

10. Коренблит И. Я., Шендер Е. Ф. Спиновые стекла и неэргодичность // Успехи физ. наук. – 1989. – **157**. – № 2. – С. 267–310.
11. Дорофеев Е. А., Доценко В. С. Спиновые стекла: новая термодинамика // Природа. – 1994. – № 12. – С. 12–22.
12. Имплантированный ионами ксенона кристалл природного алмаза; состояние спинового стекла / О. Н. Поклонская, Н. М. Лапчук, Н. А. Поклонский, С. А. Вырко // 8-я междунар. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом», г. Минск, 23–25 сент. 2009 г.: сб. тр. – Минск: БГУ, 2009. – С. 117–119.
13. Электронный спиновый резонанс и комбинационное рассеяние света в природном кристалле алмаза, имплантированном ионами бора с энергией 92 МэВ / О. Н. Поклонская, Н. М. Лапчук, Н. А. Поклонский и др. // 8-я междунар. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом», г. Минск, 23–25 сент. 2009 г.: сб. тр. – Минск: БГУ, 2009. – С. 120–122.
14. Kien Wen Sun, Ching Yao Wang. Optical properties of a single free standing nanodiamond // J. of Phys.: Conf. Series 92(2007) PHONONS 2007 IOP.
15. Laser heating versus phonon confinement effect in the Raman spectra of diamond nanoparticles / M. Chaigneau, G. Picardi, A. G Hugues et all. // J. of Nanoparticle Res. – 2012. – **14**, N 6. – P. 955.
16. Исследование строения графитов и других sp^2 -углеродных материалов методами микроспектроскопии КР рентгеновской дифрактометрии / С. С. Букалов, Л. А. Михалицын, Я. В. Зубавичус и др. // Рос. Хим. журн. – 2006. – **59**, № 1. – С. 83–91.

Поступила 29.05.13

УДК 621.921.34:621.921.34–413:621.923.4:662.23.05

А. А. Шульженко, чл.-кор. НАН Украины¹; **Е. Е. Ашкинази**, канд. техн. наук,
В. Г. Ральченко, канд. физ.-мат. наук²; **Л. Н. Александрова**, канд. техн. наук;
С. Н. Иванов; **А. Н. Соколов**, **В. Г. Гаргин**, кандидаты технических наук¹; **А. А. Хомич**²;
И. И. Власов, **А. П. Большаков**, кандидаты физ.-мат. наук²; **С. Г. Рыжков**²;
В. И. Конов, чл.-кор. РАН²

¹*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев*

²*Институт общей физики им. А. М. Прохорова РАН, г. Москва*

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРИ СОЗДАНИИ ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ CVD АЛМАЗОВ И АЛМАЗНЫХ ПОРОШКОВ СТАТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Изучены структурные изменения в монокристаллическом CVD-алмазе, помещенного в оболочку из АКТМ, в результате воздействия высоких давлений и температур. Проведена оценка перспектив его использования в качестве рабочей части наконечника для измерения твердости сверхтвердых материалов четырехгранной пирамидой Виккерса.

Ключевые слова: *высокое давление, монокристалл, CVD-алмаз, твердость, индентор Виккерса, комбинационное рассеяние света*

Введение

Монокристаллический CVD алмаз, благодаря своим уникальным свойствам находит широкое применение в инструментах различного функционального назначения. В частности, в настоящее время усилия материаловедов направлены на решение такой фундаментальной проблемы, как управление структурой и свойствами материалов, полученных с

использованием алмазов различного генезиса, с целью создания нового поколения сверхтвердых материалов.

Необходимость и актуальность такой постановки задачи связана с тем, что сегодня наиболее наукоемкими и многообещающими для использования в сложных условиях эксплуатации, являются алмазные композиционные поликристаллические гибридные материалы и технологии их получения.

Примером успешной реализации этого подхода является создание материала «гибридайт» [1], сочетающего уникальные физико-механические и теплофизические свойства поликристаллических CVD алмазов с высокими твердостью, прочностью и термостойкостью поликристаллической алмазной оболочки на основе алмазов статического синтеза, что обеспечивает эффективную работу инструмента в сложных условиях.

