

# Інструмент, порошки, пасти

---

УДК 621.923

**В. І. Лавріненко**

Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля

НАН України, м. Київ, Україна

*lavrinen52@gmail.com*

## **CVD алмази в алмазному інструменті: особливості та властивості, особливості обробки та застосування в сучасних алмазних інструментах (Огляд)**

*В огляді розглянуто сучасні дослідження із застосування CVD алмазів в алмазних інструментах, особливості монокристалічних і полікристалічних CVD алмазів та CVD алмазних плівок, наведено їхні порівняльні властивості, будову і особливості обробки поверхонь, технологічні особливості отримання алмазних інструментів із робочим шаром з CVD алмазів та застосування таких інструментів. Зроблено аналіз особливостей застосування полікристалічних CVD алмазів у правлячому інструменті.*

**Ключові слова:** CVD алмаз, монокристали, полікристали, алмазні плівки, будова CVD алмаз, властивості CVD алмазів, алмазний інструмент, правлячий інструмент.

Хімічне осадження з парової фази (CVD) – одна з нових технологій лабораторного отримання алмазних продуктів. CVD алмаз виготовляють методом газофазного синтезу, за якого у вакуумній камері за температури від 2000 до 3000 °С з робочої газоподібної суміші метану і водню вуглець осаджується на спеціально підготовленій підкладці з формуванням алмазної структури. CVD алмаз є перспективним матеріалом для виготовлення алмазних інструментів завдяки своїм високим показникам твердості, модуля Юнга та ізотропності.

### **ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО ЛАБОРАТОРНО ВИРОЩЕНІ АЛМАЗИ**

Частка алмазів, що є лабораторно вирощеними, за даними [1], останнім часом зростає, і за прогнозами до 2030 року складе 10 % алмазного ринку в усьому світі. Станом на 2019 рік Китай є найбільшим в світі виробником лабораторно вирощених алмазів, його частка складає 56 % світового виробництва, частка Індії, яка є другим виробником алмазів у світі, складає 15 %,

Сполучені Штати Америки займають третє місце (13 %), але за споживанням мають найбільший ринок (80 % від загального споживання). Відповідно до даних [1], річне зростання виробництва складає 15–20 % зі збільшенням акценту на масу алмазів  $\geq 1$  карат та на якість (прозорі, досконалі та оброблені).

Існують два основних методи виробництва лабораторно вирощених алмазів: за високих тиску і температури (HPHT) та хімічного осадження (CVD) [2]. Прогнозують, що до 2024 року вартість загального обсягу алмазів, отриманих за методом CVD, складе 16,5 млрд доларів США. Водночас, вартість загального обсягу алмазів, отриманих за методом HPHT, складе 11,7 млрд доларів США. Вважають, що останній метод є менш популярним, ніж метод CVD, тому що зазвичай отримують жовті або коричневі алмази, які мають меншу економічну цінність.

У [3] досліджено ринок CVD алмазів. В залежності від їхнього типу світовий ринок поділений на монокристалічні та полікристалічні сегменти CVD алмазів. Сегмент монокристалічних CVD алмазів зайняв найбільшу частку ринку – 66,42 %. За прогнозами до 2026 року обсяг світового ринку CVD алмазів досягне 568,9 млн доларів США, у порівнянні з 364,8 млн доларів США у 2020 році за середньорічних темпів зростання 7,7 % у період з 2021 по 2026 рік.

Для порівняння наведемо дані ще з декількох джерел. Так, за даними [4], сегмент необроблених CVD алмазів має більшу частку на ринку, а сегмент полірованих CVD алмазів меншу частку – біля 47 %, як за загальною вартістю, так і за обсягом, завдяки збільшенню їхнього застосування у ювелірній промисловості. Полірований CVD алмаз високої якості вартує на 30–40 % менше, ніж природний алмаз. Світовий ринок CVD алмазів у 2019 році склав 353,2 млн доларів США і очікується, що до кінця 2026 року він досягне 585,4 млн доларів США, а середньорічний темп приросту складе 7,4 % протягом 2021–2026 рр.

В [5] вказано, що протягом наступних п'яти років ринок CVD алмазів буде мати середньорічний темп зростання прибутку від реалізації 7,7 %, а обсяг світового ринку досягне 464,5 млн доларів США до 2025 року в порівнянні з 345,5 млн доларів США у 2019 році.

Згідно іншого дослідження, опублікованого в *Absolute News Journal* у 2020 р., протягом наступних п'яти років ринок CVD алмазів буде мати середньорічний темп зростання прибутку від реалізації 7,2 %, грошовий обсяг світового ринку досягне 460 млн доларів США до 2024 р. (у 2019 р. було 300 млн доларів США).

Наведене вище показує, що оцінки різних джерел майже співпадають і ринок CVD алмазів буде істотно зростати протягом наступних років.

За методом CVD, згідно [6], алмазні кристали ростуть колоноподібно зі швидкістю 0,1–0,3 мкм/год до необхідної (долі міліметра) товщини (рис. 1). Темна окраска CVD алмазів обумовлена їхньою структурою. Пластини товщиною від 0,5 до 1 мм обробляють і розрізають за допомогою лазера на окремі сегменти заданої форми. Для CVD алмазів характерними є малий коефіцієнт тертя і високі значення твердості та теплопровідності.

Характерною є розробка нових CVD методів вирощування з великою швидкістю (100 мкм/год) крупних (10 карат, півдюйма у діаметрі) монокристалів алмазу, наприклад, в *Carnegie Institution Geophysical Laboratory, Washington, USA* [7]. Для подальшого збільшення розміру кристалів вчені з Інституту Карнегі вирощували CVD методом ювелірні алмази послідовно на шести гранях алмазної підкладки. Із застосуванням цього методу стає можли-

вим тривимірне вирощування безколірного монокристалічного алмазу в межах одного дюйма (~ 300 карат) [7].



Рис. 1. Будова CVD алмазу.

CVD алмази розділяють на три основних групи: монокристалічні CVD алмази, CVD алмазні покриття та полікристалічні CVD алмази.

### МОНОКРИСТАЛІЧНІ CVD АЛМАЗИ: ОСОБЛИВОСТІ ТА ВЛАСТИВОСТІ

Монокристалічний CVD алмаз тепер доступний для застосування в різних областях: від електроніки та оптики до різальних інструментів. Цей метод дозволяє мати точний контроль щільності точкових дефектів у кристалі, що зростає, і дає можливість отримати алмаз високої чистоти, легований бором, з надзвичайно низькою концентрацією точкових дефектів [8].

