

УДК 621.762.5 : 621.793.1

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-64-75

Структура переходной зоны алмаз–матрица и стойкость инструмента, полученного при металлизации алмаза хромом в процессе спекания WC–Co-брикета с пропиткой медью

© 2018 г. П.П. Шарин, М.П. Акимова, С.П. Яковлева, В.И. Попов

Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова (ИФТПС) СО РАН, г. Якутск
Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова, г. Якутск

Статья поступила в редакцию 11.12.17 г., доработана 18.01.18 г., подписана в печать 01.02.18 г.

Изучены строение, элементный и фазовый составы переходной зоны алмаз–матрица алмазного инструмента для правки абразивных кругов, изготовленного по новой гибридной технологии. Она совмещает в одном цикле работы вакуумной печи термодиффузионную металлизацию алмаза хромом и спекание матрицы на основе твердосплавной порошковой смеси ВК6 с пропиткой медью. В процессе спекания матрицы компактное размещение частиц порошка хрома вокруг алмазных зерен и экранирующий эффект медной фольги создают благоприятные условия, обеспечивающие термодиффузионную металлизацию алмаза. Методами растровой электронной микроскопии, микрорентгеноспектрального, рентгенофазового анализа и рамановской спектроскопии установлено, что при заданных в эксперименте температурно-временных режимах и условиях спекания на поверхности алмаза формируется металлизированное покрытие, химически сцепленное с алмазом и состоящее из фаз карбида хрома, твердого раствора кобальта в хrome, что обеспечивает прочное алмазоудержание твердосплавной матрицы, пропитанной медью. При этом структура и микротвердость матрицы, за исключением областей, непосредственно примыкающих к переходной зоне алмаз–матрица, остаются такими же, как и матрица твердосплавной порошковой смеси, спеченной в отсутствие хрома. Проведены сравнительные испытания однотипных алмазных правящих карандашей, которые показали высокую эффективность гибридной технологии получения алмазосодержащих композитов инструментального назначения. Показано, что удельная производительность опытного образца карандаша, изготовленного по гибридной технологии, при правке шлифовального круга из зеленого карбида кремния составила 51,50 см³/мг, что превышает на 44,66 % аналогичный показатель однотипного контрольного карандаша, полученного традиционным методом.

Ключевые слова: природный алмаз, твердосплавная матрица, металлизация алмаза, металлокарбидное покрытие, спекание с пропиткой, межфазная граница, алмазоудержание, удельная производительность инструмента.

Шарин П.П. – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотрудник отдела физикохимии материалов и технологий ИФТПС СО РАН (677980, г. Якутск, ул. Октябрьская, 1). E-mail: psharin1960@mail.ru.

Акимова М.П. – аспирант отдела физикохимии материалов и технологий ИФТПС СО РАН.
E-mail: mar1ya_ak1mova@mail.ru.

Яковлева С.П. – докт. техн. наук, гл. науч. сотрудник отдела материаловедения ИФТПС СО РАН.
E-mail: spyakovleva@yandex.ru.

Попов В.И. – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотрудник учебной научно-технологической лаборатории «Графеновые нанотехнологии» Физико-технического института Северо-Восточного федерального университета им. М.К. Аммосова (677000, г. Якутск, ул. Белинского, 58). E-mail: volts@mail.ru.

Для цитирования: Шарин П.П., Акимова М.П., Яковлева С.П., Попов В.И. Структура переходной зоны алмаз–матрица и стойкость инструмента, полученного при металлизации алмаза хромом в процессе спекания WC–Co-брикета с пропиткой медью // Изв. вузов. Порошковая металлургия и функц. покрытия. 2018. No. 3. С. 64–75.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-64-75.

Sharin P.P., Akimova M.P., Yakovleva S.P., Popov V.I.

Structure of diamond-matrix interface and durability of diamond tool obtained by diamond metallization with chromium during WC–Co briquette sintering with copper impregnation

The paper studies the structure, elemental and phase composition of the diamond-matrix interface in a diamond tool for abrasive wheel dressing manufactured using a new hybrid technology that combines thermal diffusion metallization of diamond with chromium and sintering of a matrix based on WC–6%Co carbide powder mixture with copper impregnation in a single cycle of vacuum furnace operation. During matrix sintering, the compact arrangement of chromium powder particles around diamond grains and the

shielding effect of copper foil create favorable conditions that ensure the thermal diffusion metallization of diamond. Scanning electron microscopy, X-ray diffraction, and Raman spectroscopy show that temperature-time modes and sintering conditions specified in the experiment provide for a metal coating chemically bonded to diamond that is formed on the diamond surface and consists of chromium carbide phases and cobalt solid solution in chromium providing durable diamond retention in the copper-impregnated carbide matrix. In this case, matrix structure and microhardness except for areas directly adjacent to the diamond-matrix interface remain the same as for the matrix of a powder mixture sintered without chromium. Comparative tests of similar diamond dressing pens were carried out and showed the high effectiveness of the hybrid technology in obtaining diamond-containing composites intended for tool applications. It is shown that the specific productivity of a pen prototype made using the hybrid technology was 51,50 cm³/mg when dressing a grinding wheel of green silicon carbide that is 44,66 % higher than the similar indicator for the same-type check pen made by the traditional method.

Keywords: natural diamond, carbide matrix, diamond metallization, metal-carbide coating, sintering with impregnation, interphase boundary, diamond retention, specific productivity of the tool.

Sharin P.P. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Leading researcher, Department of materials and technology physics and chemistry, Institute of Physical and Technical Problems of the North Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (IPTPN SB RAS) (677980, Russia, Yakutsk, Oktyabrskaya str., 1). E-mail: psharin1960@mail.ru.

Akimova M.P. – Postgraduate student, Department of materials and technology physics and chemistry, IPTPN SB RAS. E-mail: mar1ya_ak1mova@mail.ru.

Yakovleva S.P. – Dr. Sci. (Tech.), Chief research scientist, Department of materials, IPTPN SB RAS. E-mail: spyakovleva@yandex.ru.

Popov V.I. – Cand. Sci. (Phys.-Math.), Senior research scientist, Scientific and technological laboratory «Graphene nanotechnologies», Physical and Technical Institute of North-Eastern Federal University (677000, Russia, Yakutsk, Belinskogo str., 58). E-mail: volts@mail.ru.

Citation: Sharin P.P., Akimova M.P., Yakovleva S.P., Popov V.I. Struktura perekhodnoi zony almaz–matritsa i stoikost' instrumenta, poluchennogo pri metallizatsii almaza khromom v protsesse spekaniya WC–Co–briketa s propitkoi med'yuu. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2018. No. 3. P. 64–75.
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2018-3-64-75.

Введение

В настоящее время сложно представить многие отрасли промышленности, такие, как геологоразведка, горнодобывающая, нефтегазовая, машиностроение и строительство, без широкого применения алмазных инструментов, которые стали важным фактором повышения производительности труда и сверхточной обработки поверхности деталей машин и механизмов, обеспечивающих надежность, безотказность и длительный срок их работы [1–4]. Однако запросы современной промышленности требуют совершенствования существующих или создания новых видов алмазных инструментов, сочетающих высокую работоспособность с низкими затратами на их изготовление и эксплуатацию. В связи с этим актуальными являются поиск новых составов матриц или адгезивно-активных добавок к ним и создание технологий их получения, обеспечивающих высокую стойкость и эффективность работы алмазных инструментов.

