

УДК 621.745 : 536.421.1 : 621.762.5

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-47-59

## Состав и структура переходной зоны «алмаз – низкоуглеродистая сталь», полученной в процессе их контактного нагрева в вакууме при температуре эвтектики Fe–C

© 2021 г. П.П. Шарин, М.П. Акимова, С.Н. Махарова, С.П. Яковлева, В.И. Попов

Институт физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН  
при Федеральном исследовательском центре «Якутский научный центр СО РАН», г. Якутск, Россия

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

Статья поступила в редакцию 14.04.20 г., доработана 13.08.20 г., подписана в печать 17.08.20 г.

**Аннотация:** Исследованы структура, элементный и фазовый составы продуктов, образующихся при контактном взаимодействии алмаза с низкоуглеродистой сталью в вакууме при температуре плавления эвтектики Fe–C. В качестве контактных пар были использованы цилиндрические таблетки, изготовленные из низкоуглеродистой стали с содержанием углерода не более 0,1 мас.%, и кристаллы природного алмаза в форме пирамиды (или усеченной пирамиды). Кристаллы алмаза были установлены плоским основанием на горизонтальную поверхность стальных таблеток. При этом на вершину кристаллов алмаза прикладывалась нагрузка. Спекание контактных образцов осуществлялось в вакуумной печи при максимальной температуре нагрева ~1165 °С. После выдержки при этой температуре в течение 5 мин печь выключалась, температура в ее камере снижалась в режиме свободного охлаждения. Спеченные образцы «алмаз – стальная таблетка» изучены методами оптической и растровой электронной микроскопии, рентгеноструктурного фазового анализа и рамановской спектроскопии. Установлено, что при заданном в эксперименте температурно-временном режиме нагрева в зоне контакта «алмаз – стальная таблетка» образуется расплав эвтектики Fe–C, тонкий слой которого при застывании приваривает кристалл алмаза к стальной таблетке. Прочность их сцепления такова, что приваренные образцы без разъединения выдерживают интенсивные циклические нагрузки в процессе шлифовки и полировки при изготовлении продольных шлифов образцов, необходимых для металлографических исследований. Показано, что эвтектический сплав Fe–C представляет собой серый чугуны с феррито-перлитной металлической основой и графитовыми включениями с пластинчатым строением. Микротвердость застывшей эвтектики Fe–C составила ~1714 МПа. Исходная стальная таблетка с ферритоперлитной структурой при спекании в контакте с алмазом проходит цементацию. Наиболее интенсивную цементацию претерпевает нерасплавившийся верхний слой таблетки толщиной ~110 мкм, примыкавший при спекании к расплаву эвтектики Fe–C. Микротвердость этого слоя ~4945 МПа. По мере углубления в стальную таблетку наблюдается постепенный переход ее строения от перлитно-цементитной, перлитной и далее к ферритоперлитной микроструктуре исходной стали. При этом микротвердость изменяется от ~4945 до 1570 МПа.

**Ключевые слова:** алмаз, железоуглеродистые сплавы, эвтектика, расплав, микроструктура, чугун, феррит, перлит, цементит.

**Шарин П.П.** – канд. физ.-мат. наук, вед. науч. сотр. Института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН (677000, г. Якутск, ул. Октябрьская, 1) при Федеральном исследовательском центре (ФИЦ) «Якутский научный центр СО РАН» (677000, г. Якутск, ул. Петровского, 2). E-mail: psharin1960@mail.ru.

**Акимова М.П.** – аспирант Института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН, млад. науч. сотр. ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН». E-mail: mar1ya\_ak1mova@mail.ru.

**Махарова С.Н.** – канд. техн. наук, вед. науч. сотр. Института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН при ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН». E-mail: snmachar@yandex.ru.

**Яковлева С.П.** – докт. техн. наук, гл. науч. сотр. Института физико-технических проблем Севера им. В.П. Ларионова СО РАН при ФИЦ «Якутский научный центр СО РАН». E-mail: spyakovleva@yandex.ru.

**Попов В.И.** – канд. физ.-мат. наук, ст. науч. сотр. учеб.-науч.-технол. 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., Махарова С.Н., Яковлева С.П., Попов В.И. Состав и структура переходной зоны «алмаз – низкоуглеродистая сталь», полученной в процессе их контактного нагрева в вакууме при температуре эвтектики Fe–C. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2021. Т. 15. No. 1. С. 47–59. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-47-59.

## Composition and structure of the diamond/low carbon steel transition zone obtained by contact heating in vacuum at Fe–C eutectic temperature

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

V.P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (SB RAS) at Federal Research Centre «The Yakut Scientific Centre SB RAS», Yakutsk, Russia

North-Eastern Federal University n.a. M.K. Ammosov, Yakutsk, Russia

Received 14.04.2020, revised 13.08.2020, accepted for publication 17.08.2020

**Abstract:** The study covers the structure, elemental and phase composition of products formed in the contact interaction between diamond and low-carbon steel in vacuum at the Fe–C eutectic melting temperature. Cylindrical tablets made of low carbon steel with a maximum carbon content of 0.1 wt.% and natural diamond crystals in the form of a pyramid (or truncated pyramid) were used as contact pairs. The flat bases of diamond crystals were mounted on the horizontal surface of steel tablets with the load applied to the top of diamond crystals. Contact samples were sintered in a vacuum furnace at a maximum heating temperature of ~1165 °C. After holding at this temperature for 5 minutes, the furnace was turned off and the temperature in its chamber decreased in free cooling mode. Sintered diamond/steel tablet samples were studied by optical and scanning electron microscopy, X-ray diffraction analysis and Raman spectroscopy. It was found that the Fe–C eutectic melt forms in the diamond/steel tablet contact zone, a thin layer of which, when solidified, welds a diamond crystal to the steel tablet under the temperature-time heating mode specified in the experiment. Their bonding strength is such that welded samples without separation can withstand intense cyclic loads during grinding and polishing when making longitudinal sections of samples necessary for metallographic studies. It was shown that the Fe–C eutectic alloy is a gray cast iron with a ferrite-perlite metal base and lamellar graphite inclusions. The microhardness of the solidified Fe–C eutectic was ~1714 MPa. The initial steel tablet with a ferrite-perlite structure was subjected to cementation during sintering in contact with diamond. The most intensive cementation occurred in the ~110 µm thick unmelted upper layer of the steel tablet, which adjoined the Fe–C eutectic during sintering. The microhardness of this layer was ~4945 MPa. As it deepens into the steel tablet there is a gradual transition of the perlite-cementite structure to a perlite one and further to the initial ferrite-perlite microstructure inwards the steel tablet. At the same time, the microhardness changes from ~4945 to 1570 MPa.

**Keywords:** diamond, iron carbon alloys, eutectic, melt, microstructure, cast iron, ferrite, perlite, cementite.

**Sharin P.P.** – Cand. Sci. (Phys.-Math.), leading researcher of V.P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North (677000, Russia, Yakutsk, Oktyabrskaya str., 1) of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (SB RAS) at Federal Research Centre «The Yakut Scientific Centre SB RAS» (677000, Russia, Yakutsk, Petrovskii str., 2). E-mail: psharin1960@mail.ru.

**Akimova M.P.** – postgraduate student of V.P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North of SB RAS, junior researcher of Federal Research Centre «The Yakut Scientific Centre SB RAS». E-mail: mar1ya\_ak1mova@mail.ru.

**Makharova S.N.** – Cand. Sci. (Eng.), leading researcher of V.P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North of SB RAS at Federal Research Centre «The Yakut Scientific Centre SB RAS». E-mail: snmachar@yandex.ru.