В процесі росту штучний і природний алмази утворюють переважно поліедри. Однією з ознак контрасту між штучним і природним алмазом є циклічні двійники – закономірні зростки псевдопентагональної симетрії [9]. Вони властиві для штучного алмазу і надзвичайно різноманітні, для природного – менш властиві і більш одноманітні. Ще характерна ознака штучного алмазу – кристалізація у вигляді ще більш складніших двійникових форм – ісокаєдрів, які виявлено серед CVD мікроалмазів. Ісокаєдри CVD алмазу відносяться до циклічних двійників за шпінелевим законом – це форми закономірного зростання чи проростання чотирьох п'ятигранників [9], а загальна форма п'ятигранника задається його будівельною частинкою – октаєдром чи кубооктаєдром.

В [10] колір монокристалів CVD алмазу було досліджено за різної високотемпературної обробки. Найбільш відчутні зміни кольору спостерігали після опромінення з наступним відпалом за 800 °С, тоді як ослаблення сірого відтінку відбувалося після високотемпературного відпалу за високого тиску. Високотемпературний відпал за низького тиску в НВЧ плазмі різного складу і у електродуговому розряді не спричинив помітного впливу на властивості алмазу. Сигнали домішок В, N і Si у CVD алмазах було визначено за допомогою оптичної спектроскопії. Показано, що рожевий відтінок у опроміненіх і відпалених CVD алмазах обумовлено домішками Si.

В [11] монокристалічний CVD алмаз було вирощено на затравці CVD алмазу з орієнтацією (100) в шести шарах до загальної товщини 4,3 мм, причому кожний шар було вирощено в газовому середовищі з підвищеною концентрацією азоту. Показано, що легування азотом є дуже неоднорідним. Цю неоднорідність пояснюють ступінчастим ростом CVD алмазу. Колір легованого азотом алмазу сірувато-коричневий, інтенсивність кольору поступово збільшується з підвищенням концентрації азоту. Континуум поглинання коричневого кольору за інтенсивністю корелює з концентрацією азотних С дефектів, абсорбційний континуум сірого кольору пов'язаний з вуглецевими наноклас-

терами, які можуть утворюватися в плазмі й вбудовуватися в алмаз, що зростає. Кластери вакансій і включення вуглецю можуть бути основною причиною внутрішніх напружень у CVD алмазі. Зроблено висновок, що висока довершеність поверхні затравочного кристалу в мікронному масштабі не є необхідною умовою для вирощування низьконапруженого монокристалічного CVD алмазу з низьким вмістом включень. Кристалографічний порядок на макрорівні є більш важливою вимогою для поверхні затравки.

Аналогічно в [12] показано, що розробка електронних пристроїв на основі алмазу, призначених для роботи з високою потужністю, ускладнена через відсутність монокристалічного матеріалу з низькою кількістю дислокацій. Крім того, останні можуть бути викликані дефектами, такими як пошкодження поліровкою чи забрудненням на поверхні підкладки, або можуть виникати безпосередньо через існування об'ємних дефектів. Також в [12] повідомляли про нову стратегію запобігання дислокацій проникаючих в шари CVD алмазу, яка заснована на селективному маскуванні дефектів, виявлених на поверхні підкладок, наночастинками Pt, що осаджувалися на видовжених дефектах кристала алмазу (рис. 2). Зроблено оцінку взаємодії дислокацій з такими включеними частинками і запропоновано застосування цього методу для зменшення щільності дислокацій у CVD алмазі.

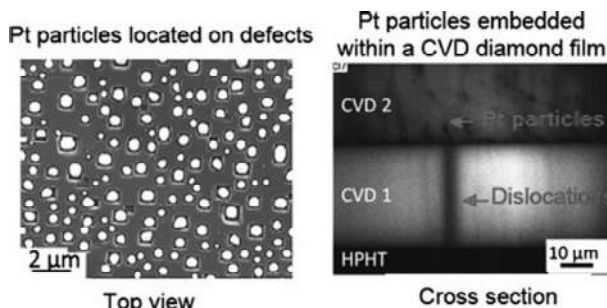


Рис. 2. Наночастинки Pt, осаджені на дефектах кристала CVD алмазу [12].

Велика (5,47 eV) ширина забороненої зони, високий питомий електроопір за кімнатної температури, висока напруга пробою, високі швидкість дрейфу насичення, рухливість носія та теплопровідність роблять монокристалічний CVD алмаз привабливим для застосування в електронних пристроях [13]. Застосування Ib HPHT алмазних підкладок (типовий розмір 3×3 мм) у надчистій газовій фазі в процесі CVD дає можливість виготовлення монокристалічного алмазу високої чистоти, що є економічно вигідним і підходить для промислових застосувань, для яких потрібні монокристалічні CVD алмазні пластини, товщиною не менше 0,25 мм. Перевага монокристалічного алмазу в порівнянні з полікристалічним полягає в тому, що він має вищу рухливість носіїв, а також значно меншу щільність електрично активних пасток і рекомбінаційних центрів [13]. Однак дефекти, утворені під час росту, є все ж обмеженням для електронних пристроїв. В [13] використано фотоструміву спектроскопію з високою оптичною якістю для виявлення концентрацій дефектів монокристалічних алмазних шарів CVD типу Pa. Основний об'ємний дефект в них утворюється із залишкового азоту в камері осадження під час росту алмазів. Інший набір станів дефектів з'являється в ближній ІЧ області нижче початку азотистої фотоіонізації. Ці порівняно невеликі дефекти можуть бути пов'язані з воднем.

Перевагою полікристалічного CVD алмазу є ще і те, що його можна отримувати у вигляді плоских пластин [14]. Однак цей матеріал непридатний для моніторингу рентгенівських мікропроменів через різкі просторові варіації вимірюваного фотоструму та ефекти затримки часової реакції сигналу. В [14] показано, що монокристалічний CVD алмаз може продемонструвати надзвичайно рівномірний просторовий відгук із повним поглинанням фотогенераційного струму. За допомогою монокристалічних алмазних пластин можна успішно керувати як інтенсивністю пучка, так і його положенням в монохроматичному синхротронному рентгенівському промені з чутливістю на рівні  $\sim 12$  нм. Вимірювання в [14] проводили на товстих (110 і 333 мкм) зразках з огляду на простоту обробки, але надалі зразки треба шліфувати до товщини  $< 50$  мкм для моніторингу рентгенівських променів з низькою енергією і з меншими втратами на поглинання.

