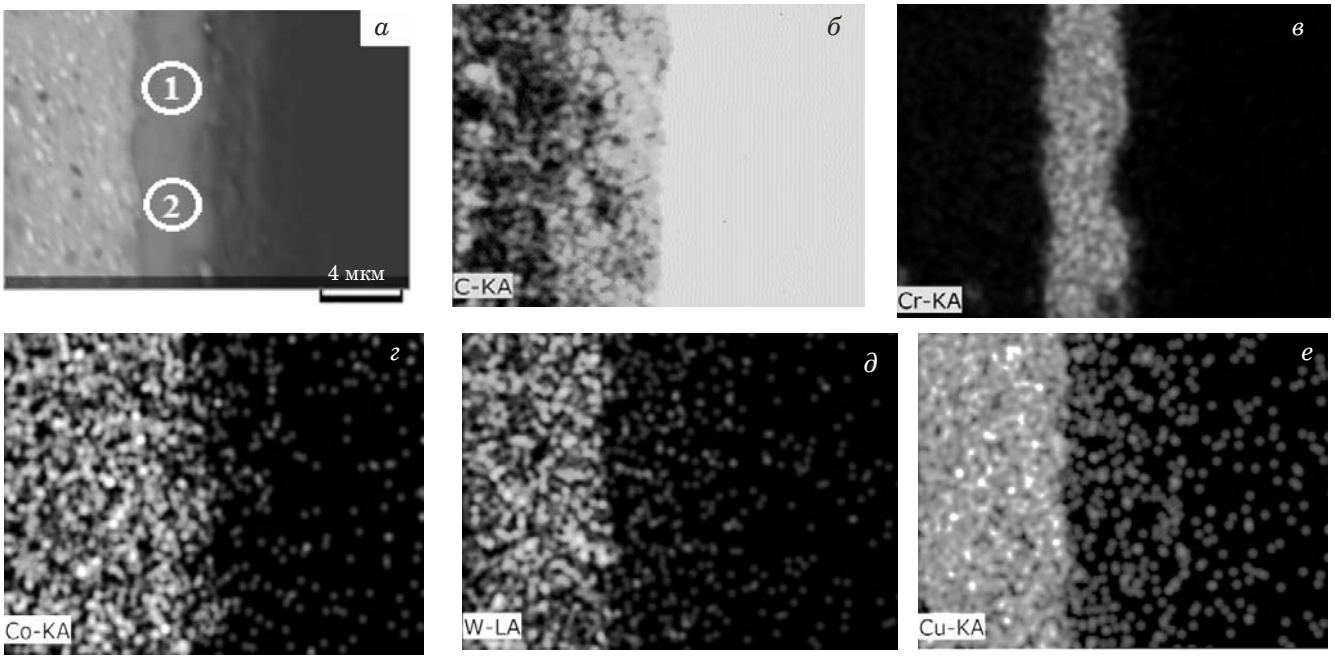

Рис. 4. РЭМ-изображение интерфейсной зоны алмаз – матрица опытного карандаша ПКМ-2 (*а* — режим обратно рассеянных электронов) и карты распределения на ней углерода (*б*), хрома (*в*), кобальта (*г*), вольфрама (*д*), меди (*е*)

Fig. 4. SEM image of the diamond-matrix interface of DDM-2 diamond dresser (à — BCE mode) and maps of the element distribution: carbon (*b*), chromium (*c*), cobalt (*d*), tungsten (*e*), copper (*f*)