**Yakovleva S.P.** – Dr. Sci. (Eng.), chief research scientist of V.P. Larionov Institute of Physical and Technical Problems of the North of SB RAS at Federal Research Centre «The Yakut Scientific Centre SB RAS». E-mail: spyakovleva@yandex.ru.

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

**For citation:** Sharin P.P., Akimova M.P., Makharova S.N., Yakovleva S.P., Popov V.I. Composition and structure of the diamond/low carbon steel transition zone obtained by contact heating in vacuum at Fe–C eutectic temperature. *Izvestiya Vuzov. Poroshkovaya Metallurgiya i Funktsional'nye Pokrytiya (Powder Metallurgy and Functional Coatings)*. 2021. Vol. 15. No. 1. P. 47–59 (In Russ.). DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2021-1-47-59.

## Введение

Одним из видов контактного взаимодействия алмаза с металлами 8-й группы Периодической системы элементов, привлекательным с точки зрения обеспечения при спекании прочного сцепления алмаза с матрицей инструмента, является явление эвтектического плавления на межфазной зоне алмаз–металл [1, 2]. Впервые факт образования жидкой фазы при контактировании алмаза с

металлами триады железа, в которую помимо железа входят кобальт и никель, экспериментально продемонстрирован в работе [1]. Авторами [1, 2] показано, что температура начала образования жидкой фазы на границе алмаз–металл находится в соответствии с температурами плавления соответствующих эвтектик металл–углерод (Me–C). Как известно, температуры плавления эвтектических

сплавов Co—C и Ni—C значительно превышают пороговое значение температуры, при котором даже природные алмазы, обладающие более высокой термостойкостью по сравнению с синтетическими алмазами, теряют свою прочность. Наиболее низкой температурой плавления эвтектики Me—C из группы металлов триады железа обладает железо [1–4]. Температура начала плавления эвтектики Fe—C составляет всего 1153 °C, что ниже термостойкости даже некоторых марок синтетических алмазов. В связи с этим, а также с учетом проблемы прочного закрепления монокристаллов алмаза в металлических оправках на основе железа представляют интерес рассмотрение и изучение явления контактного взаимодействия алмаза с низкоуглеродистой сталью при нагреве в вакууме до температуры плавления эвтектики Fe—C.

В научной периодике имеется не так много работ, посвященных изучению контактного эвтектического плавления в системах Fe—алмаз [1–5]. Так, в работе [3] исследована кинетика контактного плавления в системах железо—алмаз и железо—графит вблизи температуры эвтектики Fe—C, определены зависимости скорости контактного плавления от температуры и структуры углеродного материала. Работа [4] посвящена возможности использования расплава эвтектики Fe—C для нанесения износостойкого слоя на стальные изделия электроконтактным способом. Анализ литературных данных свидетельствует, что процессы контактного эвтектического плавления в системе железо—алмаз изучены недостаточно [2, 6, 7]. Некоторые вопросы и аспекты формирования микроструктуры в зоне межфазной границы «алмаз — эвтектика Fe—C», необходимые для разработки технологических процессов, например закрепления алмаза с металлами и сплавами при производстве монокристалльных алмазных инструментов, остаются открытыми и требуют уточнений и дополнений. Развитие современных методов микроструктурных исследований — таких, как растровая электронная микроскопия, микрорентгеноспектральный и рентгеноструктурный фазовый анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния, обладающие высокой чувствительностью и пространственным разрешением, позволяют изучать процессы, протекающие на контактной границе «закристаллизовавшийся металлический расплав — алмаз».

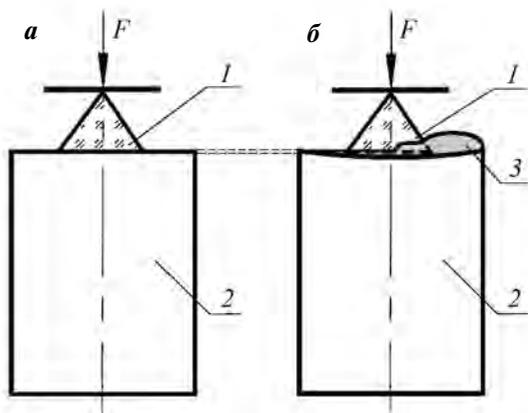
Цель данной работы — исследование микроструктуры, элементного и фазового составов про-

дуктов, образующихся при контактном взаимодействии алмаза с низкоуглеродистой сталью в вакууме при температуре плавления эвтектики железо—углерод (Fe—C). Практической задачей работы является экспериментальное моделирование и изучение технологии закрепления кристалла алмаза со стальной оправкой инструмента, обеспечивающей их прочное сцепление за счет двух взаимодополняющих адгезионных механизмов — термически активируемого физико-химического адгезионного взаимодействия алмаза с расплавом эвтектики Fe—C и механического обжатия (защемления) кристалла алмаза при затвердевании расплава эвтектики Fe—C.

## Объекты и методы исследования

Для изучения контактного взаимодействия алмаза с железом при нагреве в вакууме были использованы цилиндрические таблетки диаметром 8 мм и высотой 9 мм, изготовленные из низкоуглеродистой стали в количестве 7 шт. В качестве контактных пар к стальным таблеткам применяли кристаллы алмаза в форме пирамиды (или усеченной пирамиды), отобранные из отходов гранильного производства (производственные отходы — распилы алмазов, не пригодные к огранке в бриллианты из-за наличия в них различных дефектов).

На вершину кристаллов алмаза, установленных своими плоскими основаниями на ровные горизонтальные поверхности стальных таблеток, прикладывалась нагрузка. Ее значение для каждой пары «алмаз — стальная таблетка» выбиралось таким образом, чтобы давление, оказываемое кристаллами алмаза, имеющими разные размеры и, соответственно, разные площади основания, составляло ~117 кПа. Образцы в таком положении помещались в вакуумную печь (СНВЭ-1.3.1/16И4, МЭВЗ, Россия) и подвергались спеканию. На рис. 1 схематически показано взаимное расположение кристалла алмаза и стальной таблетки до и после спекания. Вакуумная печь при комнатной температуре обеспечивала остаточное давление  $\sim 4,8 \cdot 10^{-5}$  мм рт. ст. При максимальной температуре нагрева остаточное давление в камере печи составляло  $\sim 5,4 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. На начальном этапе нагрев контактных пар «алмаз — металлическая таблетка» осуществлялся до 600 °C со скоростью 10 °C/мин с последующей выдержкой при этой температуре до 30 мин. Затем температуру повышали с такой же скоростью до 900 °C, при достижении



**Рис. 1.** Схема расположения кристалла алмаза и металлической таблетки в вакуумной печи до (а) и после (б) спекания

1 – кристалл алмаза, 2 – металлическая таблетка, 3 – затвердевшая капля эвтектического сплава Fe–C

**Fig. 1.** Layout diagram of diamond crystal and metal tablet in vacuum furnace before (a) and after (b) sintering

1 – diamond crystal, 2 – metal tablet, 3 – solidified drop of Fe–C eutectic alloy

которой проводилась выдержка в течение 30 мин. Нагрев до максимальной температуры, равной  $\sim 1165$  °C, выполняли со скоростью 5 °C/мин. После выдержки в течение 5 минут при 1165 °C печь выключали, и температура камеры снижалась в режиме свободного охлаждения.

Изучение структуры металлической таблетки, эвтектического сплава Fe–C, формирующегося в зоне контакта алмаз–металл в заданных условиях, и межфазной зоны алмаз–металл проводилось с помощью оптической и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборах «Neophot-32» (Carl Zeiss, Германия) и ТМ3030 (Hitachi, Япония).