В [15] розглядали різні методи мікрохвильового плазмового осадження CVD алмазу (MPCVD), які забезпечують стабільні умови та відтворювану якість за доступної вартості. Проведено вимірювання твердості та в'язкості для алмазу, легованого бором. Дані по твердості та в'язкості руйнування наведено на рис. 3 для природних  $Ia$ ,  $IIa$ , синтетичних  $Ib$ , монокристалічних CVD алмазів та монокристалічних CVD алмазів, легованих бором. Без легування бором монокристалічний CVD алмаз, вирощений в суміші  $H_2/CH_4/N_2$ , має низьку ( $15,2 \pm 4,8$  МПа $\cdot$ м $^{0,5}$ ) в'язкість руйнування, порівняно з  $8 \pm 4$  МПа $\cdot$ м $^{0,5}$  для природного  $Ia$ ,  $IIa$  та кольорового CVD монокристалічного алмазу, вирощеного без додавання  $N_2$  до вихідного газу, та  $10 \pm 2$  МПа $\cdot$ м $^{0,5}$  для синтетичного жовтого алмазу  $Ib$ . Виміряна в'язкість руйнування монокристалічного CVD алмазу, легованого бором, змінюється від 22 до 34 МПа $\cdot$ м $^{0,5}$ . Тобто, легування бором монокристалічного CVD алмазу може значно покращити в'язкість руйнування, як мінімум, в 2 рази, не погіршуючи твердість ( $78 \pm 12$  ГПа).

На рис. 3 видно, що порівняно з нелегованими CVD алмазами, леговані бором мають більшу твердість. Посилене зростання як секторів  $\{100\}$ , так і  $\{111\}$ , схоже, значно зміцнює алмаз. Було відмічено, що термообробка за високого тиску ( $p = 6,5\text{--}7,0$  ГПа,  $T = 1900\text{--}2200$  °C) дозволяє поліпшити оптичні властивості та підвищити твердість моно-CVD алмазу. Показано, що досліджені матеріали мають в'язкість руйнування  $> 30$  МПа $\cdot$ м $^{0,5}$ , а це перевищує рівень, якого можна досягти за методом Віккерса. Однак важливо зазначити, що поведінка алмазного матеріалу, який було досліджено, якісно відрізняється від нелегованого. Зокрема, бракує видимих слідів розтріскування. Всі сліди вдавнення на легованому бором монокристалічному CVD алмазі мають тріщини у вигляді візерунків у "м'яких" напрямках  $<110>$  і  $<111>$ , але лінії тріщин уздовж  $<100>$  відсутні. На відміну від кратерів із вдавненням на природних кристалах або кристалах алмазу типу  $Ib$ , які, як правило, містять поперечні тріщини вздовж усіх вищезазначених напрямків, малюнок руйнування на легованих бором кристалах є більш передбачуваним і може бути застосований для подальшого підвищення стійкості до руйнування у разі абразивного застосування [15].

У методі CVD з гарячими нитками (HF-CVD) синтезували монокристалічні CVD алмази діаметром до 100 мкм [16]. З метою підвищення швидкості зростання та запобігання дефектів водночас застосовували нову систему подачі газу, що дозволило вводити  $CH_4$  окремо від  $H_2$ . Вищевказані кристали вирощували у HF-CVD за температури основи 950 °C та 0,3 %  $CH_4$  у вихідному газі та передбачали окрему місцеву подачу метану безпосередньо у

реактор HF-CVD. Як наслідок, підвищується швидкість зростання, а плоскі грані {100} та гладенькі грані {111} свідчать про вищу якість алмазів.

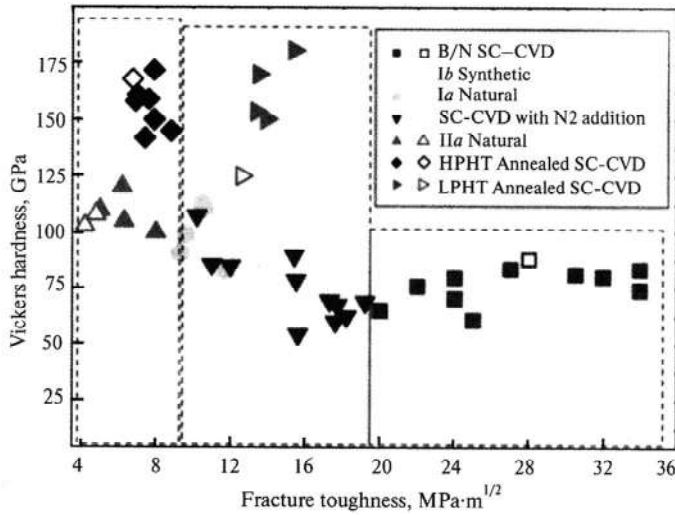


Рис. 3. Твердість і в'язкість руйнуванням за Віккерсом на гранях {100} різних алмазів у напрямку <100>: визначено три зони: ліворуч – значення для природного алмазу типу Ia та IIa; центральна зона – алмаз типу Ib та CVD алмаз; права зона – легований бором CVD алмаз [15].

У [17] частинки алмазу, леговані бором, осаджували методом HFCVD з попередньою обробкою затравочних кристалів та додаванням певної кількості триметилбората в газову суміш. Автори допускали, що за концентрації метану від 500 до 5000 ppm швидкість зростання алмазів може бути збільшена у 1–2 рази. Результати засвідчили, що додавання атомів бору та кисню збільшує швидкість росту кристалів алмазу в 1,2–1,7 рази, крім того, істотно не впливає на морфологію та щільність зерен алмазних частинок. Монокристалічні алмазні порошки (38 мкм) мали гарні властивості, що робить їх придатними для надточних прецизійних процесів обробки.

В [18] досліджували твердість моно-CVD алмазу в оболонці з алмазного композиційного термостійкого матеріалу (АКТМ), сформованого в НРHT умовах. Вихідна твердість моно-CVD алмазу була  $92,7 \pm 1,5$  ГПа, а моно-CVD алмазу в оболонці – 120–135 ГПа, тобто, збільшилася на 30–45 % вже за температури 1400 °C (тоді як температура термобаричної обробки дорівнює 1900–2200 °C). Показано, що структурні зміни в матеріалі, які відбуваються під час наноіндентування моно-CVD алмазу, відповідають пластичному режиму різання крихких матеріалів, а саме, відбувається пластичне деформування шару матеріалу під впливом індентора, а безпосередньо у зоні впливу – створення локального тиску фазового переходу, за якого відбувається перехід з кристалічної фази в металічну, а надалі в аморфну і/або  $sp^2$  фази (графіт, графен).