Цель настоящей работы – исследовать структурные изменения в монокристаллическом CVD-алмазе, полученном в соответствии с технологией, разработанной в Центре естественно-научных исследований Института общей физики им. А. М. Прохорова РАН (ЦЕНИ ИОФ РАН), при спекании материала на основе монокристаллического CVD алмаза и алмазных порошков статического синтеза в условиях высокого давления и температуры, а также оценить возможность его использования в качестве рабочей части наконечника для измерения твердости сверхтвердых материалов четырехгранной пирамидой Виккерса.

Материалы и методики исследований

Монокристаллические пластины CVD-алмаза толщиной 580 мкм (рис. 1) были выращены из смеси метан–водород в СВЧ плазме в реакторе ARDIS-100 производства ООО «Оптосистемы» (г. Троицк, Россия) по технологии, описанной в [2].

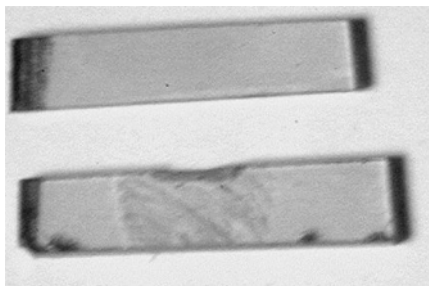


Рис. 1. Внешний вид монокристаллические пластины CVD-алмаза

Спекание при высоких давлениях (НРНТ-обработка) проводили на прессовой установке ДО-043, развивающей усилие до 20 МН с использованием аппарата высокого давления типа «тороид» конструкции ИСМ НАН Украины с диаметром центрального углубления 30 мм. НРНТ-обработку (давление 8 ГПа, температура 1400 °С) образцов монокристаллического CVD-алмаза осуществляли в многопозиционной реакционной ячейке высокого давления [3] согласно методике, описанной в [4].

Спектры рамановского рассеяния и фотолюминесценции были получены с помощью рамановского спектрометра LabRAM HR 800 фирмы Horiba в лаборатории Алмазных материалов СПЯ ЦЕНИ ИОФ РАН им. А. М. Прохорова. Для возбуждения спектров использовался Ag⁺ лазер с основной длиной волны 488 нм. Мощность возбуждающего излучения на выходе лазера составляла 350 мВт. При измерениях лазерный луч фокусировался в область размером 1×1 мкм. При измерениях рамановских линий использовались решетки 1800 и 600 штр./мм, середина диапазона сканирования находилась в 1450 и 1160 см⁻¹ для первой и второй решёток, соответственно. Использовался короткофокусный объектив ×100, фильтр D2 (ослабление возбуждающего сигнала в 100 раз). Щель на входе спектрометра находилась в

пределах 50–100 мкм (для максимально точного разрешения узких линий). Накопление сигнала в течение 60–120 сек было повторено 10–20 раз.

Твердость образцов монокристаллического CVD-алмаза определяли с помощью микротвердомера ПМТ-3 с использованием в качестве индентора алмазной пирамиды Виккерса [5] при нагрузке на индентор 4,9 Н. Размеры диагоналей отпечатка замеряли с помощью оптического микроскопа «Неофот» при увеличении $\times 800$.

Трёхмерный анализ геометрической структуры отпечатка проводили с использованием интерференционного профилометра фирмы ZYGO, оснащенного сканирующим интерференционным микроскопом белого света NewView 6200.