Наиболее востребованным металломатричным композитом при изготовлении буровых и правящих инструментов, работающих в условиях больших динамических и температурных нагрузок,

является матрица на основе твердосплавной порошковой смеси WC–Co–Cu [5–8]. Твердосплавные матрицы, получаемые спеканием с пропиткой медью, не требуют сложного технологического оборудования и отличаются повышенным уровнем физико-механических свойств — высокими твердостью и износостойкостью [5–7]. Однако недостаточно высокий уровень алмазодержания твердосплавных матриц приводит к преждевременному выпадению из них алмазов, что увеличивает их расход и в конечном счете снижает стойкость и эффективность алмазного инструмента.

Прочность закрепления алмазов в твердосплавных матрицах на основе порошковой смеси WC–Co–Cu определяется в основном механической адгезией, при которой происходит механическое зацепление затвердевшего расплава за неровности и шероховатости поверхности алмазного зерна [7, 9–11]. При этом роль кобальта, наиболее химически активного к алмазному компоненту матрицы, заключается в формировании на поверхности алмазных зерен развитой шероховатости в результате каталитической графитизации при их контактном взаимодействии [5, 7, 12]. Развитая шероховатость

контактной поверхности алмаза микро- и нанометровой размерности, заполненная расплавом инфильтрата при затвердевании, способствует механической адгезии алмазных зерен к матрице инструмента.

Для обеспечения химической адгезии матрицы к алмазным зернам в состав порошковой смеси матрицы вводят адгезионно-активные к углероду металлы — добавки Cr, Ti и др., которые при термически активируемом контактом взаимодействии с алмазом образуют на поверхности последнего прочно сцепленное металлокарбидное покрытие [5, 12—18]. Однако при их введении непосредственно в твердосплавную шихту появляется проблема их дозирования и распределения, контроля и регулирования при синтезе свойств матрицы в целом, в противном случае металлы-добавки могут ослабить функциональные свойства самой матрицы — ее твердость и износостойкость [19].

Наиболее простым технологическим решением повышения алмазоудержания в металломаатричных композитах является предварительная термодиффузионная металлизация алмазов карбидообразующими металлами [5, 19—21]. Однако предварительно металлизированные алмазы не получили широкого промышленного применения для изготовления инструментов, так как спекание алмазоносной матрицы требует высокотемпературного режима нагрева [5], что не только отрицательно влияет на качество алмазов, но и снижает алмазоудержание матрицы. При вторичном нагреве возобновление контактного взаимодействия алмаза с ранее сформированным металлокарбидным покрытием сопровождается интенсивной графитизацией поверхности алмаза, частичным распадом карбидной прослойки на межфазной границе алмаз—металлизированное покрытие [5, 14, 22].

В работе [23] предложена гибридная технология получения алмазоносной твердосплавной матрицы, совмещающая термодиффузионную металлизацию зерен алмаза переходным металлом — хромом — непосредственно при спекании с пропиткой медью. Для обеспечения металлизации на алмазах, перед их укладкой в твердосплавную шихту, с помощью пластификатора закрепляют порошок хрома так, чтобы вокруг каждого из них образовалась тонкая и плотная оболочка из частиц хрома.

Цель данной работы состояла в изучении микростроения переходной зоны алмаз—матрица и ее влияния на алмазоудержание и эксплуата-

ционные свойства инструмента, полученного по гибридной технологии, совмещающей в одном цикле работы вакуумной печи термодиффузионную металлизацию алмаза и спекание матрицы с пропиткой медью.

Объекты и методика исследований

Для получения покрытий на поверхности алмаза и их изучения вне матрицы инструмента три кристалла природного алмаза формы Maccles (шпинелевые двойники) массой соответственно 0,11, 0,15 и 0,16 карат были подвергнуты термодиффузионной металлизации. При этом каждый кристалл алмаза заворачивали в тонкую медную фольгу, в которую предварительно был засыпан мелкодисперсный порошок хрома марки ПХ99 в количестве, равном массе соответствующего алмаза. Использовалась особо чистая медная фольга (99,999 % Cu) толщиной 25 мкм фирмы «Alfa Aesar» (Великобритания). При этом порошок хрома старались распределить так, чтобы его частицы равномерно располагались по поверхности кристаллов алмаза. Алмазы, завернутые в медную фольгу с частицами порошка хрома, помещались в камеру вакуумной печи СНВЭ-1.3.1/16И4 (МЭВЗ, г. Москва). В этих опытах во избежание прилипания меди к металлизированной поверхности алмазов максимальную температуру нагрева в печи не доводили до температуры плавления меди. Она составляла ~ 1065 °C при остаточном давлении $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. За исключением этого температурно-временной режим нагрева соответствовал циклограмме работы вакуумной печи при спекании с пропиткой медью алмазоносной твердосплавной матрицы (рис. 1) [7, 24].

В качестве основного объекта исследований был выбран алмазный правящий карандаш с матрицей на основе твердосплавной порошковой смеси ВК6 состава WC+6мас.%Co. Для изучения структуры межфазной зоны алмаз—матрица в присутствии металлизированного покрытия на поверхности алмазных зерен и определения эксплуатационных свойств были изготовлены 3 опытных образца правящего карандаша, соответствующие по своим параметрам ГОСТ 607-80 (типоразмер 3908-0054 с алмазными зернами, расположенными по оси карандаша).

Схема изготовления опытных карандашей по гибридной технологии показана на рис. 2. Опытные образцы оснащались близкими по дефектно-

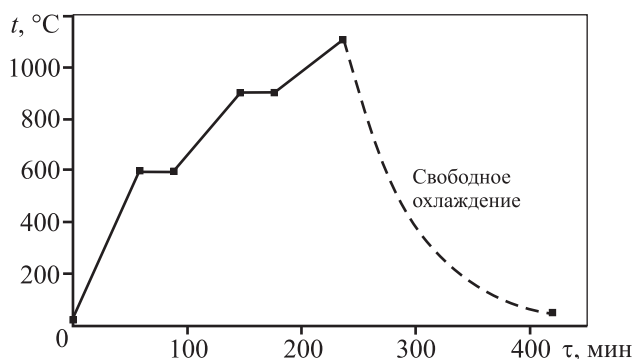


Рис. 1. Температурная циклограмма работы вакуумной печи

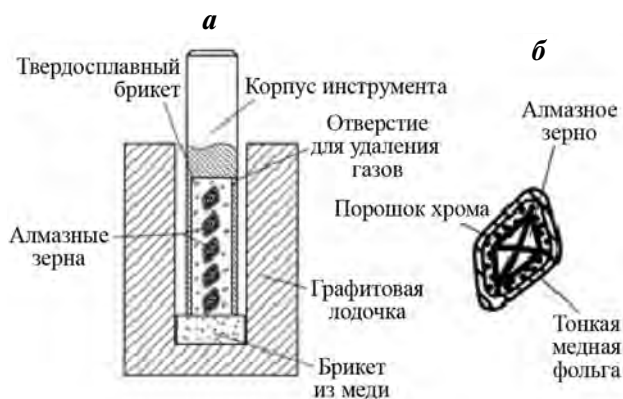


Рис. 2. Спекание правящего карандаша по гибридной схеме с самодозируемой пропиткой медью (а), алмазное зерно, завернутое в медную фольгу с частицами порошка хрома (б)

сти и форме зернами природного алмазного сырья группы XVI «а-1». Средняя масса алмазных зерен составляла $\sim 0,21$ карат. Перед укладкой в пластифицированную шихту из ВК6 каждое алмазное зерно также плотно заворачивалось в тонкую медную фольгу, в которую предварительно был засыпан порошок хрома марки ПХ99 в количестве, равном массе соответствующего алмазного зерна (рис. 2, б). Такой технический прием в процессе спекания, во-первых, экранирует непосредственный контакт алмаза с активным к углероду компонентом твердосплавной порошковой смеси (кобальтом), тем самым предотвращая его контактное взаимодействие с алмазом, приводящее к каталитической графитизации его поверхности, а во-вторых, до расплавления медной фольги и начала пропитки алмазоносного твердосплавного брикета медью создает благоприятные условия, обеспечивающие термодиффузионную металлизацию поверхности алмаза. В отличие от традиционной пропитки

медью в схеме с самодозируемой пропиткой медь располагают не сверху пропитываемого брикета, а под ним [7, 25]. При этом на уровне высоты пропитываемых брикетов из ВК6 в корпусах инструмента просверливаются отверстия для удаления газов, образующиеся при разложении пластификатора в процессе спекания [25].