Химический состав исходных металлических таблеток был определен с помощью оптико-эмиссионного спектрометра «Foundry-Master UVR» (WAS AG, Германия). Рентгеноструктурный фазовый анализ стальных таблеток до и после взаимодействия с алмазом был проведен на дифрактометре «D8 Discover» (Bruker, Германия) на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении ( $\lambda = 1,541$  Å). Съемка дифракционных спектров осуществлялась в интервале углов  $2\theta = 10\div 90^\circ$  с шагом 0,02°. Обработку рентгенограмм выполняли в программе «Crystallographica Search-Match» (CSM) с использованием базы данных «Crystallography Open Database» (COD). Идентификация алмаза и графитоподобных образований проводилась методом спектроскопии

комбинационного рассеяния (КР) с помощью рамановского спектрометра «Solar III», входящего в состав измерительного комплекса ИНТЕГРА СПЕКТРА (ЗАО NT-MDT, Россия). Спектрометр оснащен микроскопом с объективом 100 $\times$  с числовой апертурой NA = 0,7, TV-камерой и охлаждаемым (–70 °C) CCD-детектором. Для возбуждения спектров комбинационного рассеяния использовался He–Ne-лазер с длиной волны излучения 632,8 нм и мощностью 3 мВт. При регистрации спектров применялась дифракционная решетка с плотностью 600 штр/мм, которая позволяет получить спектры с разрешением  $\sim 1$  см $^{-1}$ . Спектры комбинационного рассеяния образцов регистрировали в режиме накопления сигнала в диапазоне 900–3500 см $^{-1}$  при комнатной температуре.

Измерения микротвердости образцов металлических таблеток до и после высокотемпературного контактного взаимодействия с алмазом проводились по методу Виккерса на приборе ПМТ-3 (ОАО «ЛОМО», Россия) при нагрузке 0,49 Н (50 г). Значения микротвердости усреднялись как минимум по 10 значениям.

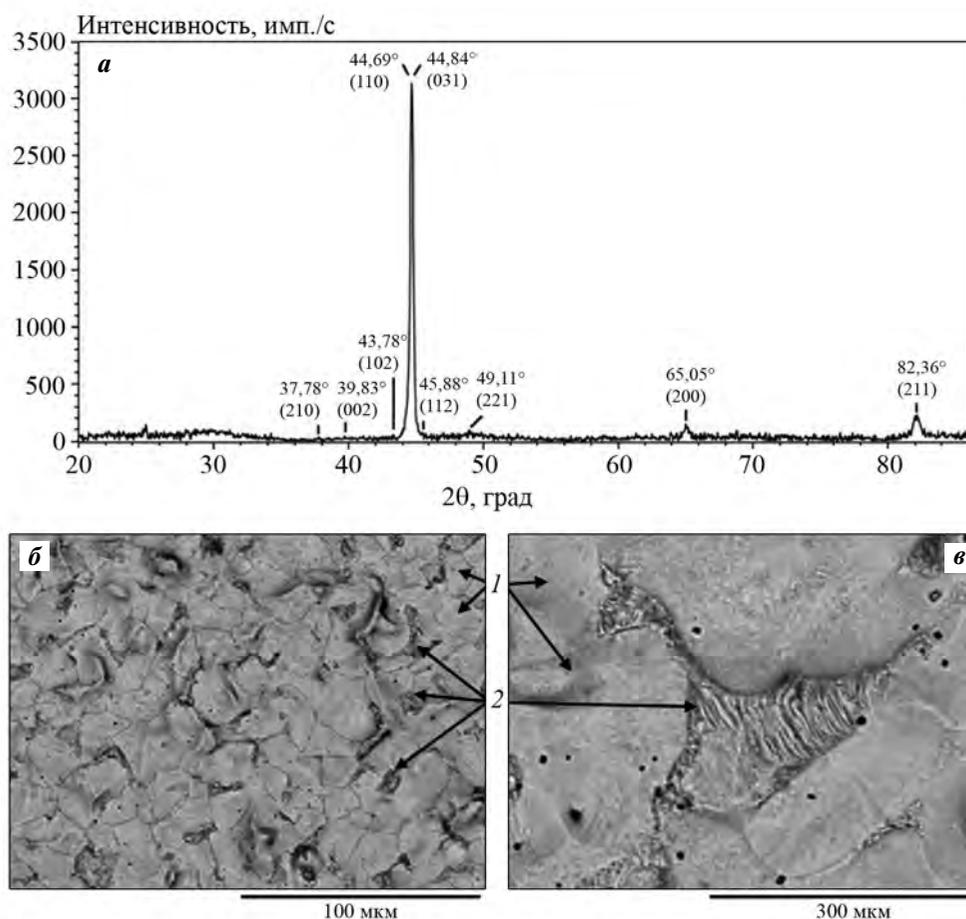
## Результаты и их обсуждение

**Состав и структура исходной металлической таблетки.** По результатам химического анализа исходной стальной таблетки, использованной в экспериментах, ее элементный состав был следующим, мас. %:

C .....	0,09	Ni .....	0,02
Si .....	0,25	P .....	–
Mn .....	0,40	S .....	–
Cr .....	0,02	Cu .....	0,03
		Fe .....	Ост.

По химическому составу таблетка соответствует стали марки Ст1сп (ГОСТ 380-2005) с содержанием углерода 0,09 мас.%, обычно применяемой при изготовлении гвоздей, проволоки, заклепок и т.п.

На рис. 2 приведены рентгеновская дифрактограмма (а) и РЭМ-изображения структуры (б, в) исходной металлической таблетки (до термически активируемого контактного взаимодействия с алмазом). На дифрактограмме присутствуют 3 интенсивных пика при углах  $2\theta = 44,69$ ,  $65,05$  и  $82,36$  град, отраженных от плоскостей (110), (200) и (211) кристаллической решетки  $\alpha$ -железа ( $\alpha$ -Fe).



**Рис. 2.** Дифракционный спектр (*a*) и структура исходной металлической таблетки (РЭМ) при разных увеличениях (*б, в*)

*1* – зерна феррита, *2* – зерна перлита

**Fig. 2.** Diffraction spectrum (*a*) and structure of initial metal tablet (SEM) at different magnifications (*б, в*)

*1* – ferrite grains, *2* – perlite grains

Слабые пики (их 6) на уровне шумов в интервале углов  $2\theta \sim 37,78 \div 49,11$  град указывают на наличие незначительного количества карбидной фазы — цементита ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ), являющегося структурной составляющей фазы перлита. Рефлекс при  $2\theta \sim 24,94^\circ$  не удалось идентифицировать.

На рис. 2, *б, в* видно, что исходные металлические таблетки имеют типичную структуру, характерную для низкоуглеродистых сталей, состоящую из зерен феррита и перлита. Зерна феррита обладают квазиравноосной формой со средним размером  $\sim 15$  мкм. Объемная доля перлита не превышает 15 %, в основном он расположен по границам зерен феррита и имеет пластинчатую структуру. Среднее расстояние между пластинами  $0,8\text{--}1,0$  мкм. Значение микротвердости исходной стальной таблетки, усредненное по 20 точкам, составляет  $1570 \pm 40$  МПа.

