

УДК 620.186.5

DOI dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-53-63

О МЕХАНИЗМЕ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ПЛАКИРОВАНИЯ АЛМАЗА КАРБИДОМ ВОЛЬФРАМА В ПРОЦЕССЕ СПЕКАНИЯ ИНСТРУМЕНТА С НАНОМОДИФИЦИРОВАННОЙ МЕТАЛЛИЧЕСКОЙ СВЯЗКОЙ Cu–Fe–Co–Ni

© 2015 г. Д.А. Сидоренко, Е.А. Левашов, П.А. Логинов, Н.В. Швындина,
Е.А. Скрылева, И.Е. Ускова

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Статья поступила в редакцию 05.02.15 г., доработана 27.02.15 г., подписана в печать 09.06.15 г.

Существуют три основных пути улучшения качества алмазного инструмента на металлической связке: повышение 1) свойств связки, 2) качества алмазных зерен, 3) адгезии связки к алмазам. В работе предложен эффективный способ одновременного повышения свойств связки и адгезии связки к алмазным зернам в процессе спекания композиционного материала. Изучен механизм самопроизвольного формирования покрытия на основе карбида вольфрама на поверхности алмазов в процессе спекания металломатричного композита, содержащего упрочняющие частицы карбида вольфрама. Покрытие формируется по механизму газотранспортной реакции.

Ключевые слова: алмаз, защитное покрытие, наночастицы, металломатричный композит, режущий инструмент.

Для цитирования: Сидоренко Д.А., Левашов Е.А., Логинов П.А., Швындина Н.В., Скрылева Е.А., Ускова И.Е. О механизме самопроизвольного плакирования алмаза карбидом вольфрама в процессе спекания инструмента с наномодифицированной металлической связкой Cu–Fe–Co–Ni // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2015. No. 5. С. 53–63.

DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-53-63.

Sidorenko D.A., Levashov E.A., Loginov P.A., Svyndina N.V., Skryleva E.A., Uskova I.E.

A mechanism of spontaneous diamond cladding with tungsten carbide in the course of tool sintering with the Cu–Fe–Co–Ni nanomodified metallic binder

There are three main ways to improve the quality of the diamond tool based on the metallic binder: an increase in (i) binder properties, (ii) quality of diamond grains, and (iii) adhesion to diamonds. An efficient method for a simultaneous increase in binder properties and binder adhesion to diamond in the course of sintering the composite materials is proposed in the study. A mechanism of spontaneous formation of the coating based on tungsten carbide on the surface of diamonds in the course of sintering the metal-matrix composite, which contains strengthening particles of tungsten carbide, is investigated. The coating is formed according to the gas-transport reaction mechanism.

Keywords: diamond, protective coating, nanoparticles, metal-matrix composite, cutting tool.

Citation: Sidorenko D.A., Levashov E.A., Loginov P.A., Svyndina N.V., Skryleva E.A., Uskova I.E. O mekhanizme samoproduzvol'nogo plakirovaniya almaza karbidom vol'frama v protsesse spekaniya instrumenta s nanomodifitsirovannoi metallicheskoj svyazkoi Su–Fe–Co–Ni. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2015. No. 5. P. 53–63. DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2015-5-53-63.

Сидоренко Д.А. — канд. техн. наук, науч. сотр. науч.-учеб. центра (НУЦ) СВС МИСиС–ИСМАН (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). Тел.: (495) 638-44-42. E-mail: dsidorenko@inbox.ru.

Левашов Е.А. — докт. техн. наук, акад. РАЕН, проф., зав. кафедрой порошковой металлургии и функциональных покрытий МИСиС, директор НУЦ СВС. Тел.: (495) 638-45-00. E-mail: levashov@shs.misis.ru.

Логинов П.А. — инженер НУЦ СВС. Тел.: (499) 237-53-36. E-mail: pavel.loginov.misis@list.ru.

Швындина Н.В. — вед. инженер НУЦ СВС. Тел.: (495) 638-44-42. E-mail: natali19-03@list.ru.

Скрылева Е.А. — вед. инженер Центра коллективного пользования «Материаловедение и металлургия» МИСиС. Тел.: (495) 638-44-39. E-mail: easkryleva@gmail.com.

Ускова И.Е. — нач. отдела планирования, координации и анализа научной деятельности МИСиС. Тел.: (495) 638-44-89. E-mail: uskova@fin.misis.ru.

Введение

Алмазный режущий инструмент находит широкое применение для обработки железобетона, камня и керамики. Его рабочий слой (сегмент) состоит из металлической матрицы (связки) и алмазных зерен. Основным назначением матрицы является удержание алмазных зерен вплоть до полного их изнашивания [1]. Прочность алмазоудержания определяется физико-механическими свойствами материала матрицы и химическим взаимодействием на границе раздела «алмаз—матрица» [2].

Для обеспечения высокого уровня механических свойств матрицы в нее добавляют металлы триады железа — Ni, Co, Fe. Однако наряду с улучшением прочностных характеристик матрицы данные металлы оказывают отрицательное влияние на алмазоудержание в связи с их каталитической активностью в отношении фазового перехода «алмаз (sp^3) — графит (sp^2)» при повышенных температурах [3—5]. В результате в процессе изготовления и/или работы инструмента на поверхности алмаза образуется слой графита, обладающий низкой прочностью, что приводит к преждевременному выкрашиванию зерен сверхтвердого материала из металлической матрицы.

Для повышения адгезии связки к зернам алмаза применяют различные технические решения, в частности использование адгезионно-активных металлических матриц [6] и плакированных алмазных порошков. Диффузионный способ металлизации [7] служит для обеспечения прочной химической связи между алмазным зерном и связкой, а также повышения его прочностных характеристик, однако необходимость высоких температур негативно сказывается на качестве алмаза. К недостаткам нанесения защитных металлических покрытий на алмазные порошки методом газотранспортных реакций в вакууме относятся низкая прочность сцепления покрытия со сверхтвердым материалом (СТМ), а также токсичность и взрывоопасность используемых компонентов реакционных газовых смесей. Для нанесения на все грани алмаза покрытий способом ионно-плазменного осаждения с ионной очисткой алмазный порошок должен приводиться в состояние псевдокипения, что является сложной технологической задачей [8].

В практике изготовления режущего инструмента применяют алмазы, предварительно плакированные различными тугоплавкими соединениями, на-

пример WC, TiN, TiC, Si_3N_4 , SiC, SiC_xN_y , $(Ti, Si)N_x$ [9, 10]. Промежуточные слои на границе раздела «алмаз—связка» создают диффузионный барьер, исключающий химическое взаимодействие алмаза с металлами — катализаторами графитизации.

