

УДК 539.23:678.026.34

## ОБРАЗОВАНИЕ ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ ПРИ ИОННО-ПЛАЗМЕННОМ НАПЫЛЕНИИ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНОК НА АЛМАЗЕ

© 2019 г. З. Ж. Беров<sup>1</sup>, В. А. Созаев<sup>2</sup>, \*, А. Р. Манукянц<sup>2</sup>, Ю. Н. Касумов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова,  
360004 Нальчик, Россия

<sup>2</sup>Северо-Кавказский горно-металлургический институт (Государственный технологический университет),  
362021 Владикавказ, Республика Северная Осетия–Алания, Россия

\*E-mail: sozaeff@mail.ru

Поступила в редакцию 22.05.2018 г.

После доработки 12.06.2018 г.

Принята к публикации 12.06.2018 г.

Методом растровой электронной микроскопии изучена морфология металлических пленок на алмазе, напыленных ионно-плазменным методом при температуре 600°C в вакууме  $10^{-2}$  Па. Показано, что на поверхности пленок формируются кристаллические образования и игольчатые структуры. Методом рентгенофазового анализа установлено, что образуются в основном соединения  $Ni_mTi_n$ .

**Ключевые слова:** морфология поверхности, металлические пленки, рентгенофазовый анализ, интерметаллические соединения.

**DOI:** 10.1134/S0207352819020021

### ВВЕДЕНИЕ

Прочность закрепления алмазов в мелкозернистой твердосплавной матрице алмазного инструмента определяется особенностями его физико-химического взаимодействия с компонентами связки в процессе спекания инструмента. Поэтому при составлении компонентов связки и разработке технологии изготовления инструмента необходимо учитывать, что алмаз представляет собой химически инертный минерал с неустойчивой метастабильной фазой. Плохая смачиваемость его поверхности расплавами металлов, повышенная чувствительность к высоким температурам, малые размеры и разнообразие форм (геометрически неправильных) осложняют процесс закрепления алмазных зерен в матрице инструмента. Для активации физико-химического взаимодействия поверхности алмаза с компонентами матрицы разработаны различные способы металлизации углерода. Для низкотемпературной металлизации алмазов наиболее приемлемо ионно-плазменное распыление покрытия из тугоплавкого металла, позволяющее производить эффективную дегазацию и очистку алмазных зерен непосредственно перед металлизацией.

Перспективными способами активации поверхности алмаза считают нанесение покрытий из жидкой адгезионно-активной металлической фазы и контактно-реакционное нанесение тугоплавких карбидообразующих металлов [1–6].

Указанные способы обеспечивают формирование между поверхностью алмаза и покрытием переходной зоны (прослойки) из карбидов металла за счет диффузии атомов углерода из алмаза в покрытие. Однако отток атомов углерода из кристаллической решетки алмаза в покрытие создает области с повышенной концентрацией вакансий в приповерхностных участках кристалла, которые коагулируются в микро- и макропоры. Их слияние сопровождается образованием диффузионной пористости и снижением прочности алмазных зерен. Увеличение фактора разрыхления приводит к росту поверхностной энергии пленки [7]. Более того, при высоких температурах спекания матрицы инструмента возобновляются диффузионные процессы с высокой интенсификацией роста числа вакансий, микропор и дислокационных нарушений, которые способны вызвать локальный переход разрыхленной поверхности алмаза в графит. Об этом свидетельствуют результаты [4], согласно которым отжиг хромированных алмазов в вакууме при температуре 1473 К приводит к резкому падению прочности сцепления покрытия с алмазом из-за его графитизации.

На основании изложенного процесс нанесения покрытия на алмазные зерна целесообразно проводить при температурах, исключающих процесс карбидообразования. Согласно результатам [8, 9] ионно-плазменная металлизация улучшает качество импрегнированных буровых коронок и

**Таблица 1.** Интерметаллические соединения при взаимодействии никеля с титановой пленкой

Фаза	Содержание, %	$I/I_{сДВ}^*$	Сингония	Пр. гр.	$a$ , нм	$b$ , нм	$c$ , нм	$\beta$ , град
Ti <sub>2</sub> Ni	13.04	4.170	Кубическая	$Fd\bar{3}m$ (№ 227)	1.1278			
NiTi <sub>2</sub>	15.78		Кубубическая	$Fd\bar{3}m$ (№ 227)	1.1319			
NiTi	11.22	3.050	Моноклинная	$Pm$ (№ 6)	0.2883	0.4622	0.4279	92.0
NiTi	7.34		Моноклинная	$P2_1/m$ (№ 11)	0.2889	0.4126	0.4622	96.8
NiTi <sub>2</sub>	13.59		Кубическая	$Fd\bar{3}m$ (№ 227)	1.1310			

\* Нормированная интенсивность по данным прибора D2-PHASER

существенно повышает технико-экономические показатели их использования.