Для сравнения работоспособности опытных правящих карандашей были изготовлены 3 контрольных однотипных образца без металлизации алмазов хромом. Они оснащались алмазными зернами с такими же характеристиками (масса, дефектность, форма), что и опытные образцы, и изготавливались по технологии спекания алмазоносной твердосплавной матрицы с пропиткой медью, обычно применяемой в серийном производстве карандашей.

В процессе испытаний определяли удельную производительность, т.е. отношение объема шлифовального абразивного круга, снятого тем или иным карандашом, к израсходованной в этом процессе массе алмазов карандаша. Использовались абразивные круги для шлифовки деталей марки ПП $150 \times 20 \times 32$ 63С40К-Л из зеленого карбида кремния на керамической связке, обладающие повышенной стойкостью к истиранию. Для экспериментов был собран специальный стенд, выполненный на базе точильно-шлифовального станка с полуавтоматической подачей карандаша на врезание. Испытания проводились при режимах правки, близких к рекомендуемым в ГОСТ 607-80 значениям: рабочая скорость круга составляла $\sim 35 \pm 5$ м/с, скорость поперечной подачи не более 0,05 мм/ход. Охлаждение инструмента и удаление шлама осуществлялось водой с расходом ~ 20 л/мин. Вода со шламом пропусклась через набор сит для сбора, взвешивания и изучения алмазов и их отколов, выпавших из матрицы инструмента. Размер ячеек мелкого сита составлял $0,3 \times 0,3$ мм².

Изучение структуры и химического состава переходной зоны алмаз—матрица на поверхности шлифов алмазоносной матрицы карандашей проводилось после износа не менее 30 % от исходной высоты алмазного зерна методами оптической, растровой электронной микроскопии (РЭМ), рентгеноспектрального микроанализа и спектроскопии комбинационного рассеяния с помощью приборов JSM-6480LV (JEOL, Япония) и TM3030 («Hitachi», Япония). Рентгенофазовый анализ выполнен на дифрактометре D8 Discover («Bruker»,

Германия) в немонахроматизированном $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) при ускоряющем напряжении 40 кВ и анодном токе 40 мА. Для обработки спектров применен пакет программного обеспечения DIFFRAC^{Plus}. При фазовом анализе использована стандартная библиотека ICDD PDF-2 release 2007.

Аллотропные модификации углерода (алмаз, графит) на поверхности шлифа и лунке (впадине), остающейся после выпадения алмазных зерен, идентифицировались по спектру комбинационного рассеяния, а их расположение или локализация на участках изучаемой поверхности определялись путем картирования изображений рамановских спектров. Для съемок последних использовался измерительный комплекс NT-MDT INTEGRA Spectra (Группа компаний NT-MDT «Spectrum Instruments», г. Зеленоград), 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. Измерения проводились с помощью дифракционной решетки с плотностью 600 штр./мм, что позволило получить спектры с разрешением $\sim 1 \text{ см}^{-1}$. Методика определения рамановских спектров и их картирования приведена в [24]. Измерения осуществлялись при комнатной температуре, картирование участков пространственного расположения углеродных структур на поверхности исследуемых образцов выполнялось с шагом 0,5 и 1,0 мкм.

Микротвердость матрицы образцов опытного и контрольного карандашей оценивалась на приборе ПМТ-3 (ЛОМО, г. Санкт-Петербург) при нагрузке на индентор 50 г. Полученные ее значения усредняли по 10 измерениям.

Результаты и их обсуждение

Как известно [14], при термодиффузионной металлизации в вакууме происходят испарение металла и осаждение его атомов на поверхности алмаза, которые, вступая с углеродом алмаза в химическое взаимодействие, образуют металлокарбидное покрытие, прочно сцепленное с алмазной поверхностью. На рис. 3 показаны кристаллы природного алмаза формы Maccles до и после их термодиффузионной металлизации. При этом, как

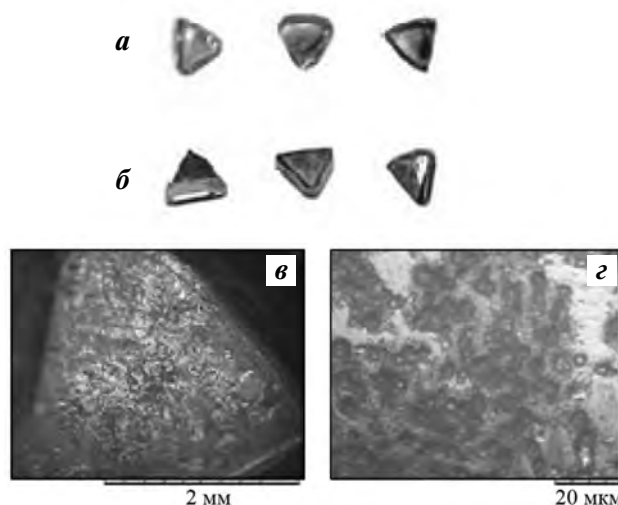


Рис. 3. Кристаллы природного алмаза формы Maccles — исходные (а) и после их термодиффузионной металлизации хромом (б–г)

описано выше, в процессе нагрева в вакууме алмазы были завернуты в тонкую фольгу, содержащую частицы порошка хрома. Максимальная температура нагрева в вакууме составляла $\sim 1050^\circ\text{C}$. На рис. 3, б видно, что поверхность алмазов после их металлизации приобрела металлический блеск.

При больших увеличениях (рис. 3, в, г) видно, что при заданном в эксперименте температурно-временном режиме и условиях нагрева металлокарбидное покрытие на поверхности алмаза является не сплошным, а носит очаговый характер, что может положительно повлиять на прочность сцепления покрытия с алмазом. При сплошном характере покрытия, как показано в [5, 24], тангенциальные напряжения, возникающие на межфазной границе из-за разницы в коэффициентах термического расширения алмаза и покрытия, могут привести к разупрочнению межфазного соединения, образованию микротрещин на поверхностном слое как алмаза, так и покрытия. Очаговый характер покрытия на поверхности алмаза будет способствовать релаксации температурных напряжений и воспрепятствует разупрочнению соединения алмаз—металлизированное покрытие.