Алмазосодержащие композиционные материалы со связкой на основе меди обладают уникальным сочетанием механических и теплофизических свойств, но без плакирования алмазных зерен высокая адгезия труднодостижима. Известно использование защитных покрытий на основе ниобия и бора [11], хрома [12], никеля [13], титана [14]. Таким образом, проблема повышения адгезии СТМ к металлической связке решается с помощью самостоятельной технологической операции плакирования алмаза, которая является сравнительно затратной.

Другой эффективный способ повышения физико-механических свойств (твердости, прочности, износостойкости) различных связок на основе кобальта, железа, никеля, меди — введение в исходную порошковую шихту контролируемого количества нанодисперсной легирующей добавки, например WC, ZrO_2 , Al_2O_3 , углеродных нанотрубок, детонационного алмаза [15—24], что позволяет заметно улучшить эксплуатационные характеристики алмазного инструмента. В работах [19, 20] отмечен значительный эффект роста износостойкости и производительности инструмента при легировании связки порошком плазмохимического карбида вольфрама WC. Повышение износостойкости обусловлено одновременным увеличением твердости и прочности связки, уменьшением коэффициента трения и возрастанием алмазоудержания. Авторы [24] установили, что при твердофазном спекании алмаза со связкой «Diabase-V21» (состав, %: 64 Fe, 21 Cu, 12 Co, 3 Sn) происходит снижение графитизации поверхности алмаза SDB 1100 (Element Six) с размером фракции 40/50 меш в присутствии плазмохимического WC. Это объяснялось двумя факторами: уменьшением контактной поверхности между алмазом и металлом-катализатором связки за счет присутствия наночастиц WC на границе раздела и ускорением зернограницной диффузии графита с поверхности алмаза в глубь связки за счет увеличения доли границ зерен. Тем не менее остается открытым вопрос, являются ли эти факторы единственными и какова роль примесного кислорода, присутствующего в нанопорошках.

В данной работе исследован механизм самопроизвольного образования на поверхности алмазных монокристаллов плакирующих покрытий на основе

карбида вольфрама непосредственно при спекании алмаза со связкой Cu—Fe—Co—Ni в присутствии легирующей добавки плазмохимического нанопорошка карбида вольфрама.

Методика исследований

В качестве металлической связки (N) брали смесь порошков сплава (мас.%) [25Co + 25Fe + 50Cu] и Ni при соотношении 70 : 30 (мас.%). Для приготовления данной смеси использовали порошки указанного сплава производства «Eurotungstene» (Франция) с размером частиц 2—12 мкм и карбонильного никеля марки ПНК-УТЗ производства ОАО «Кольская горно-металлургическая компания» (Россия) с частицами крупностью 2—15 мкм. Содержание примесей в данных порошках не превышало 1 %. Для исследований применяли алмазный порошок марки SDB 1085 (Element Six) с размером фракций 40/50 и 35/40 меш и нанодispersный плазмохимический порошок карбида вольфрама производства ИМЕТ РАН (г. Москва) с удельной поверхностью $6,5 \text{ м}^2/\text{г}$, средним размером частиц 70 нм и содержанием общего кислорода 0,89 %. Общий вид порошка карбида вольфрама представлен на рис. 1.

Наночастицы WC вводили в смесь с помощью планетарной центробежной мельницы марки МПП-1 при времени смешивания 3 мин. Безалмазные сегменты, предназначенные для определения физико-механических свойств, изготавливались по технологии горячего прессования на установке DSP-475 (Dr. Fritsch, Германия) в атмосфере азота при температуре 850 °C, давлении 350 кг/см^2 , выдержке при максимальных давлении и температуре 3 мин. По такому же режиму в производственных условиях на установке DSP-515SA в вакууме с остаточным давле-

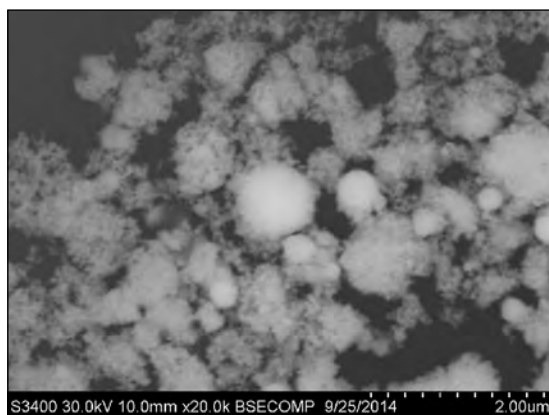


Рис. 1. Плазмохимический порошок карбида вольфрама

нием 10^{-5} Па были получены алмазосодержащие образцы. Последующие отжиг горячепрессованных и спекание холоднопрессованных алмазосодержащих образцов проводили в вакуумной печи ВСл-16-22-У (ВакЭТО, Россия) при температуре 850 °C и остаточном давлении 10^{-5} Па .

Измерения твердости выполняли на твердомере Роквелла модели 600 MRD (Instron Wilson&Wolpert, США). Рельеф алмазных граней исследовали на оптическом профилометре марки «Wyko NT1100» (Veeco, США). Испытания на трехточечный изгиб проводили на универсальной испытательной машине марки LF-100 (Walter+Bai AG, Швейцария). Рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС) осуществляли на приборе PHI 5500 ESCA (Physical Electronics, США). Для выполнения исследований методом РФЭС алмазы извлекались из спеченной связки посредством постепенного механического разрушения металлической матрицы с помощью режущего и слесарного инструментов и закреплялись на двухсторонней проводящей липкой ленте. Анализ проводили на исходной поверхности алмазных кристаллов и после удаления адсорбированных примесей ионами Ag^+ . Для записи спектров высокого разрешения использовалось монохроматическое AlK_α -излучение ($h\nu = 1486,6 \text{ эВ}$), обзорные спектры снимали на стандартном MgK_α -излучении ($h\nu = 1253,6 \text{ эВ}$). Сканирующую электронную микроскопию и микрорентгеноспектральный анализ (МРСА) осуществляли на установке «Hitachi S-3400N» (Япония) с энергодисперсионным спектрометром «Thermo Scientific Ultra Dry» (США).

Результаты и их обсуждение

Введение нанодispersной легирующей добавки в состав связки, металломатричного композита (ММК), может оказывать как положительное, так и отрицательное влияние на его механические свойства, которые, в свою очередь, определяют служебные характеристики всего алмазного инструмента. В работе изучалось влияние нанодispersного порошка WC на механические свойства ММК, полученного методом горячего прессования. Из табл. 1 видно, что добавка WC приводит к росту твердости и прочности при трехточечном изгибе. При увеличении концентрации карбида вольфрама свыше 5,1 % происходит ухудшение физико-механических свойств, поэтому для дальнейших исследований выбран состав N + 5,1 % WC.