### CVD АЛМАЗНІ ПЛІВКИ: ОСОБЛИВОСТІ ТА ВЛАСТИВОСТІ

За даними [19], обсяг ринку алмазних покриттів до 2022 р. прогнозується на рівні 2,56 млрд доларів США за середньорічного темпу зростання у 7,8 %. Це обумовлено підвищенням попиту на медичні пристрої з алмазним покриттям, металорізальні інструменти, механічне і електронне обладнання на ринках Європи і Північної Америки. Попит на ці покриття також підвищується у

країнах зі зростаючою економікою, таких як Китай, Індія, Таїланд, Індонезія і Аргентина.

В [20] плівки висококристалічного алмазу отримували за допомогою лазерного мікрохвильового (довжина хвилі – 532 нм) плазмохімічного осадження з парової фази (Laser MPCVD) (рис. 4).

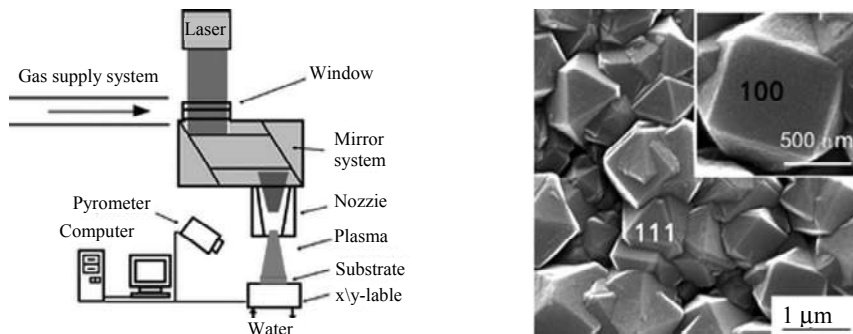


Рис. 4. Алмазні плівки, нанесені методом лазерно-мікрохвильового плазмохімічного осадження з газової фази [20].

Досліджено вплив густини потужності  $E$  лазерного випромінювання на мікроструктуру і властивості алмазних плівок [20]. Лазер посилює процес реакції прекурсор, який зменшує кількість неалмазних компонентів, таких як графіт і аморфний вуглець. За  $E = 40 \text{ Вт/см}^2$  більше метильних радикалів і атомарного водню генерувалося під час взаємодії лазера й плазми, що сприяло росту кристалів. Фазова чистота плівки досягала максимуму, коли повна ширина на напіввисоті раманівського піку досягла мінімуму ( $4,2 \text{ см}^{-1}$ ), а значення твердості (91 ГПа) і модуля Юнга (721 ГПа) досягли максимуму.

В [21] звернено увагу на те, що у разі застосування методу HFCVD наявність відстані між гарячою ниткою розжарювання і підкладкою ( $d_f$ ) має значення. Виявлено, що збільшення значення  $d_f$  призводить до різкого зменшення розміру зерна нанокристалічного CVD алмазу. Встановлено, що легше отримати нанокристалічний CVD алмаз за умов більш високої концентрації  $\text{CH}_4$  або  $\text{Ar}$ . Отже, технологічний параметр концентрації  $\text{CH}_4$  (3–4 % (за масою)) і більш висока концентрація  $\text{Ar}$  (> 40 % за масою) дозволяють забезпечити швидкість росту плівок нанокристалічного CVD алмазу і уникнути збільшення кількості  $sp^2$  фази, викликаної великою  $d_f$ .

В [22] звернено увагу на вплив фактора товщини алмазних плівок. На практиці CVD алмазну плівку застосовують і як звичайну алмазну плівку, і як товсту алмазну плівку. CVD алмазну плівку зазвичай наносять безпосередньо на поверхню карбідної підкладки, тому поліпшення адгезії між плівкою і підкладкою все ще є предметом подальшого дослідження. Загальна товщина товстих алмазних плівок, що утворюються методом CVD з гарячим філаментом (ниткою розжарювання), може досягати сотень мікрометрів або навіть міліметрів, тому час осадження є тривалим. Фактором, що визначає час осадження, є термін служби філамента, тому подовження терміну експлуатації філамента є однією з ключових задач технологій приготування товстої алмазної плівки. Велике значення має вплив карбонізації філамента. Наприклад, це може бути танталовий дріт, що містить 10 % (за масою) вольфраму. Встановлено, що зі збільшенням часу карбонізації філамента щільність утворення зародків алмазу на поверхні матриці збільшується за геометричною прогресією, також зростає адгезія алмазної плівки.

У [23] досліджували трибологічні властивості нанокристалічних алмазних (NCD), мікрокристалічних алмазних (MCD) та легованих бором CVD алмазних плівок, нанесених на титановий сплав (Ti-6Al-4V). Використовували мікротрибометр “куля на диску”, і диски з покриттям ковзали відносно куль з оксиду алюмінію з нормальним навантаженням від 1 до 10 Н. Легований бором зразок диску з NCD покриттям мав найнижчий середній коефіцієнт тертя –  $\sim 0,0804$ , тоді як нелеговані диски з покриттям NCD і MCD мали середні коефіцієнти тертя ( $\sim 0,143$  і  $\sim 0,253$  відповідно). Дослідження за допомогою раманівської спектроскопії виявили, що у першому випадку залишкові напруження були за природою розтягуючими, тоді як залишкові напруження в нелегованих NCD і MCD виявилися стискаючими.

Коефіцієнт тертя і характер зносу CVD алмазних плівок, нанесених на різальний інструмент з твердого сплаву YT14 (WC – 78 %, TiC – 14 %, Co – 8 % (за масою), 90,5 HRA, густина – 11,2), досліджено високотемпературним трибометром за температур 500, 600 і 700 °C. Результати засвідчили [24], що алмазна плівка повністю окислюється за температури 700 °C і утворює CO і CO<sub>2</sub>. Площина (220) алмазної плівки окислюється за температури 500 °C, а площа (110) – за 700 °C. Середні коефіцієнти тертя алмазної плівки за температур 500, 600 і 700 °C дорівнюють 0,55, 0,49 і 0,48 відповідно. Механізмом зносу за 700 °C є переважно знос, викликаний окисленням, і абразивний знос, що супроводжується втомним і адгезійним зносом [24].