Результаты исследований и их обсуждение

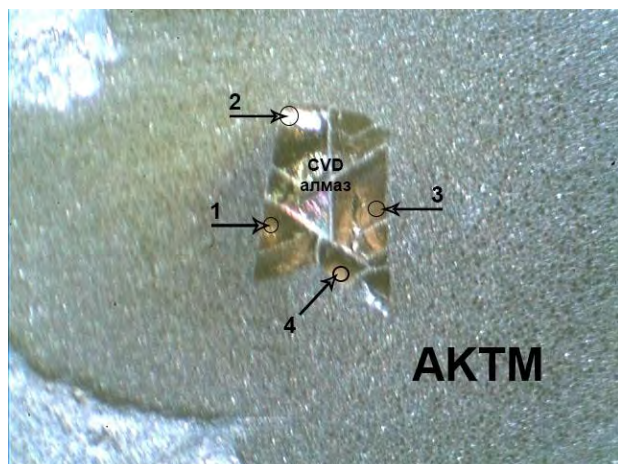


Рис. 2. Образец моноCVD алмаза на подложке монокристалла синтетического алмаза, запеченный в АКТМ

На рис. 2 показан образец моноCVD алмаза в оболочке из алмазного композиционного поликристаллического материала (АКТМ) [6], полученный в соответствии с методикой, описанной в [4]. На этом рисунке отмечены участки (1, 2, 3, 4), на которых осуществляли измерения твердости.

Твердость HV определяли при нагрузке на индентор 5 Н. Ее значение на всех участках образца составляла 120 ГПа, на участке 2 были получены два отпечатка (отмеченные стрелкой на рис. 3 в), соответствующие твердости 130 и 135 ГПа. Внешний вид отпечатков представлен на рис. 3.

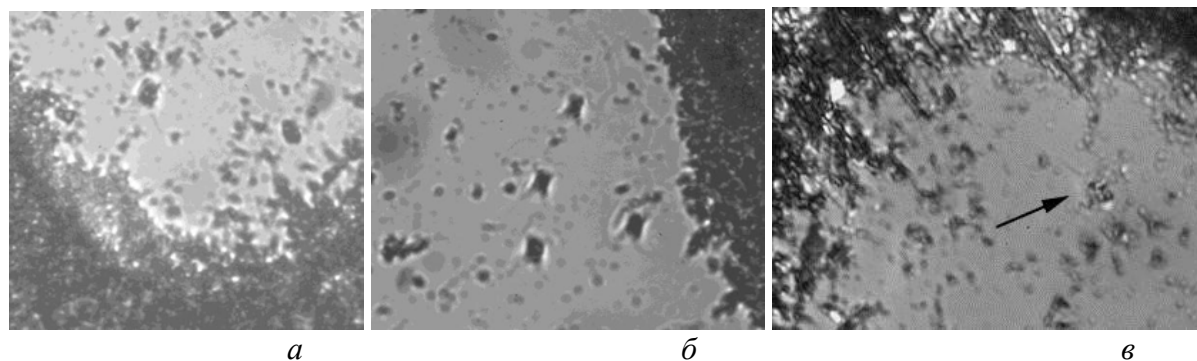


Рис. 3. Отпечатки индентора Виккерса на исследуемых участках образца: а, в – участок 2; б – участок 1

Исходная твердость моноCVD алмаза составила $92,7 \pm 1,5$ ГПа, а твердость подложки из синтетического алмаза – $87,4 \pm 1,5$ ГПа [1].

Как видим, применяемая методика НРНТ-обработки, позволяет повысить твердость монокристаллического CVD алмаза на 30–45% уже при температуре 1400 °С в отличие от результатов, полученных в работе [7].

С использованием интерференционного профилометра фирмы ZYGO был получен трехмерный профиль отпечатка, нанесенного в области с самым высоким значением твердости материала (рис. 4).