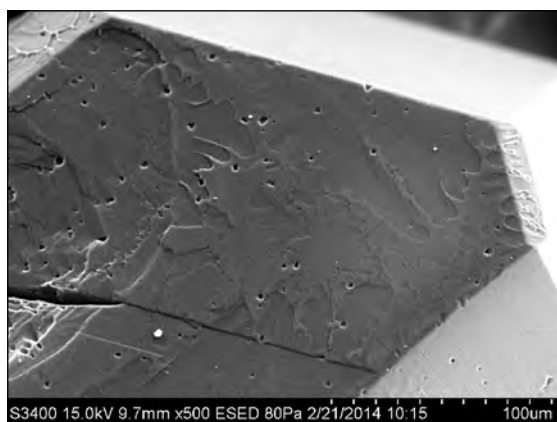


Рис. 2. Внешний вид исходного алмазного кристалла

Таблица 1
Влияние добавки WC
на физико-механические свойства материала матрицы

Состав связки, %	Твердость, HRB	Предел прочности при трехточечном изгибе, МПа
N	95 ± 1	1080 ± 30
N + 1,7 WC	98 ± 1	1080 ± 60
N + 3,4 WC	99 ± 1	1120 ± 20
N + 5,1 WC	99 ± 1	1180 ± 20
N + 6,8 WC	96 ± 1	1100 ± 50

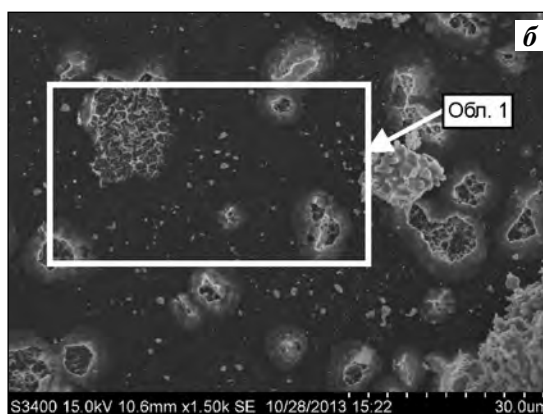
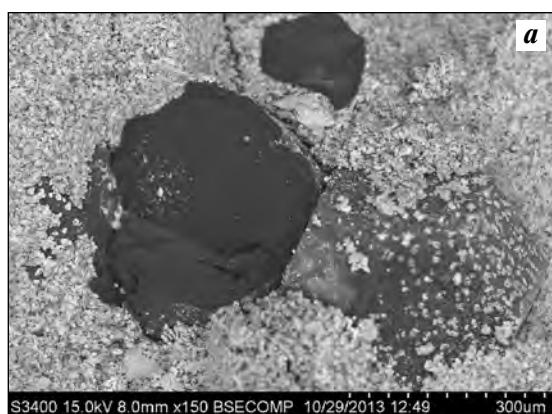


Рис. 3. Алмаз (а) и алмазная грань (б) в связке состава N

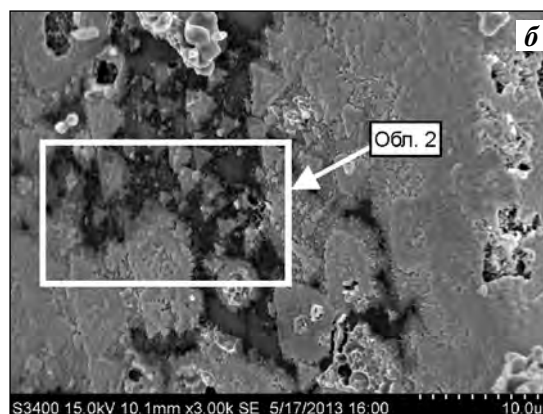
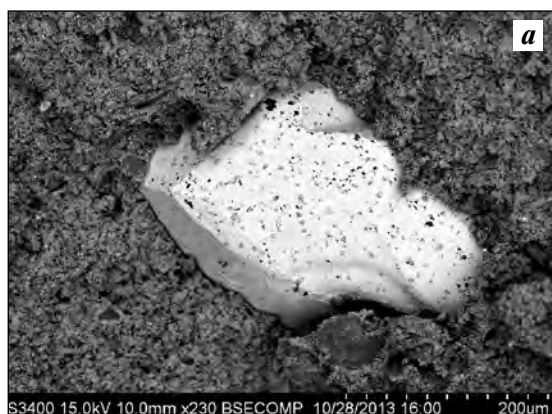


Рис. 4. Алмаз (а) и его алмазная грань (б) в связке состава N +5,1 % WC

Особое внимание в работе уделялось исследованию поверхности алмазных кристаллов, контактировавших во время спекания с исходной связкой и связкой, содержащей наночастицы карбида вольфрама. На рис. 2 приведено изображение исходного монокристалла алмаза до спекания с металлической связкой. Хорошо различимы присутствующие на его гранях дефекты.

На рис. 3, а показан монокристалл алмаза после спекания в связке состава N. Алмазное зерно содержит на поверхности частицы налипшего металла, что обусловлено высоким сродством компонентов связки к углероду. При больших увеличениях (рис. 3, б) видны области взаимодействия связки с алмазной гранью. Вероятно, взаимодействие компонентов связки с алмазом начинается на структур-

Таблица 2

Элементный состав, ат.%, поверхности алмаза в связках N и N + 5,1 % WC (по данным МРСА)

Состав связки	W	Fe	Co	Cu	Ni	C	O
N	—	0,8	0,5	2,0	0,6	94,6	1,5
N + 5,1 % WC	5,4	2,8	2,3	5,2	2,0	81,2	1,0

Таблица 3

Элементный состав, ат.%, поверхности алмазных зерен в связке N + 5,1 % WC (по данным РФЭС)

Связка N + 5,1 % WC	W	Fe	Co	Cu	Ni	C	O
До ионного травления	2,5	0,5	0,5	0,5	—	84,0	12,0
После ионного травления	8,5	3,0	3,0	6,5	0,5	74,0	4,5

ных дефектах поверхности, имеющих повышенный химический потенциал.

На поверхности алмаза, контактировавшего со связкой состава N + 5,1 % WC, образовалось сплошное покрытие (рис. 4, а). При больших увеличениях установлено (рис. 4, б), что оно повторяет характерную форму поверхностных дефектов исходного алмазного кристалла (см. рис. 2), что напоминает эпитаксиальный механизм зарождения и роста покрытия.

По данным МРСА алмазных граней, контактировавших со связкой N (область 1 на рис. 3, б), видно (табл. 2), что на поверхности алмаза содержатся все элементы связки в соотношении, близком к соотношению компонентов в исходной смеси, а также кислород. В случае связки состава N + 5,1 % WC (обл. 2 на рис. 4, б) на поверхности алмазных граней помимо элементов связки также присутствует вольфрам.