рис. 3, *а* представлен участок интерфейса алмаз – матрица опытного карандаша ПКМ-1, плотно сцепленный с алмазом и имеющий толщину около 6 – 9 мкм, что можно определить по карте распределения хрома (рис. 3, *в*). В табл. 2 приведен элементный состав участка, ограниченного окружностью *1* на рис. 3, *а*. Присутствие в интерфейсной зоне всех основных элементов матрицы свидетельствует о достаточно интенсивном массопереносе при заданных в эксперименте условиях спекания (без экранирующей фольги). Можно отметить, что светлые зерна карбида вольфрама механически внедрились в хромовую оболочку, сформировавшуюся на этапе прессования шихты в брикет, но не соприкоснулись с поверхностью алмаза, что видно на рис. 3, *а*. Карта распределения вольфрама (рис. 3, *д*) подтверждает это. На рис. 3, *б* четко обозначен контур алмаза и заметна узкая полоса углерода, повторяющая контуры алмаза. Ее меньшая интенсивность указывает на связанное состояние углерода. Это обстоятельство в совокупности с картиной распределения хрома (см. рис. 3, *в*), также повторяющего контур алмаза, подтверждает образование на его поверхности МП субмикронной толщины. Распределение меди (рис. 3, *е*) показывает, что жидкая медь, пропитав твердосплавную шихту и практически остановившись на границе интерфейса, в некотором количестве присутствует в нем. Таким образом, промежуточная зона алмаз – матрица в карандашах ПКМ-1 образована преимущественно фазами хрома, карбида хрома, карбида вольфрама и меди; непосредственно к алмазу прилегает хром-карбидное МП субмикронной толщины.

В отличие от образцов ПКМ-1, в карандашах ПКМ-2 толщина МП составляет 1 – 3 мкм (рис. 4), а содержание хрома значительно выше — до 83,16 % (см. табл. 2), что отвечает теоретическому (расчетному) значению карбида хрома

Таблица 2. Результаты микрорентгеноспектрального анализа интерфейсных зон алмаз – матрица опытных правящих карандашей

Table 2. The results of the X-ray microanalysis of diamond-matrix interface zones of the pilot diamond dressers

Объект и область замера	Элементный состав, масс. %				
	Cr	C	Co	Cu	W
Образец ПКМ-1, обл. 1 (см. рис. 3, *а*)	17,11	42,57	10,33	1,97	26,11
Образец ПКМ-2, обл. 1 (см. рис. 4, *а*)	81,89	13,74	3,09	1,28	0,00
Образец ПКМ-2, обл. 2 (см. рис. 4, *а*)	83,16	9,83	4,17	2,78	0,06

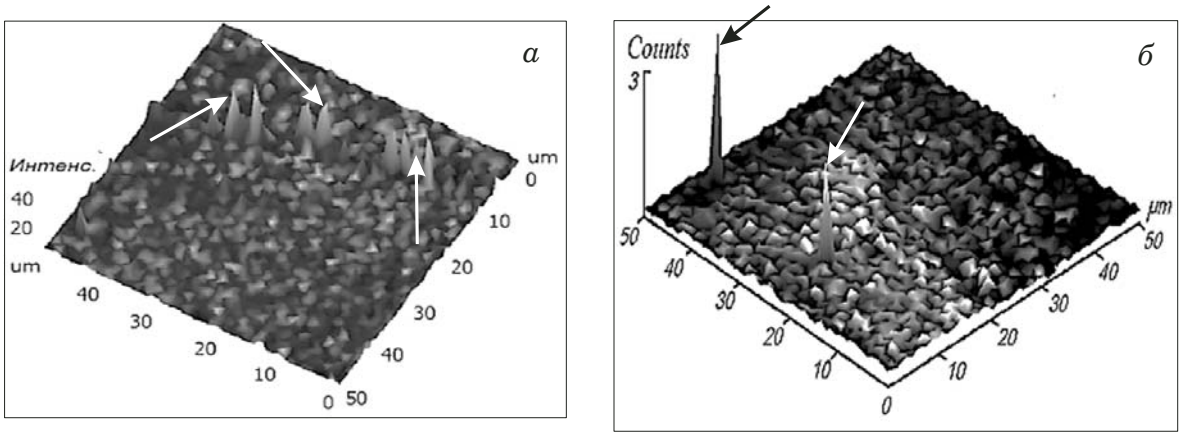

Рис. 5. Трехмерные карты рамановских спектров графитных образований (показаны стрелками) в интерфейсной зоне алмаз – матрица правящих карандашей ПКМ-1(*а*) и ПКМ-2 (*б*)