#### Внешний вид контактных образцов после спекания.

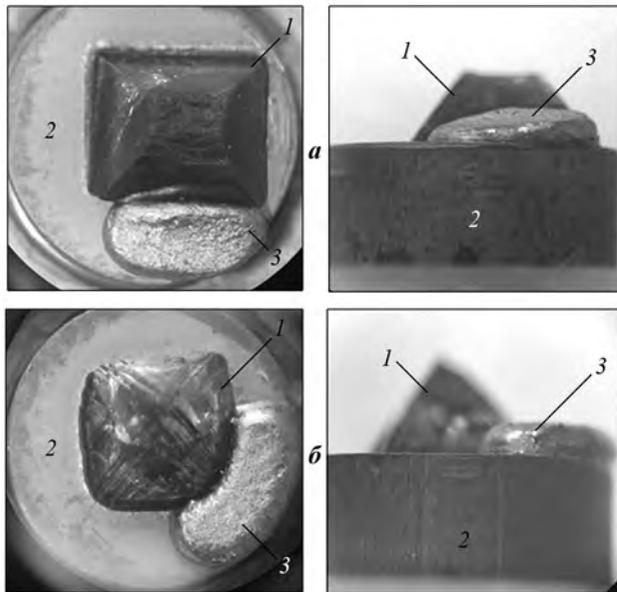
На рис. 3 приведены фотографии внешнего вида двух образцов контактной пары «алмаз — стальная таблетка», снятые с двух ракурсов — сверху и сбоку. Внешний вид образцов указывает на то, что в процессе нагрева на границе «алмаз — стальная таблетка» образовалась жидкая фаза эвтектического сплава железа с углеродом. Видно, как под действием нагрузки, приложенной на вершину кристалла алмаза, большая часть эвтектического расплава выдавлена из-под основания кристалла, что привело к его незначительному смещению вниз. При охлаждении часть эвтектического расплава, оставшаяся под кристаллом алмаза в виде тонкого слоя, приварила основание алмаза к стальной таблетке. Выдавленная из-под алмаза часть расплава, застывая в виде расплющенного слоя, также приварилась к поверхности таблетки.

Хотя все использованные в эксперименте кристаллы алмаза имели интенсивные оттенки коричневого и желтого цветов, после спекания в контакте с образцами стальной таблетки все образцы алмазов значительно потемнели, что сви-

детельствует о графитизации их поверхности. Это подтверждается результатами спектроскопии КР поверхности образцов алмаза. Спектроскопия КР является одним из методов, используемым для идентификации и аттестации аллотропных модификаций углерода (алмаз, графит, графен и нанотрубки), сочетающим чрезвычайно высокую чувствительность и пространственное разрешение [8–12].

На рис. 4 приведены оптическое изображение поверхности одного из образцов алмаза и двумерная карта рамановского спектра, полученная при сканировании поверхности алмаза на квадратном участке, выделенном на оптическом изображении. Также представлены рамановские спектры в точках, обозначенных цифрами на карте.

На рамановских спектрах, помимо узкого интенсивного *D*-пика алмаза с центром на частоте  $\sim 1332 \text{ см}^{-1}$ , проявляются все 3 пика, по которым идентифицируется присутствие углерода в  $sp^2$ -состоянии [8–11]. Прежде всего, это пик *G*-моды, который всегда обнаруживается в интервале частот  $1570\text{--}1595 \text{ см}^{-1}$  в спектре КР любых образцов, содержащих графитовую фазу, независимо от ее дефектного и структурного состояния [8, 9]. Второй пик (*G'*-мода графита), расположенный вблизи  $\sim 2700 \text{ см}^{-1}$ , соответствует спектру КР второго порядка, который также появляется наряду с *G*-модой в рамановском спектре любого вещества, содержащего графитоподобный углерод. И наконец, *D*-пик графита с центром вблизи частоты  $\sim 1350 \text{ см}^{-1}$  рядом с линией алмаза. Этот пик низкоупорядоченного графита в рамановских спектрах

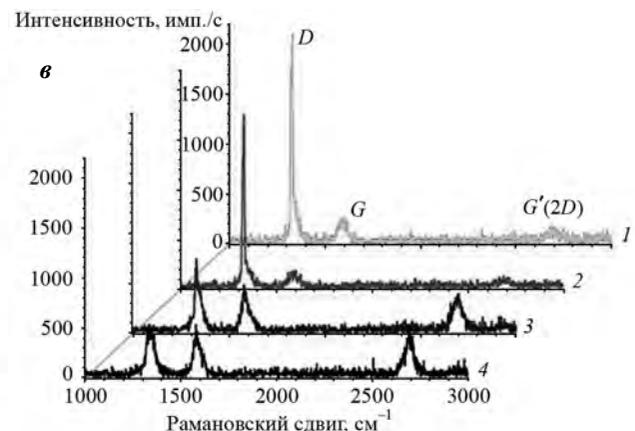
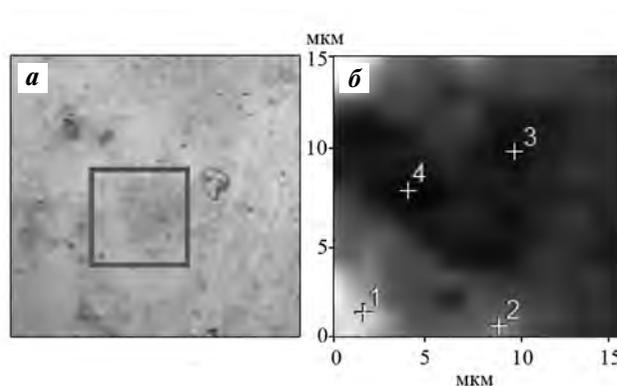


**Рис. 3.** Внешний вид двух образцов (*а, б*) «алмаз – стальная таблетка» после их спекания в вакуумной печи (вид сверху и сбоку)

1 – кристалл алмаза, 2 – стальная таблетка  
3 – застывший расплав эвтектики Fe–C

**Fig. 3.** Appearance of two diamond/steel tablet samples (*a, b*) after their sintering in vacuum furnace (top and side views)

1 – diamond crystal, 2 – steel tablet  
3 – solidified Fe–C eutectic melt



**Рис. 4.** Оптическое изображение поверхности алмаза (*а*), двумерная карта спектра КР (*б*) и виды рамановских спектров (*в*) в точках, обозначенных на карте цифрами

**Fig. 4.** Optical image of diamond surface (*a*), two-dimensional Raman spectral image (*b*) and Raman spectrum types (*в*) at points designated by digits in the image

выглядит как относительно широкое основание, из которого выступает узкая интенсивная  $D$ -линия алмаза. Карта спектров КР позволяет по контрасту изображения выделить участки поверхности алмаза, подвергнутые наиболее интенсивной графитизации. Как видно на рамановской карте, светлые участки поверхности алмаза, где высота  $G$ - и  $G'$ -пиков графита (спектры 1, 2) существенно меньше высоты линии алмаза, при нагреве подвергались менее интенсивной графитизации, чем темные участки, в которых высота  $D$ -линии алмаза (спектры 3, 4) сравнялась с амплитудой пиков графита. Как известно, графитизация начинается на структурных дефектах поверхности алмаза, имеющих повышенный химический потенциал [9, 13]. Как правило, такие дефектные участки поверхности кристаллов алмаза подвергаются наиболее интенсивной графитизации [13].

Для оценки прочности контакта кристалла алмаза со стальной таблеткой были проведены механические испытания на сдвиг по методике, описанной в работе [14]. Однако при испытаниях определить непосредственно прочность межфазного контакта «алмаз — стальная таблетка» не удалось, поскольку во всех образцах разрушения происходили не по межфазному контакту, а по кристаллам алмаза. Следует отметить, что в процессе приготовления продольных шлифов 4-х образцов (при их шлифовании и полировании) кристаллы алмаза, приваренные к стальным таблеткам, подвергались интенсивным циклическим нагрузкам. При этом не было зафиксировано ни одного случая разъединения кристалла алмаза от стальной таблетки, что указывает на прочное сцепление алмазов со стальной таблеткой через тонкий слой застывшей эвтектики Fe—C.

#### Состав и структура эвтектического сплава Fe—C.

На двух образцах алмаз—таблетка, подвергнутых спеканию, застывшие слои эвтектики вырезались и по их поперечным сечениям, перпендикулярным к осям стальных таблеток, изготавливались шлифы. Шлифы застывшей эвтектики Fe—C травились 4 %-ным раствором азотной кислоты в этиловом спирте и подвергались металлографическому исследованию для выявления составляющих ее структуры.