### ПОЛІКРИСТАЛІЧНІ CVD АЛМАЗИ: ОСОБЛИВОСТІ ТА ВЛАСТИВОСТІ

Напівпрозорі полікристалічні алмазні плівки товщиною 0,06–1,0 мм в [25] вирощували методом MPCVD. Під час відпалу у вакуумі CVD алмазу за температури вище 1300 °C спостерігали потемнення зразків із появою абсорбційних особливостей, характерних для графітоподібного матеріалу. За допомогою електронного мікроскопу спостерігали утворення на межі зерен аморфного вуглецю та/або гарно закристалізованих графітових шарів, товщиною 5–20 нм, а також внутрішньо зернистих графітових острівків. Встановлено, що міцність алмазних плівок на злом збільшується до 50 % за підвищення температури відпалу (1460–1640 °C), що пояснюють підвищенням напружень стиску внаслідок локальної конверсії алмаз–графіт.

Пластини полікристалічного CVD алмазу діаметром до 100 мм в [26] синтезували у плазмово-хімічному реакторі на основі НВЧ розряду. Його властивості наведено в табл. 1. Полікристалічні алмазні пластини після синтезу мають на поверхні низку хаотично орієнтованих кристалітів розмірами  $\sim 20$  мкм (рис. 5) і тому є необхідною їхня наступна обробка.

**Таблиця 1. Фізико-механічні властивості полікристалічного CVD алмазу за температури 300 К [26]**

Параметр	Значення
Твердість за Кнупом, ГПа	30–110
Теплопровідність, Вт/(м·К)	600–2100
Питомий електроопір, Ом·см	$10^9$ – $10^{14}$
Модуль Юнга, ГПа	900–1100
Міцність на злом, МПа	400–1200
Швидкість звуку, км/с	17,5–18,0
Показник заломлення	2,39



В [27] досліджено термічну стабільність надтвердого полікристалічного алмазного (УНРСД) композиційного матеріалу, отриманого армуванням полікристалічного алмазу після хімічного осадження (СVD) алмазу в потоці аргону за температури 1200 °С. Показано, що твердість СVD алмазу в УНРСД досягає 133±7 ГПа під дією високого тиску і високої температури, а після термообробки зменшується до 109±3 ГПа. Твердість необробленого СVD алмазу дорівнювала 94±4 ГПа.

В [28] показано, що подальше зміцнення алмазного полікристалічного композиційного матеріалу (АПКМ) може бути реалізоване армуванням його полікристалічним СVD алмазом в умовах високих тиску і температури (рис. 6), такий матеріал отримав назву гібридайт.

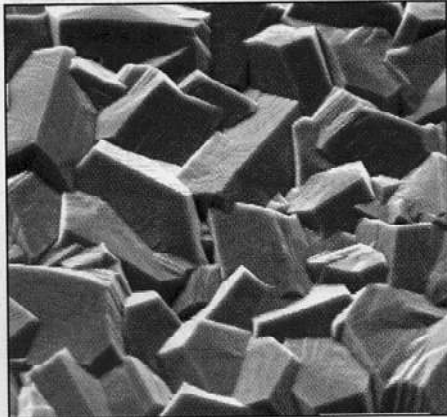


Рис. 5. Типова морфологія поверхні полікристалічної алмазної плівки товщиною 0,1 мм [26].



Рис. 6. Зразки АПКМ з добавкою Ni-Co-WC, армовані пластиною полікристалічного СVD алмазу (в центрі циліндрів) [28].

СVD алмаз може бути як монокристалічним з високою мірою довершеності кристалічної структури, так і полікристалічним із високим вмістом структурних дефектів, які викликають в ньому сильне оптичне поглинання (так званий чорний алмаз) або з довершеною структурою складових його кристалітів (світлий СVD алмаз), який застосовують у оптиці, пристроях для відведення тепла і мікроелектроніці. Оскільки чорний полікристалічний СVD алмаз в залежності від умов отримання також різниться за структурою (дрібнокристалічний, крупнокристалічний, явно виражений стовпчастий) в [29] було досліджено вплив НРНТ обробки на його властивості, що змінюються у процесі створення вказаного вище гібридайта. Досліджували полікристали у вигляді брусків 1,3×1,4×2,5 мм. Термічну обробку зразків гібридайта з СVD алмазом різної структурної довершеності здійснювали у муфельній печі у середовищі аргону за температури 1150 °С протягом 15 хв. Значення твердості отриманих зразків наведено в табл. 2.

Встановлено [29], що СVD-D1 (стовпчаста кристалічна структура) містить три структурні складові, що різняться фазовим складом: перша (основна) – кубічний алмаз, в зернах якого містяться поодинокі двійники, дефекти пакування; друга – дрібнозернисті включення кубічної і гексагональної фаз алмазу (діапазон розмірів зерен у таких включеннях складає 10–60 нм); третя – невпорядкований неалмазний вуглець, що міститься у вигляді включень в кубічній матричній складовій (перша складова) і дрібнозернистих включеннях. Його кількісна частка не перевищує 3–5 % (за об'ємом). СVD-D2 (дріб-

нозерниста структура) містить дві структурні складові, що різняться фазовим складом: перша (основна за кількісною часткою) – кубічний алмаз, в зернах якого містяться поодинокі двійники, дефекти пакування; друга – дрібнозернисті включення (кубічний алмаз + лонсдейліт) у сполученні з неалмазною складовою вуглецю. Діапазон розмірів зерен у включеннях складає 10–20 нм, кількісна частка включень – не менш 10 % (за об'ємом).

**Таблиця 2. Твердість *HV* CVD алмазу**

Структура CVD алмазу	Твердість <i>HV</i> , ГПа	Умови обробки		Джерело
		<i>p</i> , ГПа	<i>T</i> , К	
Монокристал	140–180	> 5	> 1800	[30]
CVD-D1 (вихідний)	85			
CVD-D1 в АКТМ	130	7,7	1600	
CVD-D2 (вихідний)	92			[29]
CVD-D2 (з наявністю неалмазного вуглецю)	95	7,7	1600	

Порівняємо отримані вище дані із відомими. Так, твердість полікристалічного алмазу, отриманого прямим перетворенням з графіту за тиску 25 ГПа і температури 2200 К, дорівнює 140 ГПа [31]. Після термообробки за високого тиску твердість монокристала природного алмазу типу Іа ( $p = 4$  ГПа,  $T > 1800$  К) склала 130–150 ГПа [32], а твердість монокристала CVD алмазу – 160–180 ГПа ( $p = 5$  ГПа,  $T = 1800$ – $2500$  К) [33]. Досягти таких значень твердості можна з розрахунків теоретичної (граничної) твердості, приведених у [34], у відповідності до яких гранична твердість алмазу не може перевищувати 210 ГПа.