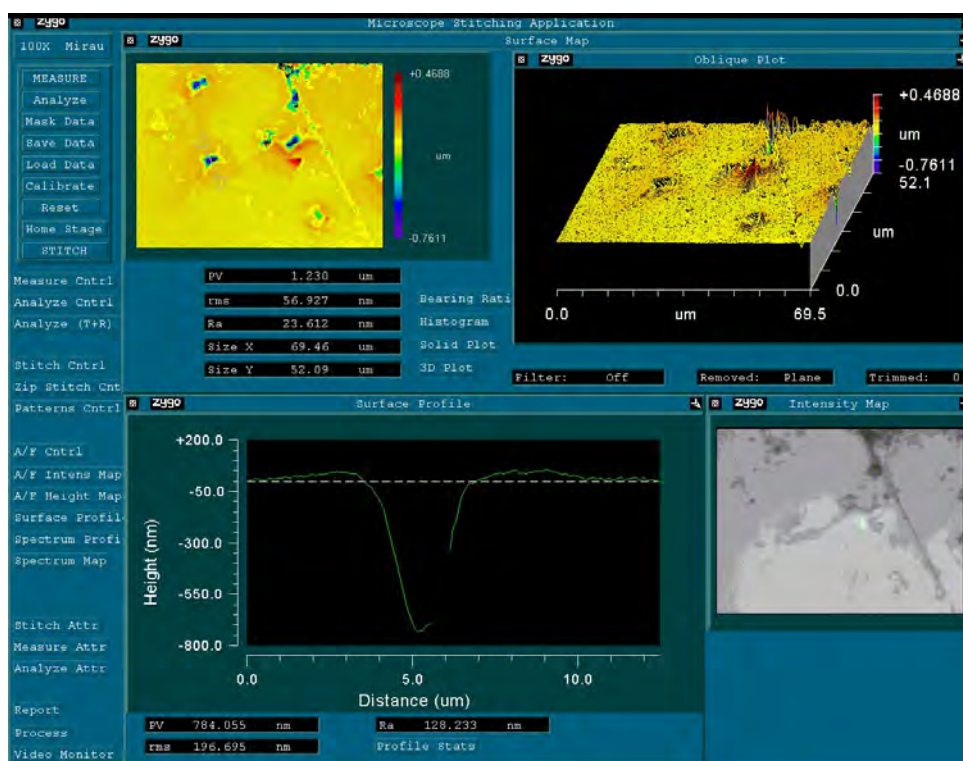


Рис. 4. Результаты интерференционных измерений на интерференционном профилометре фирмы ZYGO

Как видно из рис. 4, с помощью интерференционного профилографа достоверно фиксируется валик, образующийся по периферии отпечатка в следствие пластической деформации материала моноCVD алмаза под воздействием внедряемого индентора, а после снятия нагрузки частично происходит упругое восстановление материала, что приводит к изменению формы отпечатка.

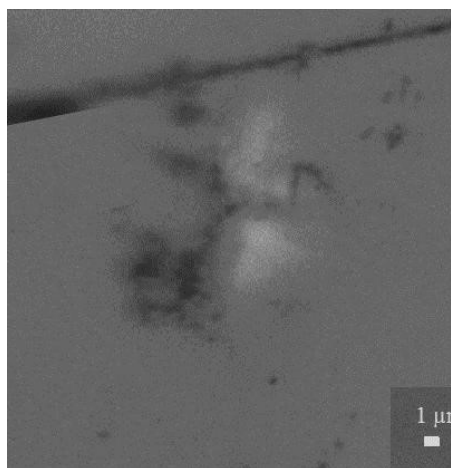


Рис. 5. Изображение во вторичных электронах отпечатка индентора на поверхности монокристалла CVD-алмаза

Измерения рамановских спектров проводили по линии через середину отпечатка вдоль его короткой стороны, аналогично измерениям с помощью интерференционного профилометра (рис. 5).

Во всех точках, где проводились измерения, наблюдаются интенсивные рамановские линии алмаза, а помимо них в зоне воздействия индентора дополнительно фиксируются D- и G-линии, связанные с неупорядоченным sp^2 -углеродом (аморфным графитом), причем больше графита в центре отпечатка. Следовательно, в области, находящейся под индентором, в процессе его внедрения в материал происходит графитизация, либо имело место загрязнение, но это менее вероятно.