На рис. 4 показано изображение поверхности кристалла алмаза до его металлизации хромом, полученное с помощью атомно-силового микроскопа. Здесь видны субмикро- и микроразмерные дефектные участки в виде углублений и неровностей, которые присутствуют на поверхности практически всех кристаллов природного алмаза. Как

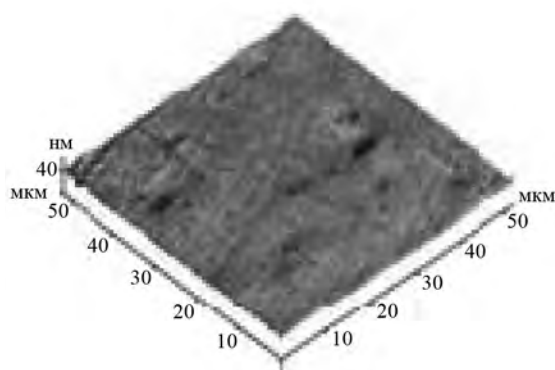


Рис. 4. Изображение участка поверхности одного из кристаллов алмаза до металлизации, полученное с помощью атомно-силового микроскопа

видно из рис. 3, *в, г*, осаждение и взаимодействие химически активного к углероду атомов хрома начинаются именно на таких структурных дефектах поверхности кристалла, имеющих повышенный химический потенциал, что облегчает реакцию карбидообразования и формирование покрытия на этих участках.

Матрица контрольного образца правящего инструмента имеет типичные для системы WC—Co—Cu фазовый состав и структуру [6, 7], состоящую из трех элементов разной размерности — фаз карбида вольфрама и кобальта, а также медного инфильтрата, плотно заполняющего пустоты матрицы (рис. 5, *а*). Алмазоудержание в этих матрицах, как было отмечено выше, определяется в основном механическим зацеплением при проникновении и затвердевании медного инфильтрата в микропорах, неровностях и других шероховатостях поверхности алмазного зерна, образующихся вследствие

ее деструкции в результате каталитической графитизации алмаза и его частичного растворения в кобальте [5, 7, 22].

На РЭМ-изображениях, полученных в режиме обратнорассеянных электронов (см. рис. 5), наиболее темные участки соответствуют алмазу, светлые замкнутые — зернам карбида вольфрама, промежуточные по контрасту — кобальту и меди, а в случае металлизированного алмаза — хрому (рис. 5, *б*). На рис. 5, *а* прослойка медного инфильтрата на переходной зоне алмаз—матрица выделена стрелками. Видно, что медный инфильтрат плотно сопряжен с неровной и шероховатой поверхностью алмаза, обеспечивая ее прочное механическое зацепление с матрицей инструмента. Можно также заключить, что структура матрицы опытного образца правящего карандаша, за исключением области, непосредственно примыкающей к переходной зоне алмаз—матрица, не отличается от таковой контрольного образца инструмента, а следовательно, их физико-механические свойства не должны сильно различаться.

Так, данные измерений микротвердости матриц обоих образцов карандашей подтверждают это предположение — среднее значение микротвердости матрицы образцов опытного и контрольного карандашей составили соответственно порядка 3430 и 3608 МПа. Таким образом, добавка порошка хрома, компактное расположение его частиц вокруг алмазных зерен и экранирующий эффект медной фольги при спекании не оказывают деструктивного воздействия на твердосплавную матрицу опытного карандаша: ее структура и механические свойства остаются такими же, как и у

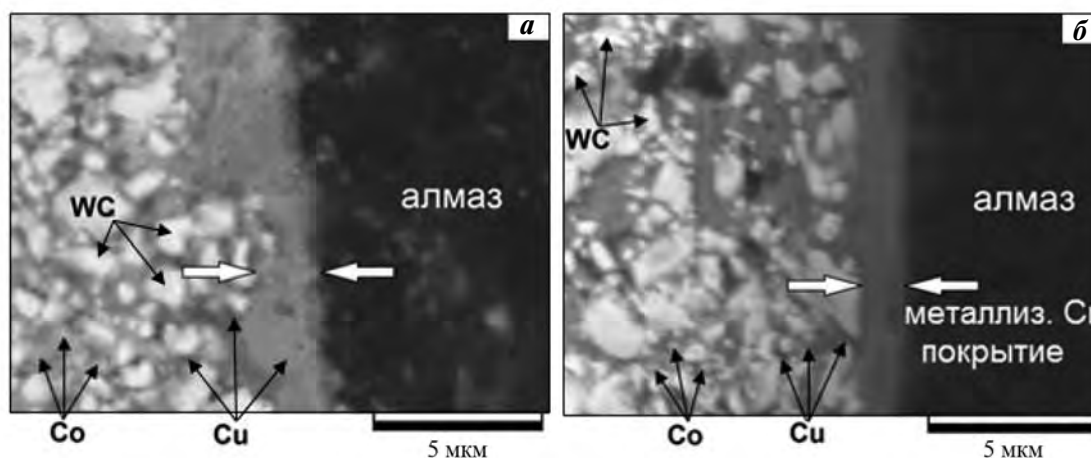


Рис. 5. РЭМ-изображения структуры матрицы вблизи переходной зоны алмаз—матрица контрольного (*а*) и опытного (*б*) образцов правящего карандаша

матрицы системы WC—Co—Cu, полученной в отсутствие хрома.

В переходной зоне алмаз—матрица опытного правящего инструмента (рис. 6, *б*) наблюдается плотно сцепленное с алмазом металлизированное покрытие толщиной 1,2—3,2 мкм, сформировавшееся при термодиффузионной металлизации хромом алмаза в процессе спекания матрицы с пропиткой медью. Из-за его малой толщины нам не удалось получить качественных рентгенограмм шлифа поверхности образцов для однозначной идентификации фазового состава покрытия (пики размыты и уширены). Однако по данным локального микрорентгеноспектрального анализа (МРСА) на участках замера (обл. 1 и 2 на рис. 6, *а*) металлизированного покрытия содержание хрома составляет соответственно 81,89 и 83,16 мас.%, что отвечает теоретическому (расчетному) значению карбида хрома Cr₃C₂. Кроме того, анализ результатов локального МРСА и карт распределения элементов на переходной зоне (см. рис. 6, *б—е*) показал присутствие в металлизированном слое незначительного количества кобальта и меди.

Таким образом, можно заключить, что металлизированное покрытие состоит из карбида хрома Cr₃C₂ и твердого раствора кобальта в хrome, что согласуется с результатами работ [26, 27], где идентификация фазового состава поверхности металлизированных хромом алмазов производилась рентгенофазовым анализом на специально подготовленных образцах, обеспечивающих получение качественных рентгенограмм (дифрактограмм) для адекватной интерпретации их состава.