Материал покрытия при данном способе металлизации выбирают с учетом его химической активности по отношению к углероду, обеспечивающей возможность миграции атомов по границам алмазных зерен при изготовлении инструмента. Процесс миграции атомов материала покрытия должен сопровождаться взаимной поверхностной диффузией, вакансионный механизм которой реализуется на атомарном уровне. Заполнение многочисленных дефектов поверхности технических алмазов материалом покрытия повысит не только их прочность, но и прочность алмазно-металлического контакта, обусловленную когезией.

Настоящая работа посвящена изучению морфологии двухслойного покрытия титан–нихром на поверхности природного алмаза, которое наносили триодной системой ионно-плазменного распыления в вакууме  $10^{-2}$  Па в среде аргона при температурах, не превышающих 873 К. Титан, основной материал покрытия, является самым активным металлом по отношению к углероду. Никель используется при синтезе алмазов в качестве активирующей добавки, его высокая способность смачивать атомы углерода постепенно снижается в процессе насыщения ими. Хром, менее активный по отношению к углероду металл, при высоких температурах изготовления инструмента химически взаимодействует с графитизирующейся частью алмаза. Функциональное назначение покрытия – управление процессами формирования межфазной границы в алмазных инструментах на металлической связке на основе твердосплавных порошков. Подбор металлических связок – отдельная и сложная задача [10]. Однако научный интерес представляет и изучение влияния состава покрытия на состояние поверхности алмаза при изготовлении инструмента.

## МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Металлизированные природные алмазы подгруппы Ind. 3.3 (пластины в виде треугольной

призмы с незначительными дефектами) перед исследованием подвергались в течение 5 мин термообработке в вакууме  $10^{-5}$  Па при температуре 1425 К, соответствующей температуре пропитки медью матрицы алмазных инструментов на основе ВК6. Далее ионно-плазменным методом на алмазы наносили адгезионно-активные металлы (Ni и Cr).

Рабочую камеру откачивали до давления 0.00013 Па и через нить накала термокатода пропускали электрический ток (5 А). Между накаленной нитью термокатода и анодом прикладывали напряжение 250 В и через игольчатый натекаль напускали аргон до зажигания устойчивого тлеющего разряда (0.013 Па). Для дегазации, подогрева и очистки алмазов и материала покрытия на мишень и держатель-перемешиватель порошкового материала подавали отрицательное напряжение (300 В) относительно анода. После завершения процесса очистки с держателя-перемешивателя порошкового материала снимали отрицательное напряжение, а на мишени с распыляемым материалом покрытия его плавно доводили до 0.8–1 кВ. Положительно заряженные ионы аргона бомбардировали поверхность материала покрытия с большой энергией, что приводило к его распылению. Ток тлеющего разряда при осаждении покрытия составлял 50–100 мА.

Привес природных алмазов после нанесения титанового покрытия составил 0.46% от общей массы алмазов, а после нанесения нихрома – 1.53%. Профилографические исследования не показали увеличения шероховатости поверхности алмаза после металлизации и последующей термообработки. Первый слой представлял собой адгезионно-активный металл – титан, второй слой – сплав Ni и Cr. Компоненты Ni и Cr при напылении взаимодействовали с пленкой титана с образованием интерметаллидов.

С целью выяснения механизма образования соединений был проведен рентгенофазовый анализ на установке D2-PHASER ( $CuK_{\alpha}$ -излучение,  $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ ). Морфологию поверхности изучали с помощью растровой электронной микроскопии на установке Phenom.