Анализ компонентов рамановского спектра в различных точках отпечатка (рис. 6) показывает, в частности, что алмазная линия практически везде немного сдвинута влево и уширена относительно неповрежденной пластины, что говорит о

незначительном растягивающем усилии по одному из направлений кристалла. При этом максимальный сдвиг влево наблюдается на расстоянии 7 мкм от центра, а на расстоянии 9 мкм от центра уже почти не отличается от исходной пластины.

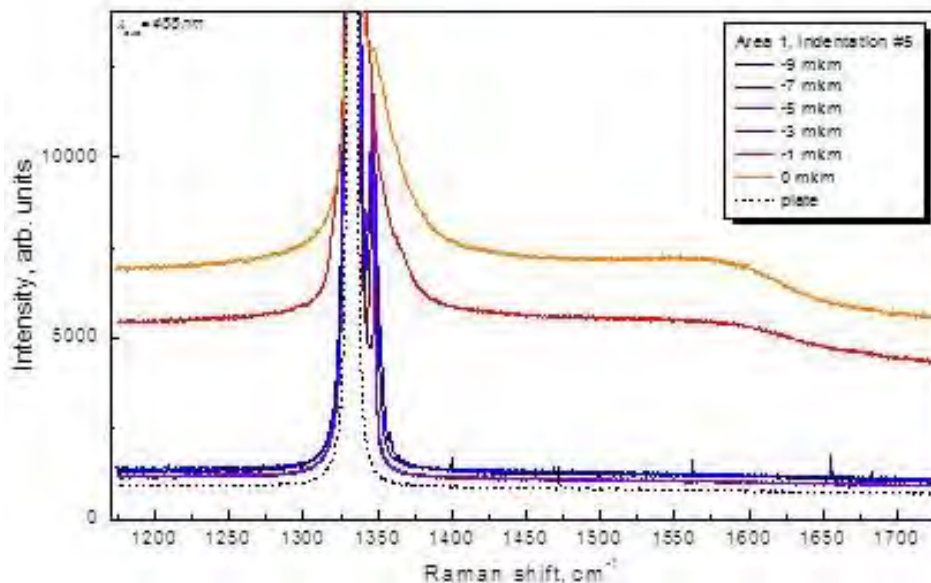


Рис. 6. Рамановские спектры, полученные на различных расстояниях от центра отпечатка

Кроме того, алмазная линия имеет слабоинтенсивную компоненту в районе 1337 см^{-1} , что свидетельствует о наличии в алмазе напряжений сжатия, которые возрастают при приближении к центру следа.

Вероятно, эта компонента относится к тому материалу, который лежит под поверхностью ниже области воздействия индентора.

Были также получены и исследованы рамановские спектры в различных точках отпечатка в более широком диапазоне длин волн (рис. 7).

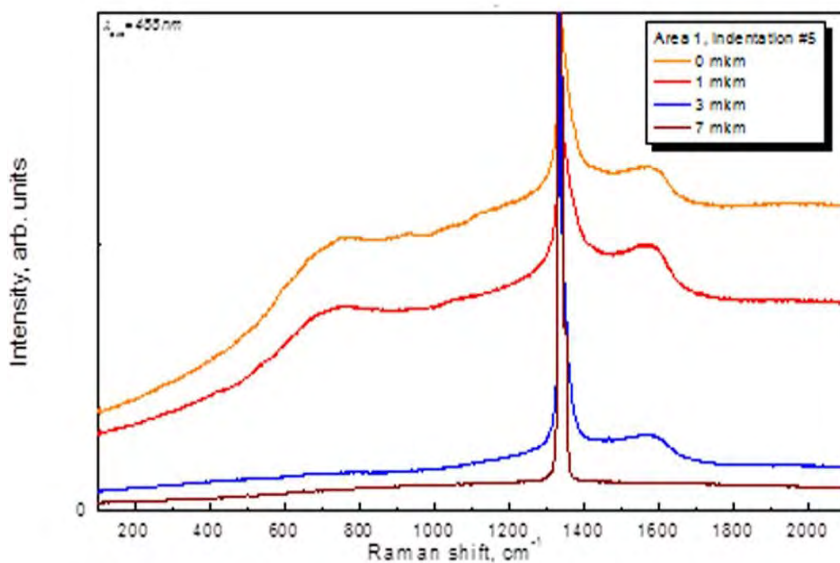


Рис. 7. Рамановские спектры, полученные на различных расстояниях от центра отпечатка в более широком диапазоне длин волн