Сравнивая рис. 3 и 4, можно утверждать, что для связки N имеют место налипание металлических компонентов на грани алмазного кристалла и точечное взаимодействие связки с поверхностью. Для связки состава N + 5,1 % WC картина иная — по всей поверхности алмаза формируется сплошное покрытие, состоящее из вольфрама и/или карбида вольфрама и элементов, содержащихся в исходной связке.

Для более точного анализа состава образовавшегося покрытия использовали рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию. Элементный состав поверхности алмазных зерен представлен в табл. 3. Атомные концентрации элементов оценивали ме-

тодом факторов относительной элементной чувствительности при нормировании на 100 % суммы концентраций всех обнаруженных в обзорных спектрах элементов, включая и адсорбированные C и O. Травление поверхности ионами Ar^+ уменьшило содержание углерода и кислорода и, соответственно, увеличило концентрации элементов связки и W. Одновременно с этим изменилась форма спектра высокого разрешения углерода C1s (рис. 5).

В спектре углерода (рис. 5, а) обнаружены пики, характерные для алмазного углерода (284,5 эВ), углерода адсорбированных углеводородов (285,2 эВ), а также углерода, связанного с кислородом (287,5 эВ). После ионного травления (рис. 5, б) выявлены уширение и смещение линии в область низких энергий. Положение пика с энергией связи $E_{св} = 283,0$ эВ соответствует карбиду вольфрама WC, доля карбидного пика в общем спектре углерода составляет ~12 %, что в пересчете на атомные проценты дает 9 ат.% и в пределах погрешности ($\pm 1,0$ ат.%) совпадает с концентрацией вольфрама. Это свидетельствует о том, что весь вольфрам находится в фазе монокарбида WC.

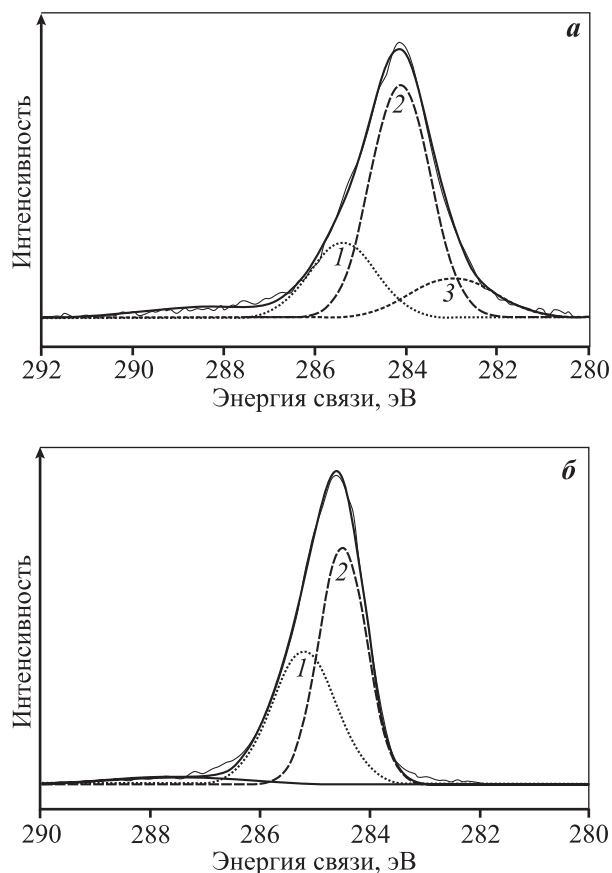


Рис. 5. Спектры C1s, снятые с поверхности алмазных зерен до (а) и после (б) ионного травления

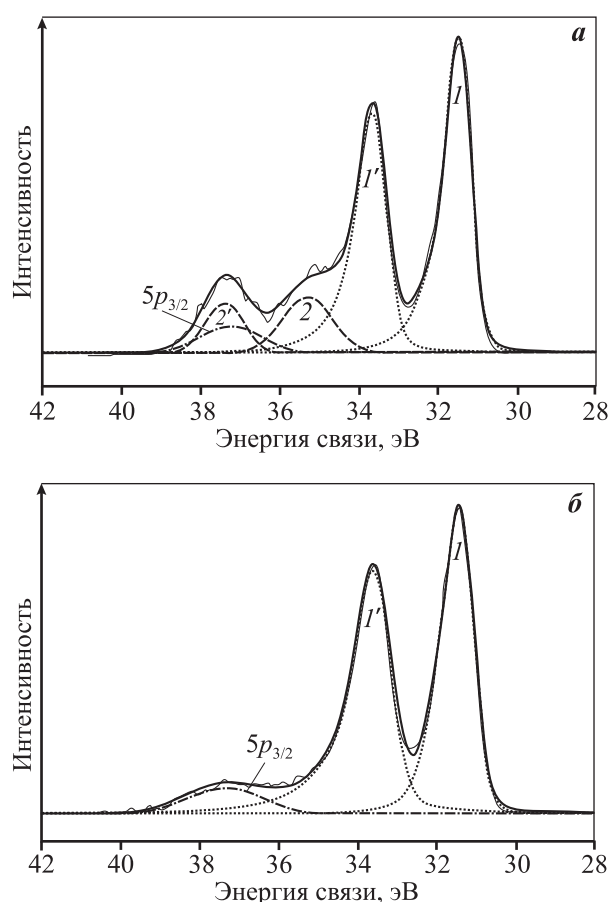


Рис. 6. Спектры W4f, снятые с поверхности алмазных зерен до (а) и после (б) ионного травления

В спектре W4f (рис. 6), представляющем собой дублет пиков 4f_{7/2} и 4f_{5/2}, обусловленных спин-орбитальным расщеплением, на исходной поверхности выделены две компоненты (рис. 6, а): спектр (1–1') с $E_{\text{св}} = 31,4$ эВ, характерный как для W, так и для WC, и спектр (2–2') с $E_{\text{св}} = 35,3$ эВ от WO₃. После очистки поверхности в спектре W4f (рис. 6, б) остается только первая компонента, оксид полностью удаляется.

Анализ спектров высокого разрешения элементов связки (Cu2p, Fe2p, Co2p и Ni2p) показал, что на исходной поверхности металлы окислены, так как форма и положение спектров (Оже-параметр для меди) соответствуют их оксидам. После ионного травления спектры смещаются в область более низких энергий связи и принимают форму, характерную для чистых металлов или металлов с незначительными остатками оксида. Эти изменения свидетельствуют о поверхностном характере окисления компонентов связки.