Как известно, графитизация алмаза значительно влияет на прочность его сцепления с металлокарбидным покрытием [5, 7, 22]. При образовании графитосодержащей прослойки на межфазной границе алмаз—металлокарбидное покрытие алмазоудержание матрицы будет определяться прочностью такой прослойки и ее адгезией с матрицей инструмента. В связи с этим для обнаружения присутствия графитных образований было произведено картирование спектров комбинационного рассеяния на участках переходной зоны алмаз—матрица. На рис. 7 представлены ее изображение и трехмерные карты рамановских спектров, полу-

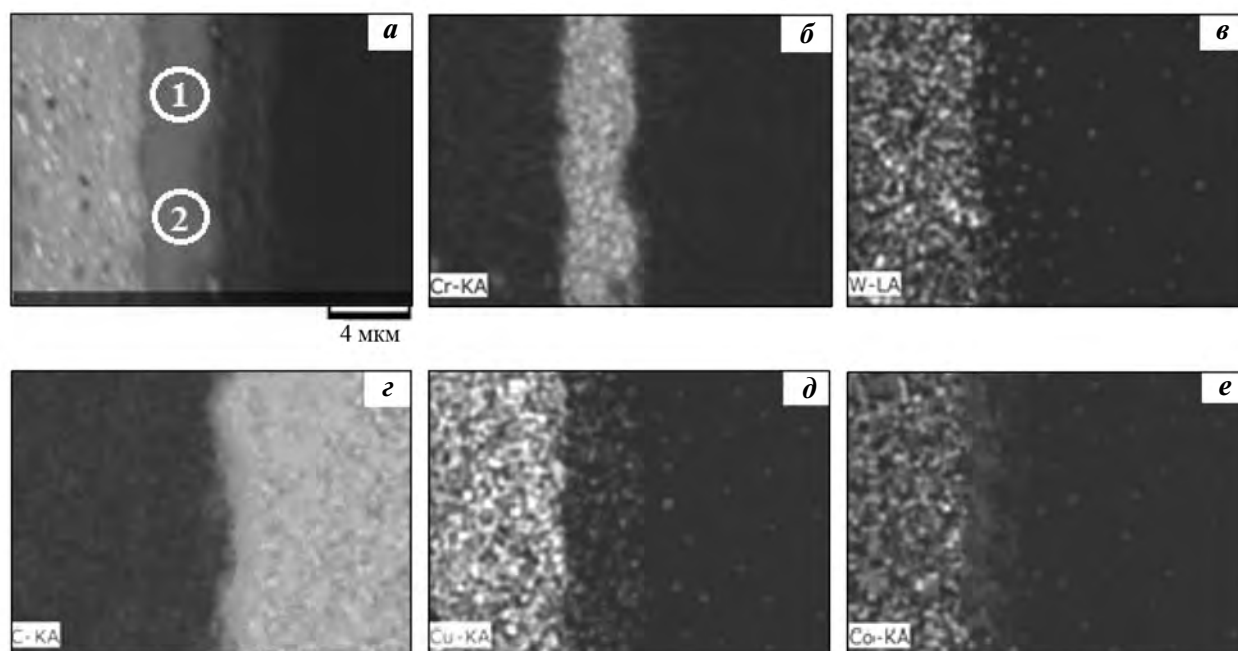


Рис. 6. Микроструктура переходной зоны алмаз—матрица опытного карандаша (*а*) и карты распределения в ней элементов: хрома (*б*), вольфрама (*в*), углерода (*г*), меди (*д*) и кобальта (*е*)

Область замера	Элементный состав, мас.%				
	Cr	C	Co	Cu	W
1	81,89	13,74	3,09	1,28	0,00
2	83,16	9,83	4,17	2,78	0,06

ченные при сканировании квадратного участка переходной зоны. На рис. 7, б виден интенсивный рамановский отклик на D -моду алмаза, который четко обрисовывает форму алмазного зерна на межфазной границе с металлокарбидным покрытием. На G - и G^1 -линиях графита уровень рамановского сигнала не превышает сигнал от шума (рис. 7, в), что указывает на отсутствие графита или содержащих его образований в переходной зоне алмаз—матрица.

Результаты испытаний контрольного и опытного образцов правящих карандашей на удельную производительность (q) представлены в таблице. Как известно, эта величина является наиболее

важным эксплуатационным показателем, определяющим стойкость и работоспособность инструмента. В связи с этим ГОСТ 607-80 устанавливает гарантированное значение удельной производительности алмазных правящих карандашей.

Как следует из таблицы, удельная производительность опытного карандаша при правке шлифовального круга из зеленого карбида кремния составила $51,50 \text{ см}^3/\text{мг}$, что превышает аналогичный показатель контрольного карандаша на $15,9 \text{ см}^3/\text{мг}$, или на $44,66 \%$. Такой ощутимый результат обеспечивается прежде всего за счет повышенной способности матриц опытных образцов удерживать металлизированные алмазные зерна.

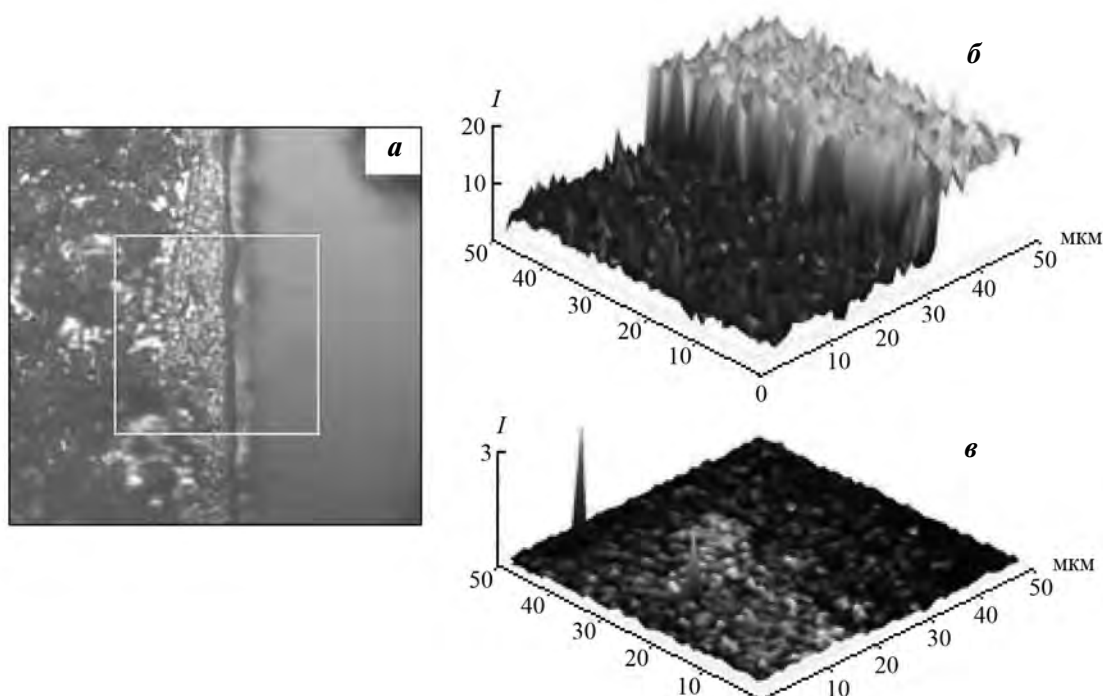


Рис. 7. Изображение переходной зоны алмаз—матрица (а) и трехмерные карты рамановских спектров на линии D -моды алмаза (б) с центром на частоте 1332 см^{-1} и на двух полосах графита G и G^1 (в) с центрами при 1580 и 2700 см^{-1} соответственно

Результаты испытаний на удельную производительность контрольного и опытного образцов алмазных правящих карандашей при правке шлифовальных кругов 63С40К-Л

Образец карандаша	Алмазное сырье			Вид шлифовки	q карандаша (5 зерен), см ³ /мг	q 1 зерна, см ³ /мг
	Группа, подгруппа, тип	Масса алмазов* в 1 обр., карат	Средняя масса 1 зерна, карат			
Контрольный С _{алмаз} —ВК6—Cu	XVI, «а-1», тип 1	1,0 (5 зерен)	0,21	Круглое наружное	35,60	7,12
Опытный С _{алмаз} —Cr—ВК6—Cu					51,50	10,30
* Алмазы расположены по оси карандаша.						