Как видим из рис. 7, на спектрах в точках 0 и 1 мкм в области $500\text{--}1000\text{ см}^{-1}$ наблюдается набор широких полос, которые аналогичны тем, которые иногда проявляются в образцах

алмаза, облучённых нейтронами или ионами гелия с высокими дозами. Предположительно, эти линии характеризуют сильно разрушенную кристаллическую решётку алмаза.

Анализ всей совокупности полученных спектров указывает на то, что вблизи и внутри отпечатка от индентора алмаз частично переходит в sp^2 -фазу, но остается ненапряжённым, а дальше приповерхностный слой оказывается сжатым, а глубинный, не подвергшийся воздействию индентора, наоборот, растянутым.

Ранее [8] нами была рассмотрена возможность применения композиционного ультратвердого материала на основе поликристаллического CVD-алмаза, закрепленного при высоких давлениях и температурах в оболочке из АКТМ, в наконечниках для определения твердости материалов, в том числе композиционных сверхтвердых материалов. На основании полученных экспериментальных данных был сделан вывод о том, что поскольку технология изготовления пирамиды не позволяет сохранить жесткий каркас из АКТМ вокруг напряженного поликристаллического CVD-алмаза, то при его использовании в качестве индентора как цельного материала теряются все те преимущества, которыми обладает композиционный ультратвердый материал. Поэтому нельзя было утвердительно говорить о целесообразности использования композиционного ультратвердого материала для изготовления наконечника Виккерса для измерения твердости материалов.

В данной работе также была проведена оценка возможности использования в качестве рабочей части наконечника для измерения твердости сверхтвердых материалов четырехгранной пирамидой Виккерса моноCVD-алмаза.

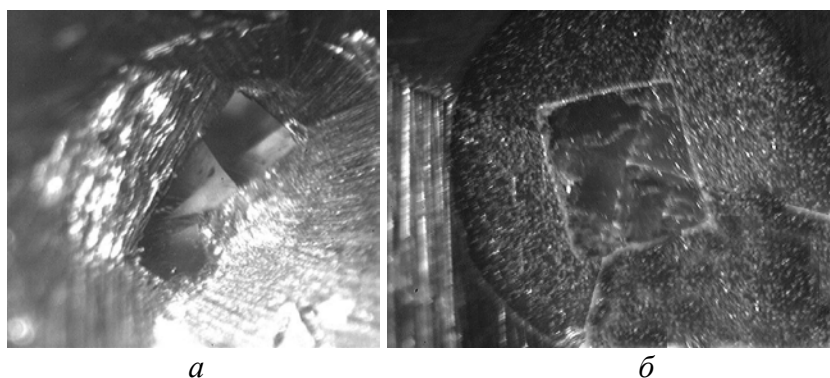


Рис. 8. Внешний вид наконечников, изготовленных из монокристалла CVD-алмаза (а) и CVD-алмаза в оболочке из АКТМ (б)

Были изготовлены наконечники как из монокристалла CVD-алмаза, так и моноCVD-алмаза, помещенного в оболочку из АКТМ (рис. 8).

Пригодность наконечников оценивали при испытании на твердость образцов, изготовленных из сапфира и композитов на основе cBN. Композиты на основе cBN были получены

в ИСМ по принятой технологии: из порошка зернистостью 14/10, а также из порошка cBN с наноструктурной составляющей. Испытания на твердость были проведены при комнатной температуре с использованием микротвердомера ПМТ-3 при нагрузке на наконечник 2 Н. Состояние пирамиды из CVD-алмаза в процессе проведения испытаний контролировали по отпечаткам, оставленным наконечником на эталонном образце из алюминия (рис. 9).