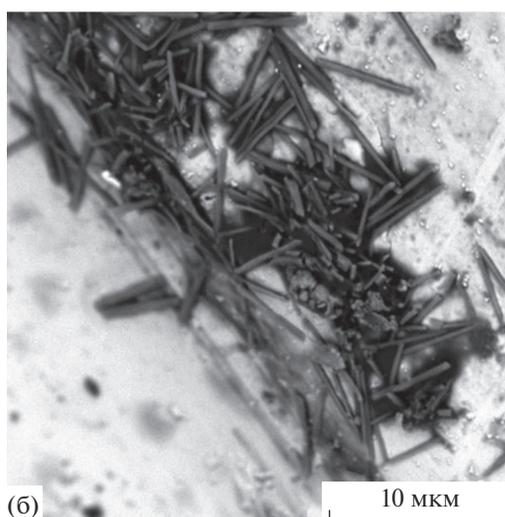
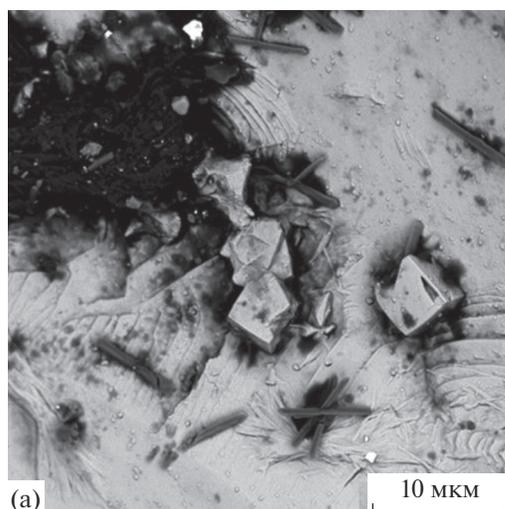


Рис. 1. Морфология поверхности металлической пленки на алмазе, увеличение: а – 7100×; б – 9600×.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Результаты исследований морфологии поверхности алмазов представлены на рис. 1. На отдельных участках наблюдаются кристаллические образования (рис. 1а), на других – игольчатые структуры (рис. 1б). Образование подобных структур – это следствие взаимодействия пленок между собой, а также образования соединений в сплаве никеля с хромом.

Результаты рентгенофазового анализа пленок на алмазе показаны на рис. 2 и собраны в табл. 1. Из таблицы видно, что при взаимодействии с титановой пленкой никель образует соединения  $Ti_2Ni$ ,  $NiTi_2$ ,  $NiTi$ . Фаза  $NiTi_2$  ( $Ti_2Ni$ ) имеет кубическую симметрию  $Fd\bar{3}m$ , а  $NiTi$  – моноклинную (пр. гр.  $Pm$  или  $P2_1/m$ ). Помимо соединений никеля также образуются  $Cr_{23}C_6$  и  $Cr_7C_3$ , причем их соотношение с фазами никеля составляет при-

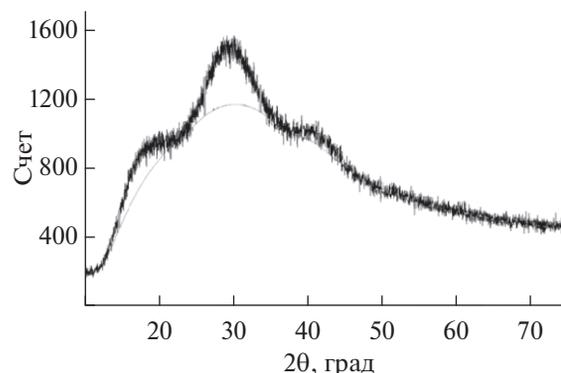


Рис. 2. Диаграмма рентгенофазового анализа металлической пленки на алмазе.

мерно 2 : 1. Возможно, это связано с тем, что атомы хрома диффундируют через пленку  $Ti$ , взаимодействуют с алмазами, и на межфазной границе образуются карбиды хрома. Как следует из диаграммы состояния системы  $Ni-Ti$ , в системе образуются три соединения:  $Ti_2Ni$ ,  $TiNi$  и  $TiNi_3$ . При температуре ниже  $630^\circ C$  соединение  $TiNi$ , возможно, распадается на смесь двух фаз  $Ti_2Ni + TiNi_3$  [11].

Научный и практический интерес представляет взаимодействие компонентов функционального покрытия между собой и с алмазом при температурных режимах спекания алмазосодержащего композита. Подобные исследования проводились в [12]. Два образца в виде брикетов были оснащены природными алмазами в исходном состоянии, а другие два – аналогичными алмазами с двухслойным покрытием ( $Ti + NiCr$ ). Основным материалом покрытия выбран титан, который среди тугоплавких металлов обладает наивысшей химической активностью по отношению к углероду. Его назначение – заполнение вакансий (насыщение “оборванных” связей) на дефектных участках алмаза и создание зародышей для нарастания металлической фазы как в процессе металлизации, так и при спекании матрицы и инструмента. Никель, имеющий неограниченную растворимость в пропиточном материале – меди, предназначен для защиты титанового покрытия от окисления в процессе хранения металлизированных алмазов. Кроме этого, он, растворяясь в меди, не только активизирует процесс смачивания алмазов, но и повышает совместно с титаном возможность капиллярного впитывания жидкого пропиточного материала в дефекты алмазных зерен.