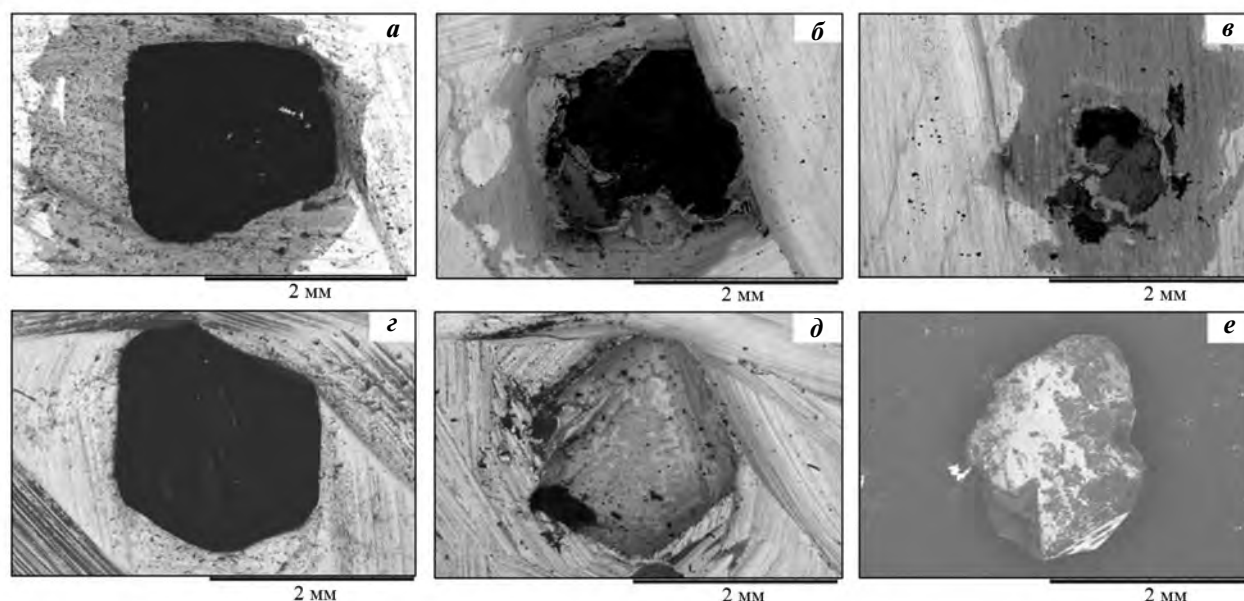


Рис. 8. Изображения рабочих поверхностей алмазосной матрицы опытного (*а–в*) и контрольного (*г, д*) образцов карандашей, а также выпавшего алмазного зерна (*е*), полученные в процессе правки шлифовальных кругов

Подтверждением этого являются РЭМ-изображения на рис. 8, на которых зафиксированы изменения поверхности алмазосной матрицы опытного и контрольного карандашей на разных уровнях их износа при правке шлифовального круга в процессе испытаний. Как видно, матрица опытного образца при износе на уровне 1/2 и не менее 2/3 от исходной высоты алмазного зерна продолжает его удерживать (см. рис. 8, *а, б*), в то время как матрица контрольного карандаша при износе на уровне, превышающем половину от исходной высоты алмазного зерна (*г*), не обеспечивает удержание алмазного зерна (*е*), и оно выпадает из матрицы, оставляя в ней характерную лунку (*д*). Масса алмазного зерна, преждевременно выпавшего из лунки матрицы контрольного образца карандаша, составила ~8,26 мг, что соответствует ~19,66 % от первоначального ее значения.

Следует заметить, что в процессе испытаний обнаружено различие в характере выпадения зерен алмазов из матриц опытного и контрольного образцов инструмента. В отличие от контрольных карандашей, в которых, как правило, происходит вырывание целых зерен алмаза из матрицы—связки (см. рис. 8, *е*), в опытных образцах выпадение алмазов происходит путем откалывания отдельных частиц от алмазного зерна, которое продолжает удерживаться в матрице инструмента (см. рис. 8, *б, в*). Суммарная масса таких алмазных осколков,

выпавших с матрицы при работе опытного образца карандаша (см. рис. 8, *в*), составила ~4,55 мг и соответствует ~10,83 % от исходной массы заложенного в матрице алмазного зерна.

Такой характер выпадения алмазного зерна в виде отдельных отколов при работе инструмента, находящегося в сложнапряженном состоянии с преобладающими тангенциальными усилиями, стремящимися вырвать его из матрицы, свидетельствует о прочном сцеплении металлизированного алмаза с матрицей опытного карандаша.

При низкой прочности межфазного контакта, имеющей место в алмазосной матрице контрольного образца, алмазное зерно при износе на уровне 1/2 от своей исходной высоты преждевременно выпадает под воздействием нагрузок, возникающих при резании. А в матрице опытного правящего карандаша алмазное зерно, будучи вскрыто и изношено более чем на 2/3 от своей исходной высоты, несмотря на воспринимаемую им нагрузку при резании, благодаря его прочному удержанию в матрице продолжает работать, обеспечивая высокую удельную производительность инструмента.

Таким образом, результаты испытаний показали высокую работоспособность правящего инструмента, изготовленного по гибридной технологии, совмещающей в течение одного цикла работы вакуумной печи металлизацию алмаза и спекание композита $C_{алмаз}-Cr-BK6-Cu$.

Заключение

Изучены особенности структуры, элементного и фазового составов переходной зоны алмаз—матрица алмазного правящего карандаша, изготовленного по гибридной технологии, совмещающей в одном цикле работы вакуумной печи термодиффузионную металлизацию алмаза хромом и спекание матрицы на основе твердосплавной порошковой смеси ВК6 с пропиткой медью.

В процессе спекания матрицы компактное размещение частиц порошка хрома вокруг алмазных зерен и экранирующий эффект медной фольги создают благоприятные условия, обеспечивающие термодиффузионную металлизацию алмаза. При заданных в эксперименте температурно-временных режимах и условиях спекания на поверхности алмазных зерен формируется металлизированное покрытие, химически сцепленное с алмазом и состоящее из фаз карбида хрома и твердого раствора кобальта в хроме, что обеспечивает прочное алмазоудержание твердосплавной матрицы, пропитанной медью. При этом структура и микротвердость матрицы, за исключением областей, непосредственно примыкающих к переходной зоне алмаз—матрица, остаются такими же, как и у матрицы твердосплавной порошковой смеси, спеченной без хрома.

По результатам проведенных сравнительных испытаний можно сделать вывод об эффективности применения гибридной технологии получения алмазосодержащих композитов инструментального назначения. Удельная производительность опытного карандаша, изготовленного этим методом, при правке шлифовального круга из зеленого карбида кремния составила 51,50 см³/мг, что на 44,66 % превышает аналогичный показатель однотипного контрольного карандаша, полученного без металлизации алмазов методом спекания с пропиткой медью.