Fig. 5. Three-dimensional maps of the Raman spectra of graphite formations (shown by arrows) in the zone of diamond-matrix interface of DDM-1 (*a*) and DDM-2 diamond dressers (*b*)

Cr_3C_2. Важно, что Cr_3C_2 устойчив к растворению в меди, но хорошо смачивается ею [17]; это подтверждается результатами микроанализа, выявляющими содержание меди в МП (см. табл. 2, рис. 4, *е*). В соответствии с диаграммой состояния Cr – Cu определенное количество чистого хрома при температуре пропитки растворяется в меди; в ходе последующего охлаждения до ~1075 °C образовавшаяся жидкая фаза кристаллизуется в более прочный по сравнению с медью эвтектический или близкий к эвтектике сплав хрома и меди. Присутствие прочных и пластичных фаз в составе МП должно улучшить эксплуатационные показатели опытного инструмента — известно, что промежуточные слои алмаз – матрица высокоресурсных КАМ с хорошим алмазоудержанием должны сочетать альтернативные физико-механические свойства (при высокой прочности иметь некоторый уровень пластичности) [2, 18]. Рентгеновские точечные сигналы от кобальта, вольфрама и меди на алмазе (см. рис. 4, *г – е*) обусловлены переносом этих элементов на его поверхность при шлифовании. Таким образом, металлизация алмаза хромом обеспечила получение МП и монолитного контакта алмаз – матрица при спекании образцов ПКМ-1 и ПКМ-2, при этом фазовые переходы и химические реакции при металлизации в условиях замкнутого объема медной фольги сформировали более совершенное МП и более высокоструктурированный интерфейсный слой. Для обоих типов опытного алмазного инструмента справедливо будет ожидать повышения удерживающей способности матрицы по сравнению с матрицей контрольных образцов.

Уровень развития графитизации на контакте алмаз – твердосплавная матрица при металлизации алмазной компоненты. Известно, что процесс металлизации алмаза представляет собой его взаимодействие с химически активными по отношению к углероду металлами, включающее стадию каталитического превращения алмаза в графит (аллотропные превращения углерода в присутствии химически активных к углероду сред рассмотрены, например, в работах [19, 20]). При этом прочность интерфейса алмаз – матрица максимальна при отсутствии графитовой прослойки. Для изучения имеющихся графитных образований, их морфологии, расположения и распределения проведена съемка рамановских спектров промежуточных зон алмаз – матрица экспериментальных карандашей. Известно, что спектроскопия комбинационного рассеяния света на сегодня является наиболее эффективным методом идентификации структурно-фазового состояния углерода и широко используется для аттестации различных аллотропных форм углерода — от графена до алмазоподобных пленок [21, 22].

На рис. 5, *а* видно, что в образце ПКМ-1 графит выявляется в виде одиночных включений микронной размерности. Для карандаша ПКМ-2 (рис. 5, *б*) рамановский сигнал на G- и G1-полосах графита не превышает сигнала от шума, что указывает на практическое отсутствие графита в зоне алмаз – матрица при металлизации с фольгой. Соответственно, все опытные карандаши должны продемонстрировать достаточно высокий уровень прочности контактов алмаз – матрица.