В [35] представлено згаданий вище новий гібридний ультратвердий полікристалічний композиційний матеріал, отриманий на основі армування полікристалічного алмазного композиційного термостійкого матеріалу полікристалічним алмазом, вирощеним методом CVD. Встановлено, що термообробка вирощеного полікристалічного алмазу за високого тиску забезпечує підвищення його твердості з 77 до 140 ГПа.

В [36] гібридна твердосплавна пластина була складена з CVD алмазу та полікристалічного алмазного шару. CVD алмаз мав розміри  $0,5 \times 0,5 \times 4,0$  мм та  $0,3 \times 1,0 \times 4,0$  мм. Спікання гібридних пластин провадили за тиску 7,7 ГПа та температури 1800 °С. Структуру і орієнтацію зерен в CVD алмазі оцінювали на основі аналізу дифракції зворотно розсіяних електронів. Було отримано чотири варіанти CVD алмазів: D1, D2, D3, D4.

Відмінною особливістю CVD алмазу D1 є стовпчаста однорідна структура з явно вираженою кристалічною будовою.

Зразки D2–D4 істотно різняться за своєю кристалічною будовою (рис. 7). На рис. 7 видно, що зразок D2 переважно складається з дрібних зерен (~ 10–30 мкм), зустрічаються також і крупні (100 мкм і більше) зерна.

Характерною особливістю зразка D3 є стовпчаста структура з орієнтацією переважно в площині (111). В зразку зустрічаються зерна розміром < 5 мкм. Для зразка D4 характерною є крупнозерниста структура (~ 20–120 мкм). Виявлено [36], що найбільш зносостійкими матеріалами є пластини з CVD алмазу, що мають явно виражену стовпчасту структуру.

Встановлено [36], що твердість пластини CVD за бічної орієнтації складає 88–92 ГПа, а за орієнтації зародковою стороною – 102–112 ГПа. Вихідна тве-

рдість пластини CVD алмазу, що досліджували на зародковій стороні (до спікання), дорівнювала 77 ГПа, тобто, твердість CVD алмазу після спікання в алмазному шарі за умов НРНТ збільшилася на 32–45 %. Твердість алмазного полікристалічного шару складала 51–60 ГПа, тріщиностійкість – 9–10 МПа·м<sup>0,5</sup>.

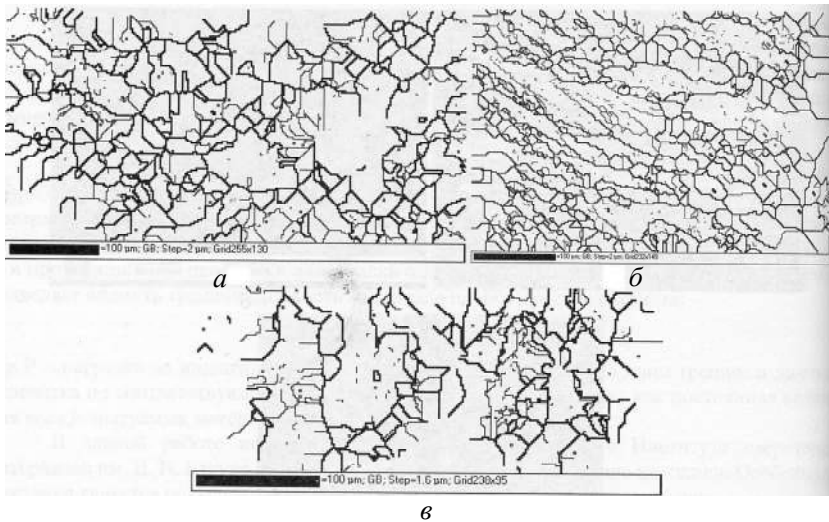


Рис. 7. Розміри і форма зерен CVD алмазів D2 (а), D3 (б), D4 (в) [36].

Як відомо [37], колір зразків CVD алмазу визначається мірою їхньої чистоти і структурної довершеності, що залежать від умов отримання. Так званий “чорний алмаз” є полікристалічним CVD алмазом із високим вмістом структурних дефектів (мікродвійники, дислокації, нанометрові аморфізовані домени), що викликають у ньому сильне оптичне поглинання. Саме такі полікристалічні алмази у вигляді стовпчастих пластин можна застосовувати в алмазному правлячому інструменті. Їхніми перевагами є висока зносостійкість до сколів та руйнування, рівномірна зносостійкість по всій довжині, не залежність від орієнтації матеріалу, гарна термостійкість, алмаз можна використовувати без зв’язки.

Алмазні пластини згідно [38] постачають у вигляді прямокутних пластин різної довжини та розмірів (товщиною від 0,3 до 1,5 мм, шириною від 0,3 до 3,5 мм, довжиною від 0,8 до 5,0 мм).

В [39] наведено інформацію про нові полікристалічні алмазні матеріали CVDITE. Це серія CVD алмазних продуктів, спеціально розроблених для застосування у різальних інструментах і виробках, що піддаються тертю. Дана серія була розроблена у додаток до існуючих серій Syndite та Monodite (табл. 3 і 4).

CVDRESS – це окрема марка CVD алмазів, спеціально розроблена для правки шліфувальних кругів, постачають переважно у вигляді стрижнів (табл. 4), узгоджують із традиційними технологіями виробництва інструментів для правки і мають переваги у довговічності та рівномірному зношуванні, причому здатність до правки не залежить від орієнтації CVD алмазу. CVD алмазні стрижні можна кріпити до корпусу інструмента за допомогою активного твердого припою в неокислювальному середовищі. Через застосування технології шліфування CVD алмазів інструментам можна придати необхідну форму, наприклад конусну або заокруглену.