Литература

1. Ther O., Colin C., Gerbaud L., Dourfaye A. Effect of gradation by reactive imbibition on commercial WC—Co drilling tools used in oil and gas industries // Proc. 18-th Int. Plansee Seminar (Eds. G. Kneringer, P. Rodhammer, H. Wildner) Reutte, Austria: Plansee Holding AG P/M Hard Mater. HM 10/1—HM10/14. 2013.
2. Tönshoff H.K., Hillmann-Apmann H., Asche J. Diamond tools in stone and civil engineering industry: cutting principles, wear and applications // Diam. Relat. Mater. 2002. No. 11. P. 736—741.
3. Heinz W.F. Diamonds, diamond bits, reaming shells, core barrels. Diamond Drilling Handbook. SADA. S. Africa: Sigma Press, 1985.
4. Коновалов В.А., Ткач В.Н., Шатохин В.В. Разрушение металлической связи при высокоскоростном циклическом нагружении алмазного зерна // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент — техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины. 2009. No. 12. С. 504—508.
5. Яхутлов М.М., Карамурзов Б.С., Беров З.Ж., Батыров У.Д., Нартыжев Р.М. Направленное формирование межфазной границы алмаз—матрица с использованием нанопокровов // Изв. Кабард.-Балкар. гос. ун-та. 2011. Т. 1. No. 4. С. 23—25.
6. Исонкин А.М., Богданов Р.К. Влияние металлизации алмазов на показатели работоспособности буровых коронок // Наукові праці ДонНТУ. Сер. Гірничо-геологічна. 2011. No. 14(181). С. 158—163.
7. 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 // Перспект. матер. 2015. No. 6. С. 66—77.
8. Новиков Н.В., Бондаренко Н.А., Жуковский А.Н., Мечник В.А., Олейник Г.С. Влияние диффузии и химических реакций на структуру и свойства буровых вставок. 2. Результаты аттестации структурного состояния сверхтвердых материалов состава алмаз—твердый сплав ВК6 // Физическая мезомеханика. 2006. Т. 9. No. 2. С. 107—116.
9. Qiu W.Q., Liu Z.W., He L.X., Zeng D.C., Mai Y.-W. Improved interfacial adhesion between diamond film and copper substrate using a Cu (Cr)-diamond composite interlayer // Mater. Lett. 2012. Vol. 81. P. 155—157.
10. Artini C., Muolo M.L., Passerone A. Diamond—metal interfaces in cutting tools: a review // J. Mater. Sci. 2012. Vol. 47. No. 7. P. 3252—3264.
11. Hsieh Y.-Z., Chen J.-F., Lin S.-T. Pressureless sintering of metal-bonded diamond particle composite // J. Mater. Sci. 2000. Vol. 35. P. 5383—5387.
12. Molinari A., Marchetti F., Cialanella S., Scardi P., Tiziani A. Study of the diamond-matrix interface in hot-pressed cobalt-based tools // Mater. Sci. Eng. 1990. Vol. A130. P. 257—262.
13. Сидоренко Д.А., Левашов Е.А., Логинов П.А., Швындина Н.В., Скрылева Е.А., Ускова И.Е. О механизме самопроизвольного плакирования алмаза карбидом вольфра-

- ма в процессе спекания инструмента с наномодифицированной металлической связкой Cu—Fe—Co—Ni // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 5. С. 53—63.
14. Локтюшин В.А., Гуревич Л.М. Получение нанотолщинных металлических покрытий на сверхтвердых материалах методом термодиффузионной металлизации // Изв. Волжск. гос. техн. ун-та. 2009. Т. 11. No. 3. С. 50—54.
 15. Tillmann W., Kronholz C., Ferreira M., Knote A., Theisen W., Schütte P., Schmidt J. Diamond-metal-matrix interaction in diamond tools, fabricated by conventional and current induced short-time sintering processes // Int. J. Powder Metall. 2011. Vol. 47. No. 4. P. 29—36.
 16. Tillmann W., Ferreira M., Steffen A., Rüster K., Möller J., Bieder S., Paulus M., Tolan M. Carbon reactivity of binder metals in diamond-metal composites — characterization by scanning electron microscopy and X-ray diffraction // Diam. Relat. Mater. 2013. Vol. 38. P. 118—123.
 17. Uemura M. An analysis of the catalysis of Fe, Ni or Co on the wear of diamonds // Tribol. Inter. 2004. Vol. 37. P. 887—892.
 18. Li W.-S., Zhang J., Dong H.-F., Chu K., Wang S.-C., Liu Y., Li Y.-M. Thermodynamic and kinetic study on interfacial reaction and diamond graphitization of Cu—Fe-based diamond composite // Chin. Phys. B. 2013. Vol. 22. No. 1. P. 018102.
 19. Margaritis D.-P. Interfacial bonding in metal-matrix composites reinforced with metal-coated diamonds: PhD Thesis. University of Nottingham, 2003.
 20. 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. Int. Conf. on Stone and Concrete Machining (ICSCM). 2015. Vol. 3. P. 21—30.
 21. Romansky A. Factors affecting diamond retention in powder metallurgy diamond tools // Arch. Metal. Mater. 2010. Vol. 55. No. 4. P. 1073—1081.
 22. Bushmer C.P., Crayton P.H. Carbon self-diffusion in tungsten carbide // J. Mater. Sci. 1971. Vol. 6. P. 981—988.
 23. Шарин П.П., Никитин Г.М., Лебедев М.П., Атласов В.П., Попов В.И. Способ получения композиционной алмазосодержащей матрицы с повышенным алмазоудержанием на основе твердосплавных порошковых смесей: Пат. 2607393 (РФ). 2017.
 24. Шарин П.П., Яковлева С.П., Гоголев В.Е., Попов В.И. Строение и прочность переходной зоны при твердофазном высокотемпературном взаимодействии алмаза с карбидообразующими металлами — хромом и кобальтом // Перспект. материалы. 2015. No. 7. С. 47—60.
 25. Шарин П.П., Лебедев М.П., Гоголев В.Е., Ноговицын Р.Г., Атласов В.П., Слободчиков П.А. Способ изготовления алмазного инструмента: Пат. 2478455 (РФ). 2012.
 26. Цыпин Н.В., Симкин Э.С., Костенецкая Г.Д. Металлографическое исследование взаимодействия алмазов с металлами при высоких температурах // Адгезия и пайка материалов. 1979. No. 4. С. 78—80.
 27. Стасюк Л.Ф., Кушатлова И.П., Ускокович Д.П., Крстанович И., Радич С.М., Рустич М.М. Реакционное спекание в системе алмаз — карбид титана — хром под высоким давлением // Гласник хемијског друштва Београд. Bulletin de la societe chimique Beograd. 1984. T. 49. No. 9. С. 563—569.

References

1. Ther O., Colin C., Gerbaud L., Dourfaye A. Effect of gradation by reactive imbibition on commercial WC—Co drilling tools used in oil and gas industries. In: *Proc. 18-th Int. Plansee Seminar* (Eds.: G. Kneringer, P. Rodhammer, H. Wildner). Reutte, Austria: Plansee Holding AG, P/M Hard Mater. HM 10/1—HM10/14. 2013.
2. Tönshoff H.K., Hillmann-Apmann H., Asche J. Diamond tools in stone and civil engineering industry: cutting principles, wear and applications. *Diam. Relat. Mater.* 2002. No. 11. P. 736—741.
3. Heinz W.F. Diamonds, diamond bits, reaming shells, core barrels. *Diamond Drilling Handbook*. SADA. S. Africa: Sigma Press, 1985.
4. Konovalov V. A., Tkach V. N., Shatokhin V.V. Razrushenie metallicheskoj svyazki pri vysokoskorostnom tsiklicheskom nagruzhenii almaznogo zerna [Destruction of a metal bonding during high-speed cyclic loading of diamond grain]. In: *Porodorazrushayushchii i metalloobrabatyvayushchii instrument — tekhnika i tekhnologiya ego izgotovleniya i primeneniya: Sbornik nauchnykh trudov ISM NAN Ukrainy*. 2009. No. 12. P. 504—508.
5. Yakhutlov M.M., Karamurзов B.S., Berov Z.Zh., Batyrov U.D., Nartyzhev R.M. Napravlennoe formirovanie mezhfaznoi granitsy almaz-matritsa s ispol'zovaniem nanopokrytii [Directional formation of the interface boundary of a diamond-matrix using nanocoatings]. *Izv. Kabardino-Balkarskogo gos. universiteta*. 2011. Vol. 1. No. 4. P. 23—25.
6. Isonkin A.M., Bogdanov R.K. Vliyanie metallizatsii almazov na pokazateli rabotosposobnosti burovyykh koronok [Effect of diamond metallization on the performance of drilling bits]. *Naukovi praci DonNTU. Ser. Girnichno-geologichna*. 2011. No. 14(181). P. 158—163.
7. Sharin P.P., Yakovleva S.P., Gogolev V.E., Vasil'eva M.I. Strukturnaya organizatsiya vysokoiznosostoikikh almazosoderzhashchikh kompozitov na osnove tverdosplav-