Изменение поверхности алмаза при спекании. Рассматривая другие особенности формирования промежуточной зоны алмаз – матрица с МП, необходимо отметить, что упоминавшиеся выше процессы взаимодействия алмаза с химически активными по отношению к углероду

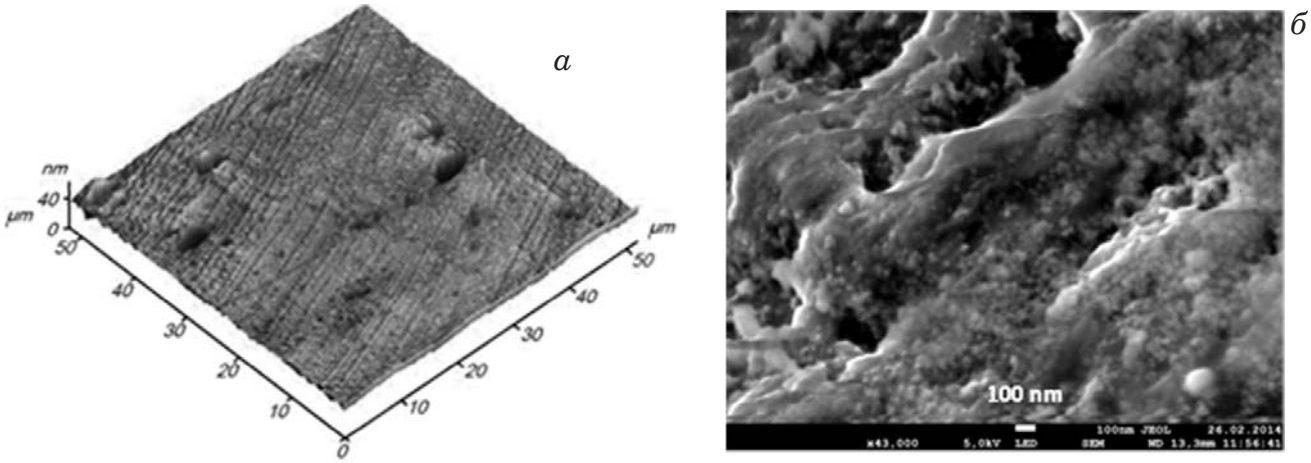

Рис. 6. Трехмерное АСМ-изображение участка поверхности одного из кристаллов алмаза в исходном состоянии (*а*) и РЭМ-изображение участка поверхности алмаза после спекания с металлизацией (*б*) [23]

Fig. 6. Three-dimensional AFM image of the surface of one of the diamond crystals in the initial state (*a*) and SEM image of the diamond surface area after sintering with metallization (*b*) [23]

металлами по сути представляют собой термохимическое травление алмазной поверхности и повышают уровень ее шероховатости. Это хорошо видно на рис. 6, на котором представлены изображения поверхности алмаза в исходном до спекания состоянии и после рекуперации из спеченного композита (химической промывкой в «царской водке») [23]. Развитая шероховатость способствует механической адгезии (медь сплошным образом заполняет микро-, субмикро- и наноразмерные неровности возникшего рельефа поверхности алмаза). Рост механической адгезии также обусловлен преимуществами схемы самодозируемой пропитки, обеспечивающей плотное заполнение образцов металлом-инфильтратом.

Таким образом, с применением современных высокоразрешающих методов исследования получено экспериментальное подтверждение формирования и сохранения МП при использовании предложенных новых технологических подходов к созданию алмазно-твердосплавного инструмента. В соответствии с положениями работы [3] высокоструктурированная организация интерфейсной зоны, образовавшейся в присутствии МП, обеспечила монолитность и прочность соединения алмаз – матрица. Это подтвердили результаты сравнительных испытаний эксплуатационных свойств опытных и контрольных правящих карандашей: удельная производительность карандашей ПКМ-1 и ПКМ-2 превзошла аналогичный показатель карандашей ПК-1 и ПК-2 на ~39 и ~45 % соответственно. По абсолютным значениям удельная производительность опытных карандашей выше требований ГОСТ 607–80 практически в два раза.

Предложенные технологические приемы являются основой для разработки системного подхода к конструированию высокоэффективных алмазометаллических материалов с прогнозируемым уровнем свойств.