**Таблиця 3. Порівняння властивостей CVDITE, Monodite та SYNDITE**

Параметр	CVDITE	Monodite	SYNDITE
Густина, 10 <sup>3</sup> кг/м <sup>3</sup>	3,52	3,52	4,12
Твердість, ГПа	85–100	50–100	50
Міцність на руйнування, МПа/м <sup>2</sup>	5,5–8,5	3,4	8,81
Модуль Юнга, ГПа	1000–1100	1000–1100	776
Коефіцієнт Пуасона	0,07	0,07	0,07
Межа міцності під час розтягу, МПа	450–1100	1050–3000	1260
		(залежить від орієнтації)	
Поперечна міцність на розрив, ГПа	1,3	2,9	1,2
Міцність на стиск, ГПа	9,0	9,0	7,60
Теплопровідність за температури 20 °С, Вт/(м·К)	500–2200	600–2200	560
Теплопровідність за температури 200 °С, Вт/(м·К)	500–1100	600–1100	200
Термічна дифузія, см <sup>2</sup> /с	2,8–11,6	5,5–11,6	2,7
Коефіцієнт теплового розширення за температури			
300 К	1,21	1,21	4,2
500 К	3,84	3,84	–
1000 К	4,45	4,45	6,3

**Таблиця 4. Геометричні розміри CVDRESS CDD стрижнів (Серія L), “Element Six SIX ABRASIVES HOLDINGS LIMITED”, Велика Британія**

№ продукту	L200808	L400808	L500404	L500606	L500808
Довжина, мм	2,0	4,0	5,0	5,0	5,0
Ширина, мм	0,8	0,8	0,4	0,6	0,8
Товщина, мм	0,8	0,8	0,4	0,6	0,8

### ОСОБЛИВОСТІ ОБРОБКИ PCD ТА CVD АЛМАЗІВ

Для процесу шліфування різальних інструментів з полікристалічного алмазу (PCD) характерні великий знос шліфувального круга і довготривала обробка через високу твердість PCD. В [40] було проведено випробування на шліфваність PCD і змінено тертя від одиничних зерен на багатозернистий контакт. Було встановлено, що більш низька швидкість різання збільшує продуктивність оброблення.

Особливості алмазного полірування полікристалічних алмазних пластин (ПАП) було розглянуто в [27]. Недоліком у разі механічного полірування ПАП (які є ізотропними і там немає “м’якого” напрямку) на чавунному диску є різке зменшення швидкості з’яому за розмірах оброблюваної ПАП більшої за 10 мм. Шорсткість за *Ra* тут можна зменшити до 30 нм. Механохімічне полірування із застосуванням окислювача складу  $KMnO_4$  дозволяє отримувати *Ra* до 20 нм [20]. У разі використання чавунного диску застосовували алмази АСМ 28/20. Типова шорсткість поверхні, виміряна на достатньо великій площі, що вміщує багато кристалітів, складає за такої обробки 7–15 нм. Отриманню більш низької шорсткості перешкоджає наявність границь хаотично орієнтованих кристалітів, на яких залишаються “сходинки” висотою у декілька нанометрів. В межах окремого кристаліту розміром ~ 100 мкм значення

$Ra$  було  $< 1$  нм (мінімальне значення  $Ra = 0,18$  нм) незалежно від його орієнтації.

Мікрошліфування ПАП виконували алмазними кругами форми 12A2-45° діаметром 250 мм із зернистістю алмазів 7/5 на полімерній зв'язці та зі зернистістю 20/14 на керамічній зв'язці [27]. Встановлено, що за подачі на врізання 0,030–0,005 мкм мінімальна шорсткість за параметром  $Ra$  дорівнювала 2,4 нм. Враховуючи, що значну частку контакту круга з поверхнею ПАП займає зв'язка, то під час розробки полімерної зв'язки особливу увагу приділили наповнювачу, в склад якого вводили антифрикційні компоненти. Використовували зв'язки з меншим коефіцієнтом тертя і максимальною теплопровідністю, це забезпечувало роботу кругів у режимі самозаточування, що мінімізувало зайвий потік теплової енергії в полікристалічний алмаз.

В [41] також досліджено особливості алмазного полірування. Експериментально показано, що товщина алмазу, який обробляють, спочатку збільшується нелінійно на стадії припрацювання, а потім лінійно на наступній стадії стабільного зносу. Для розрахунків розроблено модель, яка враховує аморфізацію поверхні алмазу та товщину з'йому. Більш висока швидкість ковзання збільшує швидкість аморфізації алмазного вуглецю і частоту дряпання алмазними зернами. Водночас більш високий контактний тиск приводить до підвищення площі контакту, внаслідок чого більша кількість алмазних зерен дряпає поверхню алмазної підкладки.

В [42] описано дослідження високошвидкісної обробки (300 м/с) алмазними (природними і синтетичними) частинками зернистістю 70/80 меш CVD алмазних покриттів. Результати засвідчили, що під час взаємодії покриття з алмазними частинками утворюються радіальні й бокові тріщини у покриттях і матеріал видаляється після перетину цих тріщин. Синтетичний алмаз у порівнянні з природним продемонстрував більшу ефективність у руйнуванні CVD алмазного покриття.

Алмаз, нанесений методом CVD, є перспективним матеріалом для виготовлення інструментів для мікрорізання завдяки високим твердості й модулю Юнга та ізотропним характеристикам. В [43] було запропоновано новий комплексний процес лазерно-індукованої графітизації у сполученні з прецизійним шліфуванням для виготовлення CVD алмазного інструмента, що використовують для мікрофрезерування (рис. 8). Під дією лазерного випромінювання на матриці CVD алмазу утворювалися рихлий шар графіту і шар термічного впливу, визначений як пограничний шар. Результати показали, що процес теплопровідності має значення на переході алмаз–графіт. Зі зменшенням густини енергії лазерного випромінювання зменшувалася і товщина як графітового, так і пограничного шару. Діаметр, радіус різальної кромки і радіус біля вершини виготовленого CVD алмазного інструмента для мікрофрезерування склали 400, 2,3 і 2,5 мкм відповідно.

Поверхня великих пластин CVD алмазів є досить шорсткою, її необхідно згладжувати, тобто зменшити хвилястість для покращення поверхні. Найбільш прийнятним методом згладжування може бути механічне полірування з використанням алмазно-абразивних матеріалів. Відомим є також метод [44], який поєднує плазмову випарувальну обробку (NC-PCVM) та плазмове допоміжне полірування (PAP). NC-PCVM та PAP застосовували до різних матеріалів, наприклад, для виготовлення еліптичного дзеркала для фокусування з монокристалічного кремнію і корекції товщини кварцових пластинок, PAP – для згладжування пластин SiC та GaN. В [44] застосовували PCVM та PAP для згладжування CVD алмазної пластини SCD(100) (рис. 9).