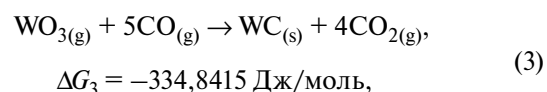
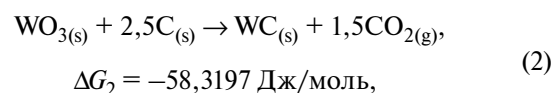
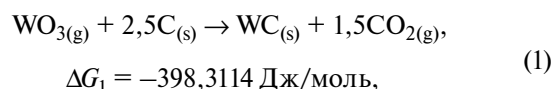
На основании вышесказанного можно сделать вывод о том, что на поверхности алмаза образуется

сплошное покрытие, состоящее из карбида вольфрама и металлов — компонентов связки. Поскольку железо, кобальт, никель и карбид вольфрама обладают взаимной растворимостью, можно предположить, что данное покрытие обеспечивает высокую адгезию плакированного алмаза с материалом связки, что, в конечном итоге, должно привести к улучшению эксплуатационных характеристик алмазного композиционного материала.

Следующим этапом работы было изучение механизма формирования плакирующего покрытия на поверхности алмазных зерен. Было выдвинуто предположение, что покрытие образуется в результате восстановления и карбидизации хемосорбированного летучего оксида вольфрама WO₃, содержащегося в нанодисперсном порошке карбида вольфрама WC.

Известно, что алмаз при нормальных условиях является метастабильной фазой и при повышении температуры трансформируется в графит. Присутствие в составе связки металлов — катализаторов фазового перехода «алмаз—графит» — интенсифицирует этот процесс [25]. Возникающий при спекании графит реагирует с кислородом, содержащимся в порах. По реакции Будуара—Белла при температуре $t > 700$ °С реакция газификации твердого углерода ($\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$) смещается в сторону образования монооксида углерода, что приводит к появлению восстановительной атмосферы внутри пор. При $t = 850$ °С оксид вольфрама WO₃ начинает заметно сублимировать.

Расчет значений энергии Гиббса¹ возможных химических превращений вблизи и на поверхности алмаза, выполненный для температуры спекания 1120 К, показал, что наиболее вероятными являются реакции



¹ Свободная энергия Гиббса в зависимости от температуры была рассчитана с помощью онлайн-калькулятора FACT (Ecole Polytechnique and McGill University, Канада), <http://www.crct.polymtl.ca/FACT/>

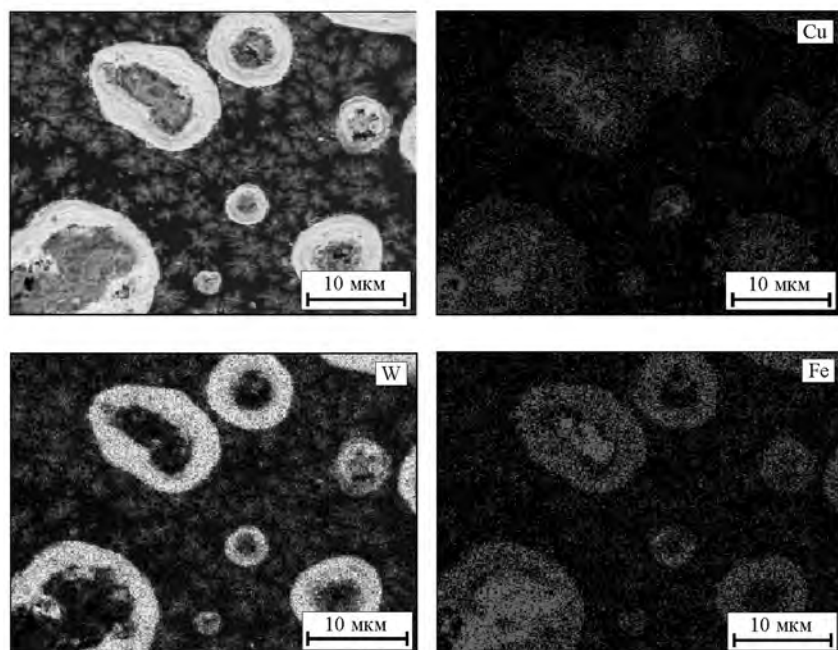
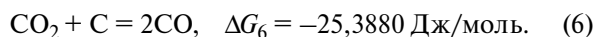
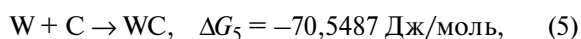
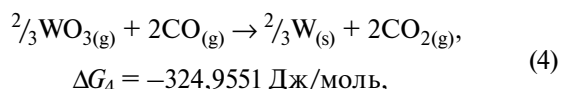


Рис. 7. Микроструктура поверхности алмазного зерна и карты распределения элементов (Fe, Cu, W) на начальном этапе формирования покрытия



Несмотря на низкую энергию Гиббса для реакции (6), образование монооксида углерода идет довольно активно, так как железо является катализатором реакции газификации твердого углерода [26]. Энергия активации процесса восстановления адсорбированных оксидов на поверхности углерода имеет гораздо меньшее значение, чем энергия активации процесса восстановления паров оксидов в объеме [27]. Таким образом, у поверхности графита концентрация молекул CO_2 будет ниже, а молекул CO — выше. Следовательно, процесс восстановления преимущественно происходит на графитизированной поверхности алмаза.

Из рис. 7 видно, что рост покрытия на поверхности алмаза на начальном этапе сопровождается образованием специфических структур в виде округлых зерен кольцевой формы размером около 10 мкм.

Центр зерен содержит металлические компоненты связки (распределение кобальта и никеля совпадает с распределением железа), по краю расположен

слой, содержащий вольфрам. Появление таких ободков кольцевой формы, по-видимому, связано с образованием графита в местах контакта алмаза с частицами металла-катализатора (Fe, Co, Ni) и его последующим растворением в связке. Методом оптической профилометрии (рис. 8) установлено, что в местах контакта связки с алмазом наблюдается эрозия с возникновением лунок глубиной до 1,5 мкм.

По краям лунок происходит накопление графита в виде выпуклых участков кольцевой формы (см. рис. 8), на которых, предположительно, протекают осаждение (хемосорбция) и последующее восстановление оксида вольфрама по реакции (2).

Зарождение более мелких дендритных зерен в виде звездочек, наблюдаемых на рис. 7, также начинается в местах налипания мелких частиц связки. Дальнейший рост пленки карбида вольфрама по газотранспортному механизму приводит к сращиванию отдельных участков (рис. 9), их гомогенизации и взаимному растворению компонентов связки и покрытия. В конечном итоге формируется сплошное покрытие на основе WC, имеющее высокую адгезию с материалом связки и алмазным зерном.