Заключение

Применение современных высокоразрешающих методов для исследования строения интерфейса алмаз – матрица показало, что при использовании разработанной новой технологии, совмещающей металлизацию алмаза со спеканием, обеспечивают получение и сохранение адгезионно-активного металлизированного покрытия в процессе синтеза алмазно-твердосплавных инструментов. Установлены структурно-фазовые особенности сформировавшегося интерфейсного слоя и исследованы основные факторы, обусловившие улучшение химической и механической адгезии между алмазом и матрицей. Удельная производительность опытного алмазного инструмента выше, чем изготовленных без металлизации алмаза контрольных правящих карандашей, на 39 – 45 %. Полученные результаты могут быть использованы при разработке научных основ и в практике синтеза алмазных инструментальных композитов, а также для регулирования адгезионного взаимодействия на межфазных границах при создании новых высокоэффективных композиционных материалов.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке государства в рамках Программ ФНИ государственных академий наук, УНП 0378-2018-0006.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гусев Б. В., Кондращенко В. И., Маслов Б. П., Файвусович А. С.** Формирование структуры композиционных материалов и их свойства. — М.: Научный мир, 2006. — 560 с.
2. **Balasubramanian M.** Composite Materials and Processing. — Florida: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2014. — 598 p.
3. **Панин В. Е.** Физическая мезомеханика материалов. Т. 1. — Томск: Издательский дом ТГУ, 2015. — 462 с.
4. Инструменты из сверхтвердых материалов. — М.: Машиностроение, 2005. — 555 с.
5. **Hsieh Y. Z., Lin S. T.** Diamond tool bits with iron alloys as the binding matrices / Materials Chemistry and Physics. 2001. Vol. 72. N 2. P. 121 – 125.
6. **Исонкин А. М., Богданов Р. К.** Влияние металлизации алмазов на показатели работоспособности буровых коронок / Научные труды ДонНТУ. Горно-геологическая серия. 2011. № 14(181). С. 158 – 163.
7. **Margaritis D.-P.** Interfacial bonding in metal-matrix composites reinforced with metal-coated diamonds. — UK: University of Nottingham, 2003. — 345 p.
8. **Schubert T., Trindade B., Weißgärber T., Kieback B.** Interfacial design of Cu-based composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications / Materials Science and Engineering. 2008. Vol. 475. N 1 – 2. P. 39 – 44.
9. **Яхутлов М. М., Карамурзов Б. С., Беров З. Ж. и др.** Направленное формирование межфазной границы алмаз – матрица с использованием нанопокрытий / Изв. Кабард.-Балкар. госуниверситета. 2011. Т. 1. № 4. С. 23 – 25.
10. **Shao W. Z., Ivanov V. V., Zhen L., Cui Y. S., Wang Y.** A study on graphitization of diamond in copper-diamond composite materials / Mater. Lett. 2004. Vol. 58. N 1 – 2. P. 146 – 149.
11. Пат. 2478455 РФ, МПК B22F7/08, B24D3/10. Способ изготовления алмазных инструментов / Шарин П. П., Лебедев М. П., Гоголев В. Е. и др.; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИФТПС СО РАН. — № 2012104802/02; заявл. 10.02.2012; опубл. 04.10.2013. Бюл. № 10.
12. Пат. 2580264 РФ, МПК B22F3/16; B22F3/26; B22F3/093; C22C26/00. Способ пропитки алмазосодержащих брикетов легкоплавкими металлами и сплавами / Шарин П. П., Лебедев М. П., Яковлева С. П. и др.; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИФТПС СО РАН. — № 2014138079/02; заявл. 19.09.2014; опубл. 04.10.2016. Бюл. № 10.
13. Пат. 2607393C1 РФ, МПК $C_2$2C 26/00; B22F 3/16; B22F 3/26; B24D 3/06. Способ получения композиционной алмазосодержащей матрицы с повышенным алмазоудержанием на основе твердосплавных порошковых смесей / Шарин П. П., Никитин Г. М., Лебедев М. П. и др.; заявитель и патентообладатель ФГБУН ИФТПС СО РАН. — № 2015132568; заявл. 04.08.2015; опубл. 10.01. 2017. Бюл. № 1.
14. **Schubert T., Ciupinski L., Zielinski W., Michalski A., Weißgärber T., Kieback B.** Interfacial characterization of Cu/diamond composites prepared by powder metallurgy for heat sink application / Scripta Materialia. 2008. Vol. 58. Issue 4. P. 263 – 266.
15. **Hamid Z. A., Moustafa S. F., Morsy F. A., Khalifa N. A. A., Mouez F. A.** Fabrication and characterization copper/diamond composites for heat sink application using powder metallurgy / Natural Science. 2011. Vol. 3. N 11. P. 936 – 947.
16. **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 / Proc. of the International Conf. on Stone and Concrete Machining (ICSCM). Vol. 3. — Bochum, Germany, 2015. P. 21 – 30.
17. **Анчаров А. И., Аульченко В. М., Баринова А. П. и др.** Механокомпозиты — прекурсоры для создания материалов с новыми свойствами. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2010. — 424 с.
18. **Чичинадзе А. В., Берлинер Э. М., Браун Э. Д.** Трение, износ и смазка (трибология и триботехника). — М.: Машиностроение, 2003. — 576 с.
19. **Ножкина А. В., Костиков В. И., Клюев Ю. А. и др.** Структурные превращения в алмазах при термических воздействиях / Изв. вузов. Серия: Химия и химическая технология. 2013. Т. 56. № 5. С. 52 – 56.
20. **Rommel D., Scherm F., Kuttner C., Glatzel U.** Direct metal deposition of abrasive tracks — Potentials concerning geometry and materials / Surface and Coat Technology. 2016. Vol. 291. P. 62 – 69.
21. Handbook of Raman Spectroscopy. Chapter 2. — NY – Basel: Marsel Dekker, 2001. P. 863 – 917.
22. **Тихомиров С. В., Кимстач Т. Б.** Спектроскопия комбинационного рассеяния — перспективный метод исследования углеродных наноматериалов / Аналитика. 2011. № 1. С. 28 – 32.
23. **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.