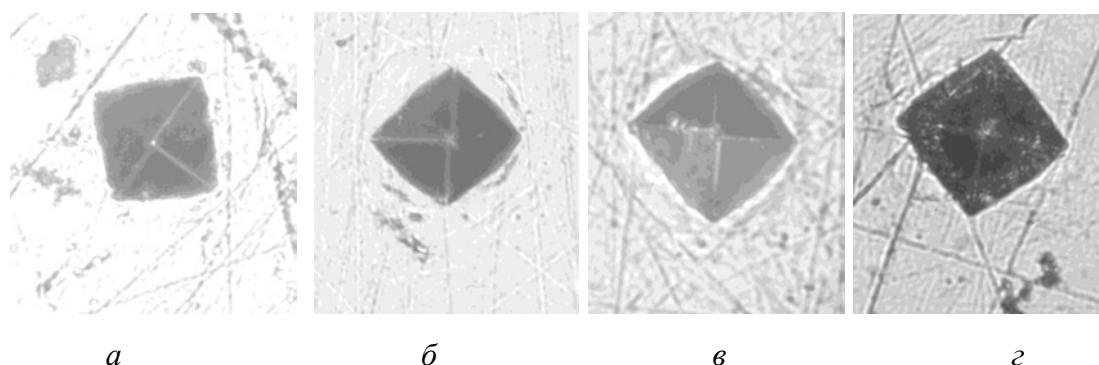


Рис. 9. Отпечатки на эталонном образце из алюминия, полученные при вдавливании пирамиды Виккерса из монокристалла CVD-алмаза при нагрузке на наконечник 2 Н: после: изготовления (а); замеров твердости образца из сапфира (б) и последующих замеров твердости образца из композита на основе cBN(в); замеров твердости образцов из композитов на основе cBN после переогранки пирамиды (г)

После 15 замеров твердости образца из сапфира рабочее состояние пирамиды наконечника признано удовлетворительным по полученным значениям твердости

испытуемого материала и твердости эталонного образца из алюминия, хотя отпечаток на эталонном образце уже имеет появившиеся некоторые признаки затупления вершины пирамиды (рис 3, б) по сравнению с отпечатком пирамиды на эталонном образце после изготовления наконечника. Последующие пять замеров твердости образца из композита на основе cBN зернистостью 14/10, твердость которого почти вдвое превышает твердость сапфира, привели к микроразрушениям на одном из ребер пирамиды и ее вершины (рис. 3, в), что потребовало ее переогранки. После переогранки пирамиды из CVD–алмаза испытания были продолжены при измерении твердости обоих образцов из композиционных материалов на основе cBN, на каждом из которых было проведено по 6 измерений, что привело к необходимости повторной переогранки вершины пирамиды.

Следует отметить, что величина твердости испытуемых образцов, измеренная с использованием пирамиды из CVD–алмаза находится в соответствии с теми значениями, которые были получены ранее на этих же образцах с использованием стандартных наконечников, оснащенных природными алмазами. Принимая во внимание данные по сроку службы наконечников, можно предположить успешное использование в наконечниках для измерения твердости материалов, включая композиционные сверхтвердые материалы с твердостью до 50 ГПа, моноCVD-алмаза в свободном состоянии.

Уменьшение размера образца моноCVD-алмаза (не более 0,7×0,7 мм) в композиционном ультратвердом материале позволит создать в его объеме однородное напряженно-деформированное состояние, что, в свою очередь, позволит повысить эффективность использования композиционного ультратвердого материала в наконечниках при измерении твердости высокотвердых и сверхтвердых материалов.

Выводы

1. Впервые изготовлен индентор для измерения твердости по Виккерсу, с рабочей частью наконечника из монокристалла CVD–алмаза.

2. Полученные результаты измерения твердости, а также возможность использования наконечника после переогранки пирамиды дают основание предположить перспективность использования моноCVD–алмаза для оснащения рабочей части наконечника, используемого при определении твердости различных материалов, включая сверхтвердые.