Бездефектные участки алмаза обладают повышенной термостойкостью, их графитизация начинается при температурах  $\sim 1273$  К. Хром, вступающий в химическое взаимодействие с углеродом при данных температурах, предназначен для

нейтрализации графитизирующейся части алмаза, он создает с ним карбидную фазу.

В [12] внимание уделено только основному материалу покрытия – титану, который не в состоянии образовать сплошную карбидную пленку на поверхности алмаза. Некорректно выбрана и величина энергии ионов  $Ag^+$  (1 кВ) для послойного травления алмазосодержащего композита, так как энергия связи в кристаллической решетке алмаза составляет 680 эВ [13].

В [14] указывается, что бомбардировка алмаза ионами аргона как с низкой (300–400 эВ), так и с высокой (3000 эВ) энергией повреждает поверхность алмаза. Это приводит к графитизации различных участков, окруженных разупорядоченным или аморфным углеродом.

### ВЫВОДЫ

С использованием растровой электронной микроскопии изучена морфология поверхности алмазов с нанесенными ионно-плазменным методом пленками (Ti + Ni/Cr). С целью выяснения механизма образования интерметаллидов проводился рентгенофазовый анализ.

На поверхности алмазов на отдельных участках наблюдаются кристаллические образования, на других – игольчатые структуры. Рентгенофазовый анализ показывает, что в основном формируются соединения, связанные с взаимодействием с титановой пленкой:  $Ti_2Ni$ ,  $NiTi_2$ ,  $NiTi$ . Также образуются карбиды хрома.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Поверхностные свойства расплавов и твердых тел и их использование в материаловедении / Ред. Найдич Ю.В. Киев: Наук. думка, 1991. 280 с.
2. А.с. № 507434 (СССР) Шихта для упрочнения алмазов / МКИ В24Д 3/34 // Клевицур С.А., Красовский А.И., Спицын В.И. и др. // Бюлл. “Изобретения. Полезные модели”. № 11. 1976.
3. А.с. № 526678 (СССР) Способ нанесения тугоплавких покрытий на углеродсодержащие материалы / МКИ С23 С 9/02 // Волк Г.П., Лавриненко И.А., Журавлев В.С. и др. // Бюлл. “Изобретения. Полезные модели”. № 32. 1976.
4. Найдич Ю.В., Уманский В.П., Лавриненко И.А. // Алмазы и сверхтвердые материалы. 1980. № 12. С. 1.
5. Найдич Ю.В. Прочность алмазметаллического контакта и пайка алмазов. Киев: Наук. думка, 1988. 136 с.
6. Патент № 2090648 (РФ). Способ нанесения покрытия на алмазы. / МКИ С 23 С. 14/18 // Беров З.Ж., Карданов А.А., Якутлов М.М. // Бюлл. “Изобретения. Полезные модели” № 26. 1997.
7. Гудиева О.В., Коротков П.К., Созаев В.А., Хоконов Х.Б. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2016. № 9. С. 101.
8. Корнилов Н.И., Осецкий А.И., Беров З.Ж., Ашинов С.А. // Повышение качества и надежности геологоразведочной техники. Сб. науч. тр. Л.: ВИТР, 1987. С. 83.
9. Ашинов С.А., Беров З.Ж., Корнилов Н.И., Осецкий А.И. и др. Металлизация алмазов для буровых коронок. М.: ВНЭМС, 1989. 27 с.
10. Елекоева К.М., Касумов Ю.Н., Кутуев Р.А. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2017. № 10. С. 48.
11. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 3. Кн. 1. М.: Машиностроение, 2001. 872 с.
12. Валюхов Д.П., Зленко В.Я., Зорькин А.Э. и др. // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. 2004. № 11. С. 82.
13. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М.: Наука, 1982. 360 с.
14. Алешин В.Г., Смехнов А.А., Богатырева Г.П., Крук В.Б. Химия поверхности алмаза. Киев: Наук. думка, 1990. 200 с.

## Intermetallide Formation during Ion-Plasma Evaporation of Metal Films on Diamond

Z. G. Berov, V. A. Sozaev, A. R. Manukyants, Yu. N. Kasumov

The morphology of metal films on diamond deposited by the ion-plasma method at temperature 600°C in vacuum  $10^{-2}$  Pa are studied by scanning electronic microscopy. Crystalline and needle structures are shown to be formed on the surface of the films. X-ray phase analysis has shown that  $Ni_mTi_n$  compounds are mainly formed.

**Keywords:** surface morphology, metal films, X-ray phase analysis, intermetallic compounds.