Для подтверждения возможности образования на поверхности алмазных монокристаллов покрытия на основе карбида вольфрама при введе-

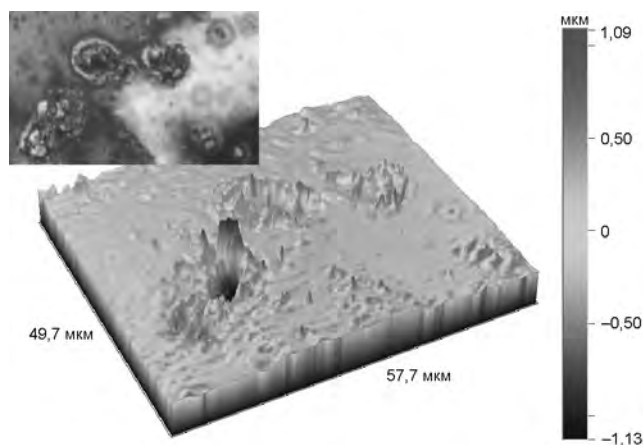


Рис. 8. 3D-изображение рельефа поверхности алмазной грани

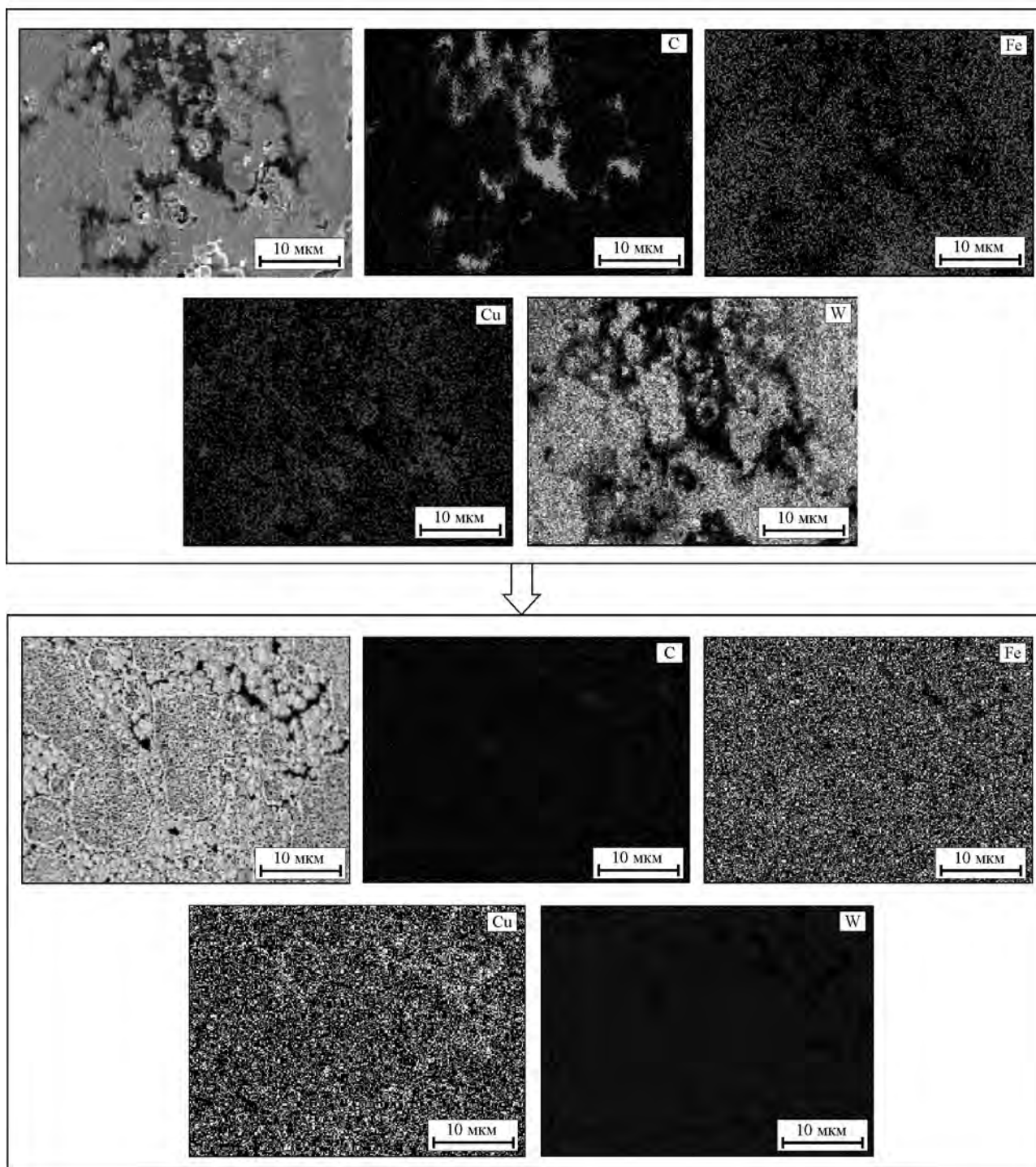


Рис. 9. Эволюция микроструктуры и распределения элементов в процессе роста покрытия

нии в связку плазмохимического нанопорошка WC с примесным кислородом были проведены дополнительные эксперименты по отжигу при $t = 850^\circ\text{C}$ алмазосодержащего композита, изготовленного методом горячего прессования. На рис. 10 представле-

но изображение излома алмазного композита до и после отжига. Видно, что после отжига на поверхности алмаза сформировалось сплошное покрытие, состав которого, по данным МРСА, соответствует стехиометрии карбида вольфрама и компонентам

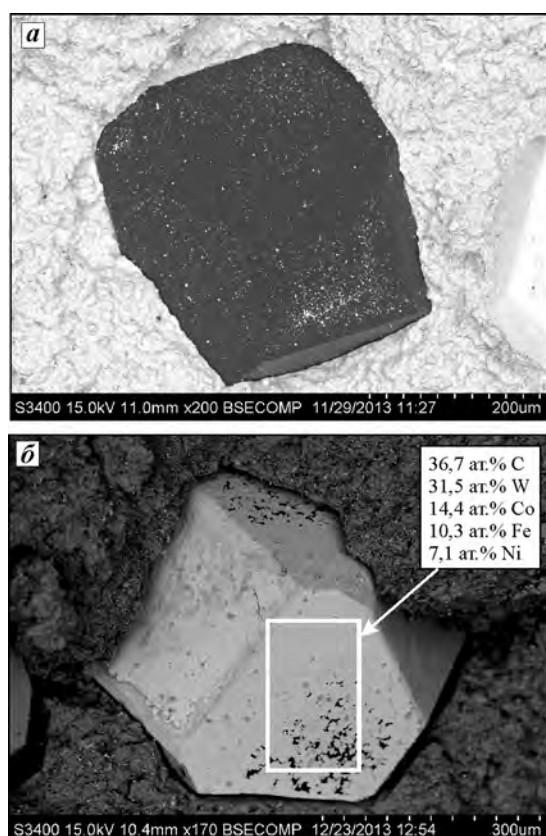


Рис. 10. Алмазное зерно в связке состава N + 5,1 % WC
а — после горячего прессования
б — после горячего прессования с последующим отжигом

связки. Этот факт еще раз подтверждает гипотезу о возможности самопроизвольного образования на поверхности алмазных зерен плакирующего покрытия на основе карбида вольфрама непосредственно в процессе отжига горячепрессованных сегментов в случае легирования смеси нанопорошком плазмохимического карбида вольфрама. Такое покрытие способствует повышению адгезии алмаза к металлической связке, а также выполняет барьерную функцию, предотвращая графитизацию алмаза за счет относительно низкого коэффициента диффузии углерода через слой WC [28].