3. Впервые установлено, что твердость монокристаллического CVD алмаза в оболочке из АКТМ, образованной в условиях НРНТ, увеличивается на 30–45% уже при 1400 °С.

4. Впервые с помощью интерференционного профилометра на трехмерном профиле отпечатка индентора на поверхности монокристалла CVD–алмаза, закрепленного в оболочке из АКТМ, был зафиксирован валик, образующийся по периферии отпечатка в следствие пластической деформации материала моноCVD алмаза под воздействием внедряемого индентора.

5. С помощью Рамановской спектроскопии в зоне воздействия индентора на поверхность монокристалла CVD–алмаза, закрепленного в оболочке из АКТМ, помимо интенсивных линий алмаза дополнительно фиксируются D- и G-линии, связанные с неупорядоченным sp²-углеродом (аморфным графитом), причем больше графита в центре отпечатка. Следовательно, в области, находящейся под индентором, в процессе его внедрения в материал происходит графитизация.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 10-08-01256-а; №12-08-90431-Укр_а), Министерства образования и науки РФ (госконтракт № 16.513.11.3081) и Национальной академии наук Украины (проект № 29-08-13).

Вивчено структурні зміни в монокристалічному CVD-алмазі, що знаходиться в оболонці з АКТМ, в результаті впливу високих тисків і температур. Проведена оцінка

перспектив його використання в якості робочої частини наконечника для вимірювання твердості надтвердих матеріалів чотиригранної пірамідою Віккерса.

Ключові слова: високий тиск, монокристал, CVD-алмаз, твердість, інденитор Віккерса, комбінаційне розсіювання світла.

The structural changes in the single crystal CVD-diamond placed in the shell of AKTM as a result of exposure to high temperatures and pressures have been studied. An assessment of the prospects for its use as a working part of the tip to measure the hardness of superhard materials Vickers four-sided pyramid was carried out.

Keywords: high pressure, single crystal, CVD-diamond hardness, Vickers indenter, Raman scattering.

Литература

1. Свідоцтво України на знак для товарів і послуг № 158183. – Гібридайт. – Опубл. 10.07.12, Бюл. № 13.
2. Получение, структура и свойства монокристаллического CVD алмаза, выращенного в СВЧ плазме / А. А. Шульженко, Е. Е. Ашкинази, В. Н. Ткач и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника, технология его изготовления и применения. Вып. 15. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2012. – С. 241–251.
3. Патент на корисну модель № 21897 Україна МПК СО1 В 31/06, СО1 В 31/04, СО1 В 33/025, СО4 В 35/52, СО4 В 35/573. Спосіб одержання композиційного матеріалу на основі алмазу / О. О. Шульженко, В. Г. Гаргін, Н. О. Русінова. – Опубл. 10.04.07, Бюл. № 4.
4. Novel Hybrid Ultrahard Material / A. A. Shul'zhenko, E. E. Ashkinazi, A. N. Sokolov et al. // Journal of Superhard Materials. – 2010. –32, N 5. – P. 293–300.
5. Глазов В. М., Вигдорович В. Н. Микротвердость металлов и полупроводников. – М.: Металлургия, 1969. – 248 с.
6. Алмазный поликристаллический материал для оснащения бурового инструмента / А. А. Шульженко, Р. К. Богданов, В. Г. Гаргин и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр. – К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2007. – Вып. 10. – С. 189–196.
7. Ultrahard diamond single crystals from chemical vapor deposition / Chih-shiue Yan, Hockwang Mao, Wei Li, J. Qian, Y. Zhao, R. J. Hemley // Phys. Stat. Sol.: A. – 2004. – 201, N. 4. – P. R25–R27 / doi 10.1002/pssa.200409033.
8. О перспективе использования новых сверхтвердых материалов для изготовления пирамид наконечников к приборам измерения твердости / М. Г. Лошак, Л. И. Александрова, А. А. Шульженко и др. // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов. – К.: Ин-т сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2011. – С. 89–95.

Поступила 03.07.13