Анализ результатов металлографических исследований позволяет заключить, что эвтектический сплав Fe—C состоит из ферритоперлитной металлической основы и графитовых включений. На рис. 5 приведены изображения микрострукту-

ры и всех структурных составляющих застывшего слоя эвтектики Fe—C. На рис. 5, а видно, что феррит расположен в виде сетки, окаймляющей перлитную составляющую металлической основы. Графитные включения имеют пластинчатое строение (рис. 5, в, д).

Микрорентгеноспектральный анализ поверхности шлифа образцов (табл. 1) показал присутствие железа (рис. 5, б, з) и углерода (рис. 5, г, е), из которых сформированы составляющие ферритоперлитной металлической основы эвтектического сплава.

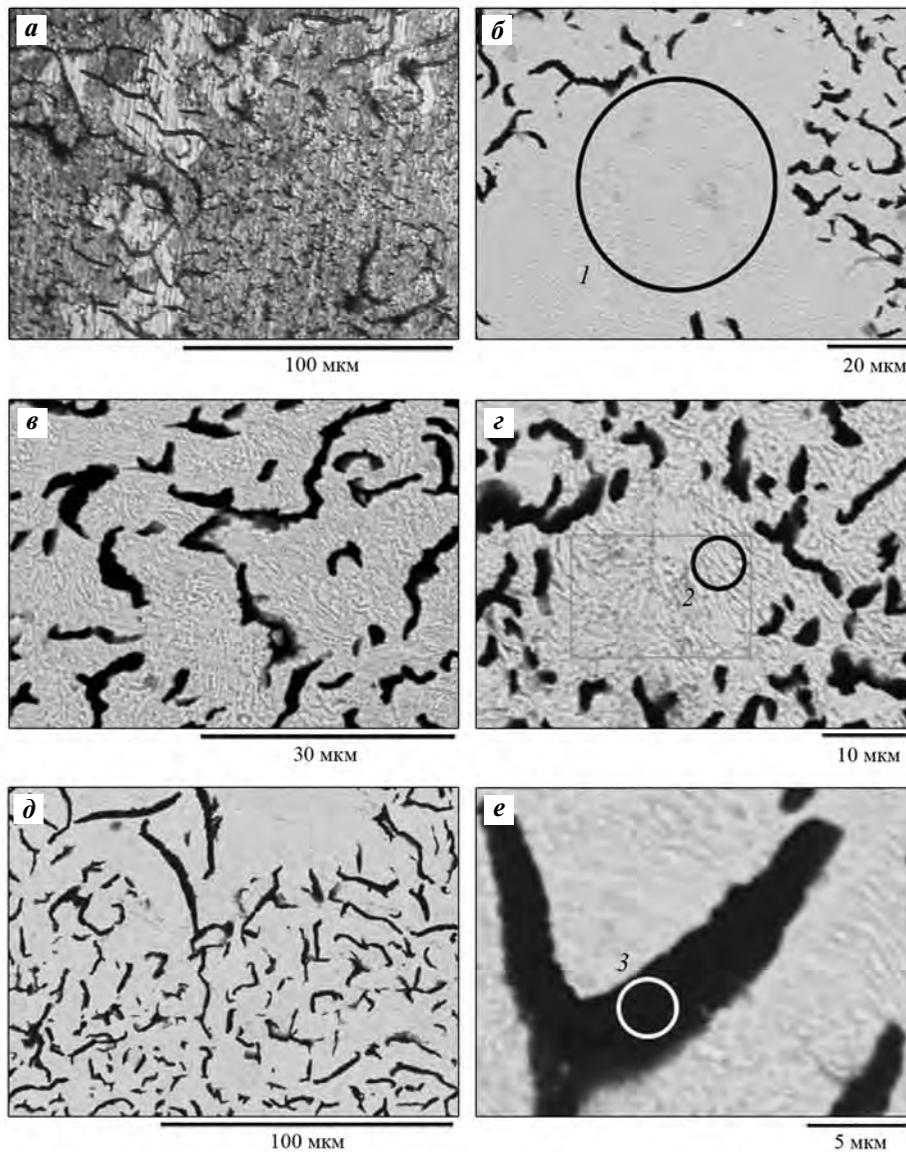
Таким образом, результаты металлографических исследований позволяют заключить, что при заданном температурно-временном режиме нагрев—охлаждение и условиях эксперимента застывший слой эвтектики Fe—C представляет собой серый чугун [15—21]. Этот вывод в целом согласуется с результатами работ [2—5], однако в этих работах при застывании образцов эвтектики Fe—C наблюдались образования структур белого чугуна, а не серого чугуна, как в наших образцах. Видимо, это различие связано с условиями охлаждения образцов, поскольку, как известно [15, 21], формирование структур серого чугуна непосредственно из жидкой фазы происходит при медленном охлаждении, тогда как у белого чугуна — при более быстром охлаждении. Измерения микротвердости отдельных структурных составляющих застывшей эвтектики Fe—C показали следующее: значения микротвердости перлитной основы лежат в пределах 1897—2546 МПа, а феррита — в интервале 1052—1399 МПа. Эти данные также подтверждают, что застывший эвтектический сплав Fe—C представляет собой серый чугун.

Результаты определения структуры полученных образцов в соответствии с требованиями межгосударственного ГОСТ 3443-87 «Отливки

Таблица 1. Результаты микрорентгеноспектрального анализа структурных составляющих эвтектического сплава Fe—C (см. рис. 5, б, г, е)

Table 1. Electron microprobe analysis results for Fe—C eutectic alloy structural components (see Fig. 5, б, г, е)

Участки замера	Содержание элементов, мас. %	
	Fe	C
1	100	—
2	88	12
3	3	97



**Рис. 5.** Микроструктура (а) и структурные составляющие (б–е) эвтектического сплава Fe–C. Кружками выделены участки, где произведены замеры содержания химических элементов.

**Fig. 5.** Microstructure (a) and structural components (b–e) of Fe–C eutectic alloy. Circles indicate areas where contents of chemical elements were measured.

из чугуна с различной формой графита. Методы определения структуры» можно изложить следующим образом: структура серого чугуна с неравномерно распределенным по полю пластинчатым графитом завихренной формы длиной 2–50 мкм; металлическая основа — перлит пластинчатый в количестве от 80 до 90 % с межпластинчатым расстоянием 1,0 мкм: ПГф2 — ПГр2 — ПГд — Пт1 — П85 — Пд1,0.

**Структура переходной зоны «алмаз — низкоуглеродистая сталь».** На рис. 6 представлены фо-

тография продольного шлифа спеченной контактной пары «алмаз — стальная таблетка» (а) и изображения микроструктуры различных зон стальной таблетки (б–д), подвергнутой при спекании науглероживанию. По характеру микроструктуры продольный шлиф спека алмаз—таблетка условно разделен на слои, которые на рис. 6, а выделены горизонтальными пунктирными линиями. В табл. 2 приведены условные названия этих слоев, средние значения их толщины и микротвердости.