Заключение

По результатам проведенного исследования можно сделать вывод о возможности самопроизвольного плакирования алмазных кристаллов карбидом вольфрама непосредственно в процессе спекания алмазосодержащих материалов с наномодифицированной металлической связкой. При этом позитивную и активную роль играет примесный кислород,

содержащийся в легирующей добавке плазмохимического нанопорошка WC. Покрытие формируется по механизму газотранспортного переноса и хемосорбции летучего оксида вольфрама WO_3 на локальных участках графитизации поверхности алмаза с последующими восстановлением и карбидизацией. Одновременное повышение физико-механических свойств связки и образование на поверхности алмаза защитного покрытия WC приводят к синергетическому эффекту, что, в итоге, должно способствовать существенному росту эксплуатационных свойств алмазного инструмента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках Программы повышения конкурентоспособности НИТУ «МИСиС» (проект № K2-2014-012).

Авторы выражают благодарность сотрудникам НИТУ «МИСиС» В.В. Курбаткиной за помощь в обсуждении полученных результатов и С.И. Рупасову за содействие в проведении механических испытаний, прессования и вакуумного спекания.

Литература

1. *Konstanty J.* Powder metallurgy diamond tools. Oxford: Elsevier, 2005.
2. Синтетические сверхтвердые материалы. Т. 2 / Под ред. Н.В. Новикова. Киев: Наук. думка, 1986.
3. *Uemura M.* An analysis of the catalysis of Fe, Ni or Co on the wear of diamonds // Tribol. Int. 2004. Vol. 37. P. 887—892.
4. *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 // Diamond Relat. Mater. 2013. Vol. 38. P. 118—123.
5. *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. A. 1990. Vol. 130. P. 257—262.
6. *Ильющенко А.Ф., Осипов В.А.* Алмазный инструмент на адгезионно-активных связках для сверления бетона и правки абразивных кругов // Сб. науч. тр. ИСМ им. В.М. Бакуля НАН Украины. 2010. Т. 13. С. 450—455.
7. *Lakhotkin Yu.V.* Chemical deposition of nanostructured tungsten and tungsten-alloy coatings from gas phase // Prot. Met. Phys. Chem. 2008. Vol. 44. P. 319—332.
8. *Berov Z.Zh., Karamurзов B.S., Tlibekov A.Kh., Yakhutlov M.M.* Selection of a coating material for diamond grits and optimization of its thickness // J. Superhard Mater. 1998. Vol. 5. P. 55—61.

9. *Endler I., Leonhardt A., Scheibe H.-J., Born R.* Interlayers for diamond deposition on tool materials // *Diamond Relat. Mater.* 1996. Vol. 5. P. 299—303.
10. *De Oliveira L.J., Cabral S.C., Filgueira M.* Study hot pressed Fe-diamond composites graphitization // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 35. P. 228—234.
11. *Hell J., Chirtoc M., Eisenmenger-Sittner C., Hutter H., Kornfeind N., Kijamnajsuk P., Kitzmantel M., Neubauer E., Zellhofer K.* Characterisation of sputter deposited niobium and boron interlayer in the copper—diamond system // *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 208. P. 24—31.
12. *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.
13. *Ma Zh., Wang J., Wu Q., Wang Ch.* Preparation of flat adherent diamond films on thin copper substrates using a nickel interlayer // *Surf. Coat. Technol.* 2002. Vol. 155. P. 96—101.
14. *Huang Y., Xiao H., Ma Zh., Wang J., Pengzhao Gao.* Effects of Cu and Cu/Ti interlayer on adhesion of diamond film // *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 202. P. 180—184.
15. *Zhang Z., Chen D.L.* Contribution of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites // *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 483. P. 148—152.
16. *Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A.* Features of the effect of nanodispersed additives on the sintering process and properties of powdered cobalt alloys // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2008. Vol. 49. P. 120—126.
17. *Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A.* Features of the influence of nanodispersed additions on the process of and properties of the Fe—Co—Cu—Sn sintered alloy // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2008. Vol. 49. P. 414—419.
18. *Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Zaitsev A.A.* Improved mechanical and tribological properties of metal-matrix composites dispersion-strengthened by nanoparticles // *Materials.* 2010. No. 3. P. 97—109.
19. *Zaitsev A.A., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Andreev V.A., Rupasov S.I., Sevast'yanov P.V.* Diamond tools in metal bonds dispersion-strengthened with nanosized particles for cutting highly reinforced concrete // *J. Superhard Mater.* 2010. Vol. 34. No. 6. P. 423—431.
20. *Zaitsev A.A., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Rupasov S.I., Andreev V.A., Sevast'yanov P.V.* Designing and application of a dispersion-reinforced binder based on Cu—Ni—Fe—Sn alloy for cutting tools made of ultra-hard materials // *J. Superhard Mater.* 2012. Vol. 34. No. 4. P. 270—280.
21. *Tokova L.V., Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Sidorenko D.A., Andreev V.A.* Features of the influence of ZrO₂ and WC nanodispersed additives on the properties of metal matrix composite // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 2. P. 186—190.
22. *Sidorenko D.A., Zaitsev A.A., Kirichenko A.N., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Sevast'yanov P.I., Rupasov S.I.* Modification of the Fe—Cu—Co—Sn—P metal matrix with various forms of carbon nanomaterials // *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. P. 639—644.
23. *Андреев В.А., Гуреев А.И., Севастьянов П.И., Логинов В.И., Левашов Е.А., Логинов П.А., Рупасов С.И., Курбаткина В.В.* Особенности влияния наномодифицирования и макроструктурирования на свойства связки Fe—Mo для алмазного инструмента // *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2013. No. 3. С. 82—91.
24. *Sidorenko D.A., Zaitsev A.A., Kirichenko A.N., Levashov E.A., 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.
25. *Narulkar R., Bukkapatnam S., Raff L.M., Komanduri R.* Graphitization as a precursor to wear of diamond in machining pure iron: A molecular dynamics investigation // *Comput. Mater. Sci.* 2009. Vol. 45. P. 358—366.
26. *Furimsky E., Sears P.* Iron-catalyzed gasification of char in CO₂ // *Energy Fuels.* 1988. Vol. 2. P. 634—639.
27. *Панов В.С., Чувиллин А.М., Фальковский В.А.* Технология и свойства спеченных твердых сплавов и изделий из них. М.: МИСиС, 2004.
28. *Bushmer C.P., Crayton P.H.* Carbon self-diffusion in tungsten carbide // *J. Mater. Sci.* 1971. Vol. 6. P. 981—988.