- nykh poroshkov, poluchennykh metodom spekaniya s propitkoi med'yu [Structural organization of highly wear-resistant diamond-containing composites based on carbide powders obtained by sintering with copper impregnation]. *Perspektivnye materialy*. 2015. No. 6. P. 66—77.
8. Novikov N.V., Bondarenko N.A., Zhukovskii A.N., Mechnik V.A., Oleinik G.S. Vliyanie diffuzii i khimicheskikh reaktsii na strukturu i svoystva burovyykh vstavok. 2. Rezul'taty attestatsii strukturnogo sostoyaniya sverkhтвердых материалов состава алмаз-твердый сплав VK6 [Influence of diffusion and chemical reactions on the structure and properties of drilling inserts. 2. Attestation results of the structural state of superhard materials of the diamond-carbide VK6 composition]. *Fizicheskaya mekhanika*. 2006. Vol. 9. No. 2. P. 107—116.
 9. Qiu W.Q., Liu Z.W., He L.X., Zeng D.C., Mai Y.-W. Improved interfacial adhesion between diamond film and copper substrate using a Cu (Cr)-diamond composite interlayer. *Mater. Lett.* 2012. Vol. 81. P. 155—157.
 10. Artini C., Muolo M.L., Passerone A. Diamond—metal interfaces in cutting tools: a review. *J. Mater. Sci.* 2012. Vol. 47. No. 7. P. 3252—3264.
 11. Hsieh Y.-Z., Chen J.-F., Lin S.-T. Pressureless sintering of metal-bonded diamond particle composite. *J. Mater. Sci.* 2000. Vol. 35. P. 5383—5387.
 12. Molinari A., Marchetti F., Cialanella S., Scardi P., Tiziani A. Study of the diamond-matrix interface in hot-pressed cobalt-based tools. *Mater. Sci. Eng.* 1990. Vol. A130. P. 257—262.
 13. Sidorenko D.A., Levashov E.A., Loginov P.A., Shvyndina N.V., Skryleva E.A., Uskova I.E. O mekhanizme samoproizvol'nogo plakirovaniya almaza karbidom vol'frama v protsesse spekaniya instrumenta s nanomodifitsirovannoi metallicheskoi svyazkoi Su—Fe—Co—Ni [Mechanism of spontaneous diamond plating with tungsten carbide during the sintering of a tool with nanomodified Cu—Fe—Co—Ni metal bond]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. Vol. 5. P. 53—63.
 14. Loktyushin V.A., Gurevich L.M. Poluchenie nanotolshchinykh metallicheskih pokrytii na sverkhтвердых materialakh metodom termodiffuzionnoi metallizatsii [Obtaining nano-thick metal coatings on superhard materials by thermal diffusion metallization]. *Izv. Volzhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta*. 2009. Vol. 11. No. 3. P. 50—54.
 15. Tillmann W., Kronholz C., Ferreira M., Knote A., Theisen W., Schütte P., Schmidt J. Diamond-metal-matrix interaction in diamond tools, fabricated by conventional and current induced short-time sintering processes. *International J. Powder Metal.* 2011. Vol. 47. No. 4. P. 29—36.
 16. Tillmann W., Ferreira M., Steffen A., Rüster K., Möller J., Bieder S., Paulus M., Tolan M. Carbon reactivity of binder metals in diamond-metal composites — characterization by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. *Diam. Relat. Mater.* 2013. Vol. 38. P. 118—123.
 17. Uemura M. An analysis of the catalysis of Fe, Ni or Co on the wear of diamonds. *Tribol. Inter.* 2004. Vol. 37. P. 887—892.
 18. Li W.-S., Zhang J., Dong H.-F., Chu K., Wang S.-C., Liu Y., Li Y.-M. Thermodynamic and kinetic study on interfacial reaction and diamond graphitization of Cu—Fe-based diamond composite. *Chin. Phys. B*. 2013. Vol. 22. No. 1. P. 018102.
 19. Margaritis D.-P. Interfacial bonding in metal-matrix composites reinforced with metal-coated diamonds: PhD thesis. University of Nottingham, 2003.
 20. 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. In: *Proc. Inter. Conf. on Stone and Concrete Machining (ICSCM)*. 2015. Vol. 3. P. 21—30.
 21. Romansky A. Factors affecting diamond retention in powder metallurgy diamond tools. *Arch. Metal. Mater.* 2010. Vol. 55. No. 4. P. 1073—1081.
 22. Bushmer C.P., Crayton P.H. Carbon self-diffusion in tungsten carbide. *J. Mater. Sci.* 1971. Vol. 6. P. 981—988.
 23. Sharin P.P., Nikitin G.M., Lebedev M.P., Atlasov V.P., Popov V.I. Sposob polucheniya kompozitsionnoi almasoderzhashchei matritsy s povyshennym almazouderzhaniiem na osnove tverdosplavnykh poroshkovykh smesei [A method of obtaining a composite diamond-containing matrix with increased diamond retention based on carbide powder mixtures]: Pat. 2607393 (RF). 2017.
 24. Sharin P.P., Yakovleva S.P., Gogolev V.E., Popov V.I. Stroe-nie i prochnost' perekhodnoi zony pri tverdofaznom vysokotemperaturnom vzaimodeistvii almaza s karbidoobrazuyushchimi metallami — khromom i kobalt'om [Structure and strength of transition area from natural diamond to chromium and cobalt carbide-forming metals under high-temperature interaction]. *Perspektivnye materialy*. 2015. No. 7. P. 47—60.
 25. Sharin P.P., Lebedev M.P., Gogolev V.E., Nogovicyn R.G., Atlasov V.P., Slobodchikov P.A. Sposob izgotovleniya almaznogo instrumenta [A method of diamond tool fabrication]: Pat. 2478455 (RF). 2012.
 26. Tsypin N.V., Simkin E.S., Kostenetskaya G.D. Metallograficheskoe issledovanie vzaimodeistviya almazov s metallami pri vysokikh temperaturakh [Metallographic study of diamonds interaction with metals at high temperatures]. *Adgeziya i paika materialov*. 1979. No. 4. P. 78—80.
 27. Stasyuk L.F., Kushatlova I.P., Uskokovich D.P., Krstovich I., Radich S.M., Ristich M.M. Reaktsionnoe spekanie v sisteme almaz — karbid titana — khrom pod vysokim davleniem [Reactive sintering in the diamond — titanium carbide — chromium system under high]. *Glasnik hemijskog drustva Beograd. Bulletin de la societe chimique Beograd*. 1984. Vol. 49. No. 9. P. 563—569.