Таблица 2. Средние значения толщины и микротвердости слоев на продольном шлифе спеченного образца «алмаз – стальная таблетка», отличающихся по микроструктуре

Table 2. Average thickness and microhardness values of layers on sintered diamond/steel tablet sample longitudinal section different in microstructure

Слой	Толщина, мкм	Микротвердость, МПа
Контактный «алмаз – эвтектика Fe–C»	250	1706
Приконтактный перлитно-цементитный	110	4945
Перлитный	350	3543
Промежуточный ферритно-перлитный	–	1943–1570

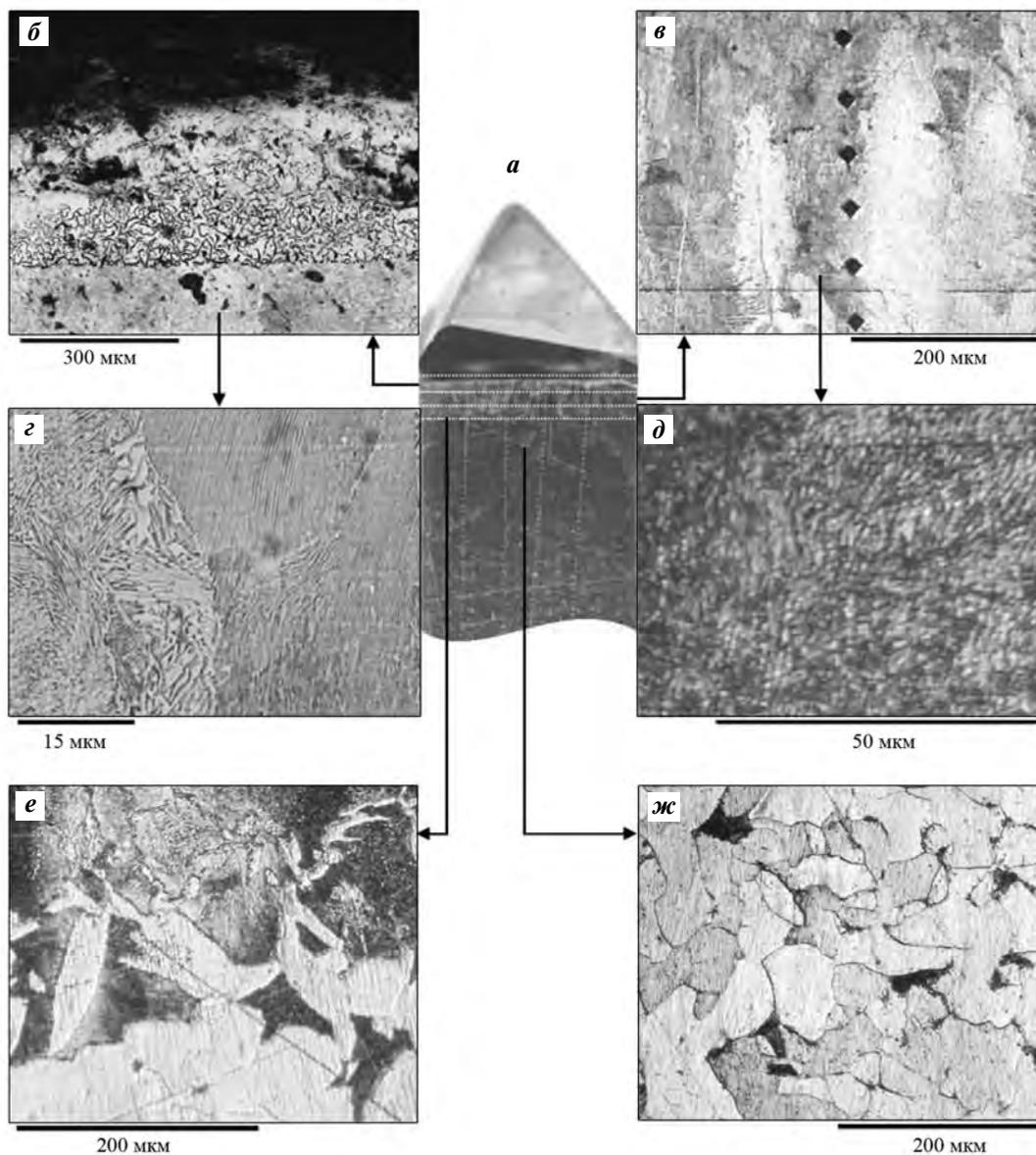


Рис. 6. Фотография продольного шлифа спеченной контактной пары «алмаз – металлическая таблетка» (а) и микроструктуры различных зон стальной таблетки (б–ж), подвергнутой при спекании науглероживанию

Fig. 6. Photograph of sintered diamond/metal tablet contact pair longitudinal section (а) and microstructure of different zones of steel tablet (б–ж) subjected to carburization when sintering

На рис. 6, б показано изображение микроструктуры в зоне непосредственного контакта эвтектики Fe—C с кристаллом алмаза. Видно, что по своей микроструктуре эвтектика Fe—C под кристаллом алмаза представляет собой чугуны с неравномерно распределенным графитом преимущественно пластинчатой формы. Наблюдается плотное сцепление слоя эвтектики Fe—C с кристаллом алмаза. Из-за относительно высокого содержания структурно-свободного графита среднее значение микротвердости этого слоя  $\sim 1706$  МПа. При заданном в эксперименте значении механического усилия, приложенного на кристалл алмаза, средняя толщина застывшего под ним слоя эвтектики Fe—C составила порядка  $\sim 250$  мкм.

К слою эвтектики Fe—C непосредственно прижимает нерасплавившийся в процессе нагрева слой стальной таблетки, прошедший наиболее интенсивную цементацию в результате существенного ускорения диффузии атомов углерода из расплава эвтектики Fe—C [2, 15]. На рис. 6, б, г видно, что микроструктура науглероженного слоя металлической таблетки под застывшей эвтектикой состоит из перлита и цементита. Цементит выделен в виде сетки по границам зерен перлита (см. рис. 6, г). Средние значения толщины и микротвердости этого слоя составляют соответственно  $\sim 110$  мкм и  $\sim 4945$  МПа. На дифрактограмме данного слоя (рис. 7) присутствуют 3 пика при углах  $2\theta \sim 44,67$ ,  $65,02$  и  $82,33$  град, соответствующие

плоскостям (110), (200) и (211) решетки  $\alpha$ -Fe. Пики при  $2\theta \sim 37,58$ ,  $40,69$ ,  $42,92$ ,  $44,83$  и  $49,11$  град, дифрагированные от плоскостей (121), (201), (211), (031) и (122), указывают на присутствие цементита ( $\text{Fe}_3\text{C}$ ).

Далее следует слой, микроструктура которого состоит из зернистого перлита (рис. 6, д). Средняя толщина слоя с перлитной микроструктурой составляет  $\sim 350$  мкм, а его микротвердость —  $3543$  МПа.

За перлитным слоем следует промежуточный слой с ферритоперлитной микроструктурой (рис. 6, е), в котором, по мере углубления в металлическую таблетку, количество перлита постепенно снижается, а количество ферритных зерен увеличивается. При этом с уменьшением перлита микротвердость снижается от  $1943$  до  $1570$  МПа, т.е. до средних значений микротвердости исходной металлической таблетки с ферритоперлитной микроструктурой (рис. 6, ж).