References

1. *Konstanty J.* Powder metallurgy diamond tools. Oxford: Elsevier, 2005.
2. *Sinteticheskiye sverkhтвердые материалы* [Synthetic ultra-hard materials]. Vol. 2. Ed. N.V. Novikov. Kyiv: Naukova Dumka, 1986.
3. *Uemura M.* An analysis of the catalysis of Fe, Ni or Co on the wear of diamonds. *Tribol. Int.* 2004. Vol. 37. P. 887—892.
4. *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. *Diamond Relat. Mater.* 2013. Vol. 38. P. 118—123.
5. *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. A.* 1990. Vol. 130. P. 257—262.
6. *Ильшченко А.Ф., Осипов В.А.* Алмазный инструмент на

- adgezionno-aktivnykh svyazkakh dlya sverleniya betona i pravki abrazivnykh krugov [Diamond tools for adhesively-active bundles for drilling of concrete and editing abrasive circles]. *Sb. nauch. tr. ISM im. V.M. Bakulya NAN Ukrainy* [Collection of scientific works of the V.M. Bakul Institute of superhard materials of the NAS of Ukraine]. 2010. Vol. 13. P. 450—455.
7. Lakhokin Yu.V. Chemical deposition of nanostructured tungsten and tungsten-alloy coatings from gas phase. *Prot. Met. Phys. Chem.* 2008. Vol. 44. P. 319—332.
8. Berov Z.Zh., Karamurзов B.S., Tlibekov A.Kh., Yakhutlov M.M. Selection of a coating material for diamond grits and optimization of its thickness. *J. Superhard Mater.* 1998. Vol. 5. P. 55—61.
9. Endler I., Leonhardt A., Scheibe H.-J., Born R. Interlayers for diamond deposition on tool materials. *Diamond Relat. Mater.* 1996. Vol. 5. P. 299—303.
10. De Oliveira L.J., Cabral S.C., Filgueira M. Study hot pressed Fe-diamond composites graphitization. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2012. Vol. 35. P. 228—234.
11. Hell J., Chirtoc M., Eisenmenger-Sittner C., Hutter H., Kornfeind N., Kijamnajsuk P., Kitzmantel M., Neubauer E., Zellhofer K. Characterisation of sputter deposited niobium and boron interlayer in the copper—diamond system. *Surf. Coat. Technol.* 2012. Vol. 208. P. 24—31.
12. 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.
13. Ma Zh., Wang J., Wu Q., Wang Ch. Preparation of flat adherent diamond films on thin copper substrates using a nickel interlayer. *Surf. Coat. Technol.* 2002. Vol. 155. P. 96—101.
14. Huang Y., Xiao H., Ma Zh., Wang J., Pengzhao Gao. Effects of Cu and Cu/Ti interlayer on adhesion of diamond film. *Surf. Coat. Technol.* 2007. Vol. 202. P. 180—184.
15. Zhang Z., Chen D.L. Contribution of Orowan strengthening effect in particulate-reinforced metal matrix nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A.* 2008. Vol. 483. P. 148—152.
16. Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A. Features of the effect of nanodispersed additives on the sintering process and properties of powdered cobalt alloys. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2008. Vol. 49. P. 120—126.
17. Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A. Features of the influence of nanodispersed additions on the process of and properties of the Fe—Co—Cu—Sn sintered alloy. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2008. Vol. 49. P. 414—419.
18. Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Zaitsev A.A. Improved mechanical and tribological properties of metal-matrix composites dispersion-strengthened by nanoparticles. *Materials.* 2010. No. 3. P. 97—109.
19. Zaitsev A.A., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Andreev V.A., Rupasov S.I., Sevast'yanov P.V. Diamond tools in metal bonds dispersion-strengthened with nanosized particles for cutting highly reinforced concrete. *J. Superhard Mater.* 2010. Vol. 34. No. 6. P. 423—431.
20. Zaitsev A.A., Sidorenko D.A., Levashov E.A., Kurbatkina V.V., Rupasov S.I., Andreev V.A., Sevast'yanov P.V. Designing and application of a dispersion-reinforced binder based on Cu—Ni—Fe—Sn alloy for cutting tools made of ultra-hard materials. *J. Superhard Mater.* 2012. Vol. 34. No. 4. P. 270—280.
21. Tokova L.V., Zaitsev A.A., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Sidorenko D.A., Andreev V.A. Features of the influence of ZrO₂ and WC nanodispersed additives on the properties of metal matrix composite. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. No. 2. P. 186—190.
22. Sidorenko D.A., Zaitsev A.A., Kirichenko A.N., Kurbatkina V.V., Levashov E.A., Sevast'yanov P.I., Rupasov S.I. Modification of the Fe—Cu—Co—Sn—P metal matrix with various forms of carbon nanomaterials. *Russ. J. Non-Ferr. Met.* 2014. Vol. 55. P. 639—644.
23. Andreev V.A., Gureev A.I., Sevast'yanov P.I., Loginov V.I., Levashov E.A., Loginov P.A., Rupasov S.I., Kurbatkina V.V. Oso-bennosti vliyaniya nanomodifitsirovaniya i makrostrukturovaniya na svoystva svyazki Fe—Mo dlya almaznogo instrumenta [Features of nanomodification and makrostrukturing influence on the properties of Fe—Mo binder for diamond tools]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2013. No. 3. C. 82—91.
24. Sidorenko D.A., Zaitsev A.A., Kirichenko A.N., Levashov E.A., 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.
25. Narulkar R., Bukkapatnam S., Raff L.M., Komanduri R. Graphitization as a precursor to wear of diamond in machining pure iron: A molecular dynamics investigation. *Comput. Mater. Sci.* 2009. Vol. 45. P. 358—366.
26. Furimsky E., Sears P. Iron-catalyzed gasification of char in CO₂. *Energy Fuels.* 1988. Vol. 2. P. 634—639.
27. Panov V.S., Chuvilin A.M., Fal'kovskii V.A. Tekhnologiya i svoystva spechennykh tverdykh splavov i izdeliy iz nikh [Technology and properties of sintered hard alloys and items made of them]. Moscow: MISIS, 2004.
28. Bushmer C.P., Crayton P.H. Carbon self-diffusion in tungsten carbide. *J. Mater. Sci.* 1971. Vol. 6. P. 981—988.