REFERENCES

1. **Gusev B. V., Kondrashhenko V. I., Maslov B. P., Faivusovich A. S.** Formation of composite materials structure and their properties. — Moscow: Nauchnyi mir, 2006. — 560 p. [in Russian].
2. **Balasubramanian M.** Composite Materials and Processing. — Florida: CRC Press, Taylor and Francis Group, 2014. — 598 p.
3. **Panin V. E.** Physical mesomechanics of materials. Vol. 1. — Tomsk: Izd. dom TGU, 2015. — 462 p. [in Russian].
4. Tools from superhard materials. — Moscow: Mashinostroenie, 2005. — 555 p. [in Russian].
5. **Hsieh Y. Z., Lin S. T.** Diamond tool bits with iron alloys as the binding matrices / Materials Chemistry and Physics. 2001. Vol. 72. N 2. P. 121 – 125.
6. **Isonkin A. M., Bogdanov R. K.** The effect of diamond metallization on the drill bits performance / Nauch. Tr. DonNTU. Gorno-Geol. Ser. 2011. N 14(181). P. 158 – 163 [in Russian].
7. **Margaritis D.-P.** Interfacial bonding in metal-matrix composites reinforced with metal-coated diamonds. — UK: University of Nottingham, 2003. — 345 p.
8. **Schubert T., Trindade B., Weißgärber T., Kieback B.** Interfacial design of Cu-based composites prepared by powder metallurgy for heat sink applications / Materials Science and Engineering. 2008. Vol. 475. N 1 – 2. P. 39 – 44.
9. **Yakhutlov M. M., Karamurzov B. S., Berov Z. Zh., et al.** Directional formation of the diamond – matrix interface using nanocoatings / Izv. Kabard.-Balkar. Gos. Univ. 2011. Vol. 1. N 4. P. 23 – 25 [in Russian].
10. **Shao W. Z., Ivanov V. V., Zhen L., Cui Y. S., Wang Y.** A study on graphitization of diamond in copper-diamond composite materials / Mater. Lett. 2004. Vol. 58. N 1 – 2. P. 146 – 149.
11. RF Pat. 2478455, MPK B22F7/08; B24D3/10. The method of diamond tools manufacturing / Sharin P. P., Lebedev M. P., Gogolev V. E. Applicant and owner FGBUN Institut fiziko-tekhnicheskikh problem Severa SO RAN. — N 2012104802/02; appl. 10.02.2012; publ. 10.04.2013. Byull. N 10 [in Russian].
12. RF Pat. 2580264, MPK B22F3/16; B22F3/26; B22F3/093; C22C26/00. The method of diamond-containing briquettes impregnation with low-melting metals and alloys / Sharin P. P., Lebedev M. P., Yakovleva S. P., et al. Applicant and owner FGBUN Institut fiziko-tekhnicheskikh problem Severa SO RAN. — N 2014138079/02; appl. 19.09.2014; publ. 10.04.2016. Byull. N 10 [in Russian].
13. RF Pat. RU 2 607 393 C1A, MPK C22C 26/00; B22F 3/16; B22F 3/26; B24D 3/06. The method for producing a composite diamond-containing matrix based on carbide powder mixtures with increased diamond retention / Sharin P. P., Nikitin G. M., Lebedev M. P., et al. Applicant and owner FGBUN Institut fiziko-tekhnicheskikh problem Severa SO RAN. — N 2015132568; appl. 04.08.2015; publ. 10.01.2017. Byull. N 1 [in Russian].