Образование при спекании в зоне контакта алмаз—металл сплошной прослойки из графита, обладающего низкой прочностью, может значительно снизить прочность сцепления алмаза с металлической оправой инструмента. В связи с этим методом спектроскопии КР была исследована переходная зона на двух спеченных образцах алмаз—металл на предмет обнаружения графитных образований и характера их локализации. Результаты этих исследований показали, что графитные

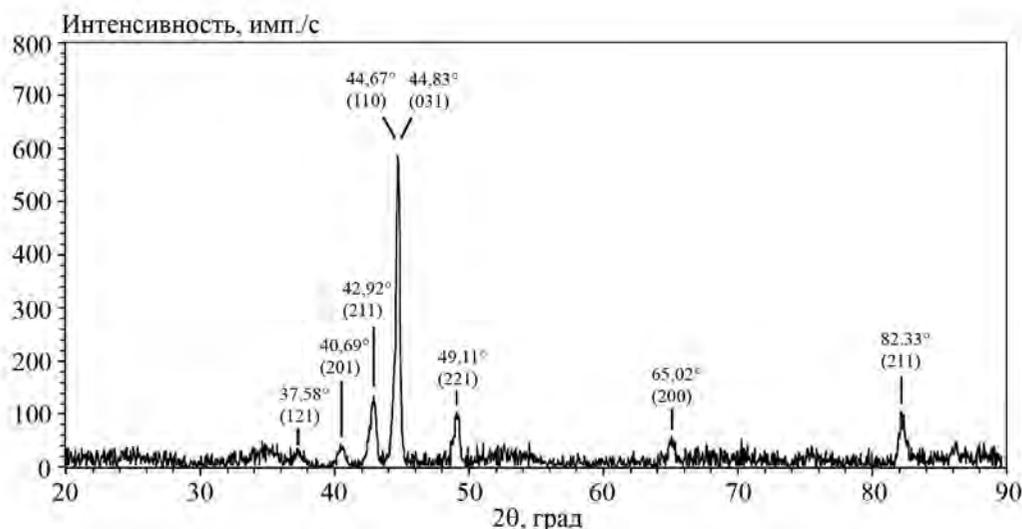
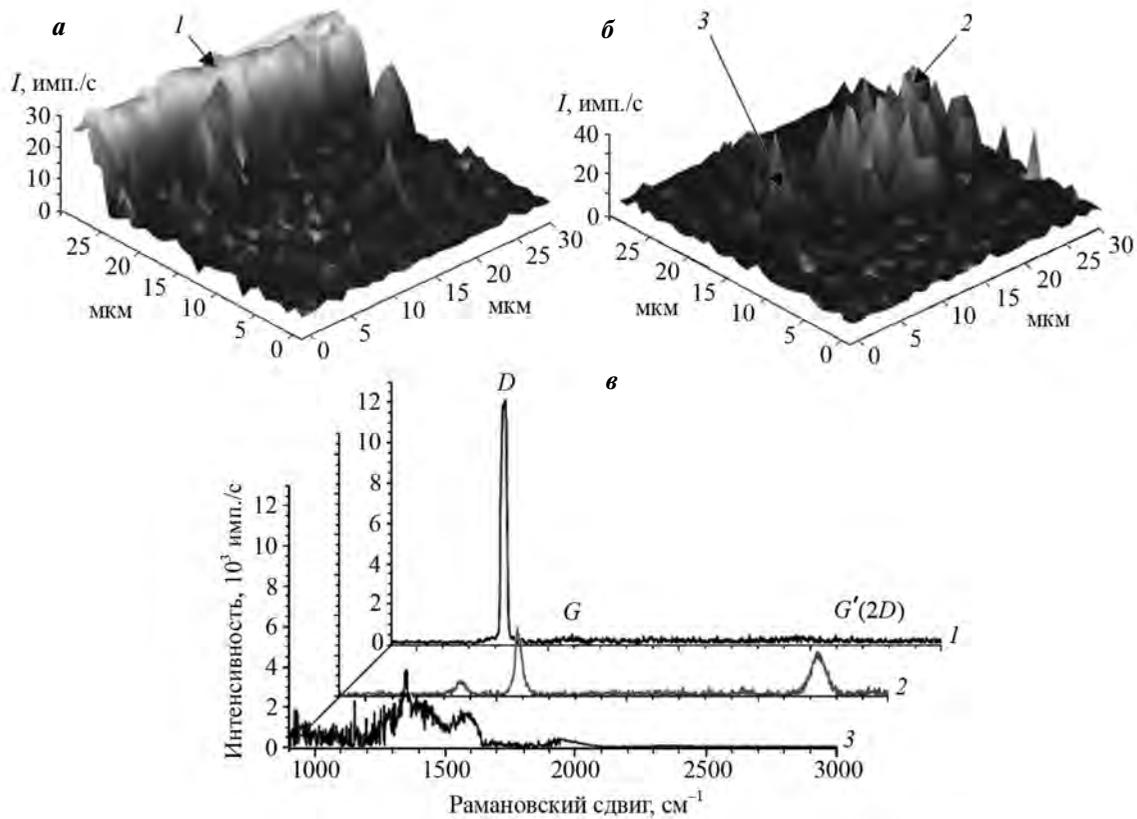


Рис. 7. Дифрактограмма продольного шлифа образца «алмаз — стальная таблетка», полученная вблизи приконтактного слоя

Fig. 7. XRD pattern of diamond/steel tablet sample longitudinal section obtained close to near-contact layer



**Рис. 8.** Изображения 3D-карты интенсивности спектров КР алмаза (*а*) и графита (*б*) на квадратном участке переходной зоны «алмаз — стальная таблетка», а также характерные виды спектров КР алмаза (*1*) и графитных образований (*2, 3*) на указанных участках (*в*)

**Fig. 8.** 3D Raman spectral intensity images of diamond (*a*), graphite (*b*) on square area of diamond/steel tablet transition zone and characteristic Raman spectrum types of diamond (*1*) and graphite formations (*2, 3*) on specified areas (*в*)

образования носят прерывистый характер, т.е. вдоль границы контакта алмаз—металл имеются участки с графитными образованиями, которые прерываются участками, в которых таковые отсутствуют. Линейные размеры графитных образований вдоль границы контакта алмаз—металл колеблются в пределах 3—30 мкм. На рис. 8 в качестве примера приведены изображения трехмерной карты интенсивности спектров КР алмаза (*а*) и графита (*б*), полученные на рамановском спектрометре при сканировании одного из участков переходной зоны алмаз—металл.

Спектр КР на участке *1* поверхности алмаза состоит из одного интенсивного пика — *D*-линии алмаза, высота и ширина которой при сканировании по поверхности алмаза меняется от точки к точке в зависимости от наличия в них дефектных структур и т.п. Спектры КР на участках *2* и *3* состоят из трех более широких пиков, характерных для *D*, *G* и *G'* линий графита, описанных выше.

## Заключение

Исследованы структура, элементный и фазовый составы продуктов, образующихся в процессе контактного взаимодействия алмаза с низкоуглеродистой сталью в вакууме при температуре плавления эвтектики Fe—C. Установлено, что при заданном в эксперименте температурно-временном режиме нагрева в зоне контакта «алмаз — металлическая таблетка» образуется расплав эвтектики Fe—C, тонкий слой которого при застывании приваривает кристалл алмаза к металлической таблетке. Показано, что эвтектический сплав Fe—C представляет собой серый чугун с ферритоперлитной металлической основой и графитовыми включениями с пластинчатым строением. Микротвердость застывшей эвтектики Fe—C составила ~1714 МПа.

Исходная таблетка из низкоуглеродистой стали с ферритоперлитной структурой при спекании в

контакте с алмазом проходит цементацию. Наиболее интенсивную цементацию претерпевает нерасплавившийся верхний слой стальной таблетки толщиной ~110 мкм, примыкавший при спекании к расплаву эвтектики Fe—C. Микротвердость этого слоя составляет ~4945 МПа. По мере углубления в стальную таблетку наблюдается постепенный переход ее строения от перлитно-цементитной к перлитной и далее к ферритоперлитной микроструктуре исходной металлической таблетки. При этом микротвердость изменяется от ~4945 до 1570 МПа.

Методом спектроскопии комбинационного рассеяния показано, что грани кристаллов алмаза, не соприкасавшиеся при спекании с металлической таблеткой, подвергаются незначительной графитизации, что, по-видимому, обусловлено его фазовым превращением под действием остаточного кислорода в камере вакуумной печи в условиях высокотемпературного нагрева. В переходной зоне вдоль границы «алмаз — стальная таблетка» графитные образования носят очаговый характер и не формируют сплошную графитовую прослойку.