14. **Schubert T., Ciupinski L., Zielinski W., Michalski A., Weißgärber T., Kieback B.** Interfacial characterization of Cu/diamond composites prepared by powder metallurgy for heat sink application / Scripta Materialia. 2008. Vol. 58. Issue 4. P. 263 – 266.
15. **Hamid Z. A., Moustafa S. F., Morsy F. A., Khalifa N. A. A., Mouez F. A.** Fabrication and characterization copper/diamond composites for heat sink application using powder metallurgy / Natural Science. 2011. Vol. 3. N 11. P. 936 – 947.
16. **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 / Proc. of the International Conf. on Stone and Concrete Machining (ICSCM). Vol. 3. — Bochum, Germany, 2015. P. 21 – 30.
17. **Ancharov A. I., Aulchenko V. M., Barinova A. P., et al.** Mechanocomposites — precursors for creating materials with new properties. — Novosibirsk: Izd. SO RAN, 2010. — 424 p. [in Russian].
18. **Chichinadze A. V., Berliner E. M., Braun E. D.** Friction, wear and lubrication (tribology and tribo-engineering). — Moscow: Mashinostroenie, 2003. — 576 p. [in Russian].
19. **Nozhkina A. V., Kostikov V. I., Klyuev Yu. A., et al.** Structural transformations in diamonds under thermal effects / Izv. Vuzov. Ser. Khimiya Khim. Tekhnol. — 2013. Vol. 56. N 5. P. 52 – 56 [in Russian].
20. **Rommel D., Scherm F., Kuttner C., Glatzel U.** Direct metal deposition of abrasive tracks — Potentials concerning geometry and materials / Surface and Coat Technology. 2016. Vol. 291. P. 62 – 69.
21. Handbook of Raman Spectroscopy. Chapter 2. — NY – Basel: Marsel Dekker, 2001. P. 863 – 917.
22. **Tikhomirov S. V., Kimstach T. B.** Raman spectroscopy — a promising method for the study of carbon nanomaterials / Analitika. 2011. N 1. P. 28 – 32 [in Russian].
23. **Sharin P. P., Yakovleva S. P., Gogolev V. E., Vasilyeva M. I.** Structural organization of highly wear-resistant diamond-containing composites based on carbide powders obtained by sintering with copper impregnation / Perspekt. Mater. 2015. N 6. P. 66 – 77 [in Russian].