## Литература/References

1. Семенов А.П., Поздняков В.В., Лапшина В.А. Контактное эвтектическое плавление алмаза и графита с металлами триады железа. *Докл. Академии наук СССР*. 1968. Т. 181. No. 6. С. 1368—1371.  
*Semenov A.P., Pozdnyakov V.V., Lapshina V.A.* Contact eutectic melting of diamond and graphite with iron triad metals. *Doklady Akademii nauk SSSR*. 1968. Vol. 181. No. 6. P. 1368—1371 (In Russ.).
2. Семенов А.П., Поздняков В.В., Крапошина Л.Б. Трение и контактное взаимодействие графита и железа с металлами и сплавами. М.: Наука, 1974.  
*Semenov A.P., Pozdnyakov V.V., Kraposhina L.B.* Friction and contact interaction of graphite and diamond with metals and alloys. Moscow: Nauka, 1974 (In Russ.).
3. Kolesnichenko G.A., Naidich Yu.V., Petrishev V.Ya., Sergeenkova V.M. Kinetics of contact melting in iron-carbon systems. *Powder Metall. Met. Ceram.* 1996. Vol. 35. No. 9—10. P. 529—532.
4. Pant U., Meena H., Shivagan D.D. Development and realization of iron-carbon eutectic fixed point at NPLI. *MAPAN. J. Metrol. Soc. India*. 2018. Vol. 33. P. 201—208.
5. Гуревич Ю.Г. К теории эвтектических сплавов и эвтектического (контактного) плавления. *Металловедение и терм. обраб. металлов*. 2010. No. 8. С. 8—10.  
*Gurevich Yu.G.* Theory of eutectic alloys and eutectic (contact) melting. *Met. Sci. Heat Treat.* 2010. Vol. 52. No. 7—8. P. 354—356.
6. Hsieh Y.-Z., Lin S.-T. Diamond tool bits with iron alloys as the binding matrices. *Mater. Chem. Phys.* 2001. Vol. 72. P. 121—125. DOI: 10.1016/S0254-0584(01)00419-9.
7. Tillmann W., Ferreira M., Steffen A., Rüster K., Möller J., Bieder S., Paulus M., Tolan M. Carbon reactivity of binder metals in a diamond-metal composites — characterization by scanning electron microscopy and X-ray diffraction. *Diamond Relat. Mater.* 2013. Vol. 38. P. 118—123.
8. Букалов С.С., Михалицын Л.А., Зубавичус Я.В., Лейтес Л.А., Новиков Ю.Н. Исследование строения графитов и некоторых других  $sp^2$  углеродных материалов методами микро-спектрометрии КР и рентгеновской дифрактометрии. *Росс. хим. журн.* 2006. Т. 50. No. 1. С. 83—91.  
*Bukalov S.S., Mikhailitsin L.A., Zubavichus Ya.V., Leites L.A., Novikov Yu.N.* Investigation of the structure of graphite and some other  $sp^2$  carbon materials by means of micro-Raman spectroscopy and X-ray diffraction. *Rossiiskii khimicheskii zhurnal*. 2006. Vol. 50. P. 83—91 (In Russ.).
9. Korepanov V.I., Hamagachi H., Osawa E., Ermolenkov V., Lednev I.K., Etzold B., Levinson O., Zousman B., Eprella C.P., Chang H.-C. Carbon structure in nanodiamonds elucidated from Raman spectroscopy. *Carbon*. 2017. No. 121. P. 322—329.
10. Ferrari A.C., Robertson J. Raman spectroscopy of amorphous, nanostructured, diamond-like carbon, and nanodiamond. *Philosoph. Trans. Royal Soc. London. Ser. A*. 2004. Vol. 362. No. 1824. P. 2477—2512. DOI: 10.1098/rsta.2004.1452.
11. Mochalin V., Osswald S., Gogotsi Y. Contribution of functional groups to Raman spectrum of nanodiamond powders. *Chem. Mater.* 2009. Vol. 21. No. 2. P. 273—279. DOI: 10.1021/cm802057q.
12. Sidorenko D.A., Zaitsev A.A., Kirichenko A.N., Levashov V.V., Kurbatkina V.V., Loginov P.A., Rupasov S.I., Andreev V.A. Interaction of diamond grains with nanosized alloying agents in metal-matrix composites as studied by Raman spectroscopy. *Diamond Relat. Mater.* 2013. Vol. 38. P. 59—62. DOI: 10.1016/j.diamond.2013.05.007.
13. Сонин В.М., Чепуров А.И., Жимулев Е.И., Чепуров А.А., Соболев Н.В. Поверхностная графитизация алмаза в расплаве  $K_2CO_3$  при высоком давлении. *Докл. Академии наук*. 2013. Т. 451. No. 5. С. 556—559.  
*Sonin V.M., Chepurov A.I., Zhimulev E.I., Chepurov A.A., Sobolev N.V.* Surface graphitization of diamond in  $K_2CO_3$  melt at high pressure. *Doklady Akademii nauk*. 2013. Vol. 451. No. 5. P. 556—559 (In Russ.).
14. 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*. 2016. No. 7. С. 47—60.
- Sharin P.P., Yakovleva S.P., Gogolev V.E., Popov V.I. Structure and strength of transition area from natural diamond to chromium and cobalt carbide-forming metals under high-temperature interaction. *Perspektivnye materialy*. 2016. No. 7. P. 47—60 (In Russ.).
15. Гуляев А.П. *Металловедение*. М.: Metallurgiya, 1986. Gulyaev A.P. *Metallovedenie*. Moscow: Metallurgiya, 1986 (In Russ.).
  16. Furlakidis V., Diaconu L.V., Diószegi A. Effect of carbon content on the ultimate tensile strength in gray cast iron. *Mater. Sci. Forum*. 2010. Vol. 649. P. 511—516. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.649.511.
  17. Diószegi A., Furlakidis V., Svensson I.L. Fracture mechanics of gray cast iron. *Mater. Sci. Forum*. 2010. Vol. 649. P. 517—522. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.649.517.
  18. Bartocha D., Janerka K., Suchon J. Charge materials and technology of melt and structure of gray cast iron. *J. Mater. Process. Technol.* 2005. Vol. 162—163. P. 465—470. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2005.02.050.
  19. Salawu E.Y., Ajai O.O., Inegbenebor A., Akinlabi S., Akinlabi E. Influence of pulverized palm kernel and egg shell additives on the hardness, coefficient of friction and microstructure of grey cast iron material for advance applications. *Results Eng.* 2019. Vol. 3. P. 100025. DOI: 10.1016/j.rineng.2019.100025.
  20. Oloyede O., Cochrane R.F., Mullis A.M. Effect of rapid solidification on the microstructure and microhardness of BS1452 grade 250 hypoeutectic grey cast iron. *J. Alloys Compd.* 2017. Vol. 707. P. 347—350. DOI: 10.1016/j.jallcom.2016.08.214.
  21. Залкин В.М., Крапошин В.С. Строение железоуглеродистых расплавов. О стабильности цементита в расплавах. *Металловедение и терм. обраб. металлов*. 2010. No. 1. С. 15—18. Zalkin V.M., Kraposhin V.S. Structure of iron-carbon melts. About stability of cementite in melts. *Met. Sci. Heat Treat.* 2010. Vol. 52. No. 1—2. P. 3—6.
  22. Герасимова Л.П., Гук Ю.П. Контроль качества конструкционных материалов. М.: Интернет Инжиниринг, 2010. Gerasimova L.P., Guk Yu.P. Quality control of structural materials. Moscow: Internet Inzhiniring, 2010 (In Russ.).