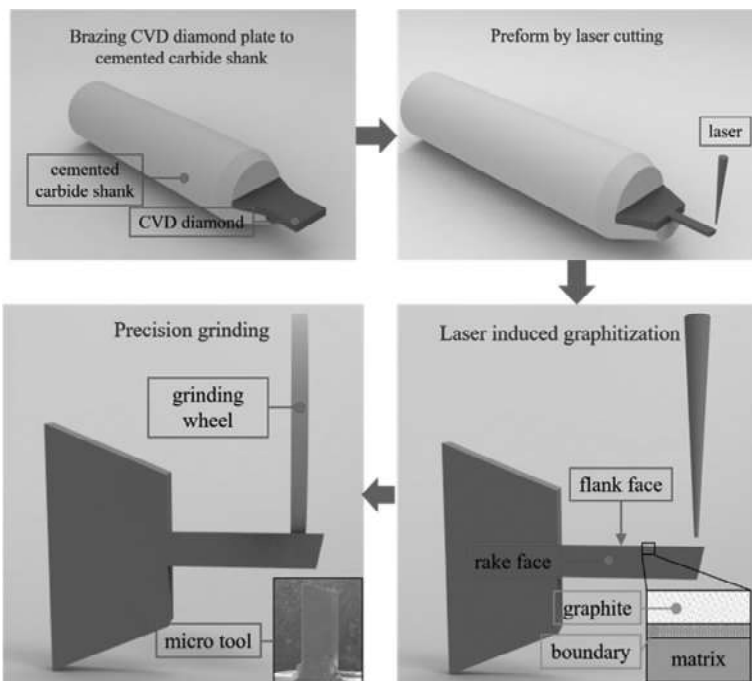


Рис. 8. Комплексний процес лазерно-індукованої графітизації у сполученні з прецизійним шліфуванням, що використовують для виготовлення CVD алмазного інструмента для мікрофрезерування [43].

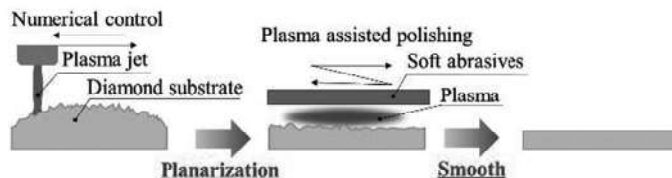


Рис. 9. Концептуальна схема планаризації та згладжування за допомогою плазми за атмосферного тиску [44].

РАР поєднує в собі модифікацію поверхні методом опромінення плазмою та полірування за допомогою м'яких абразивів і його застосовують для згладжування поверхні пластини SCD(100). На рис. 10 показано схему РАР, що використовували в [35], де модифікацію шляхом опромінення плазмою та полірування за допомогою шліфувального круга на основі  $\text{SiO}_2$  проводили одночасно. Параметри обробки: тиск полірування – 242 кПа, час обробки – 2 год, швидкість обертання полірувальної головки – 1000 об/хв. Аргонна мікрохвильова плазма генерується в атмосфері і відбувається чисельно контрольоване сканування струменем плазми поверхні нагрітої пластини SCD. Насадку  $\text{AlN}$  з внутрішнім діаметром 0,5 мм встановлювали в центрі порожнини резонатора. Тильну сторону пластини SCD(100) було пофарбовано у чорний колір для збільшення ефективності поглинання інфрачервоного світла. Пластику SCD під час обробки підігрівали до температури  $\sim 400^\circ\text{C}$ .

Застосовували шліфувальний круг на основі бакелітової зв'язки, що надає йому еластичність, ризик зламу крихкої пластини SCD є низьким. Аргонна плазма безпосередньо не протравлює, а модифікує поверхню алмазу. Діаметр електрода становив 12 мм, діаметр шліфувального круга – 5,0 мм, зернистість

абразиву  $\text{SiO}_2$ , що використовували, –  $\sim 0,3$  мкм, відстань між центрами круга і електрода –  $3,5$  мм.

На рис. 11 наведено запроповану в [44] модель видалення алмазу методом PAP: опромінення плазмою за умов наявності водяної пари гідроксилує поверхню пластин SCD; в результаті реакції дегідратації між гідроксильованими поверхнями SCD та  $\text{SiO}_2$  утворюються зв'язки  $\text{CO-Si}$ ; атоми вуглецю з поверхні пластини SCD видаляються рухом абразивної речовини  $\text{SiO}_2$ .

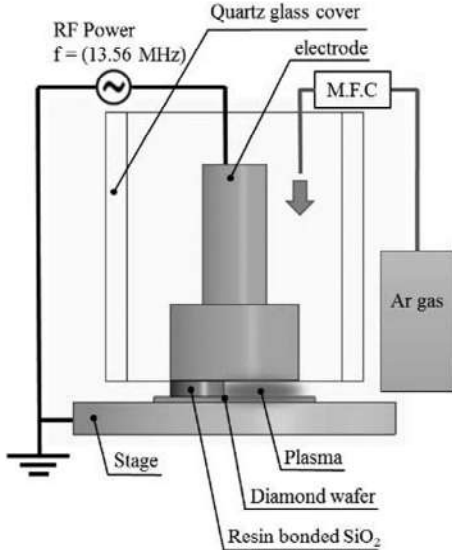


Рис. 10. Схема апарату PAP [44].

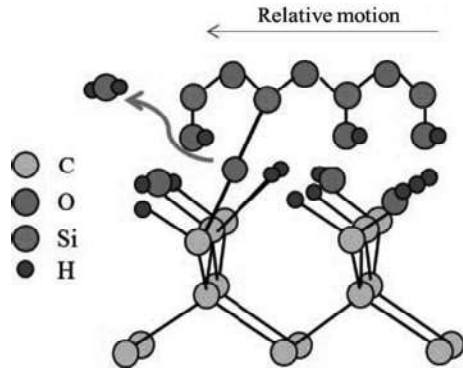


Рис. 11. Запропонована модель видалення алмазу в PAP [44].

Водночас є й інші розробки шліфувальних кругів. Так, в [45] наведено круг для шліфування CVD алмазної плівки, отриманий додаванням заліза і церію в звичайний шліфувальний круг з корунду. Встановлено, що було досягнуто високу (до  $190,77$  мг/год) швидкість видалення матеріалу за швидкості обертання  $200\text{--}500$  об/хв. Показано, що ця збільшена швидкість видалення відбувається за рахунок трибохімічних реакцій: у процесі видалення поверхневого шару алмазу утворюються  $\text{Fe}_2\text{C}$  і графіт. Тобто, результати експериментів засвідчили, що механізм видалення матеріалу – це хімічна реакція між алмазом і залізом та фазове перетворення алмаз–графіт в процесі шліфування (рис. 12).

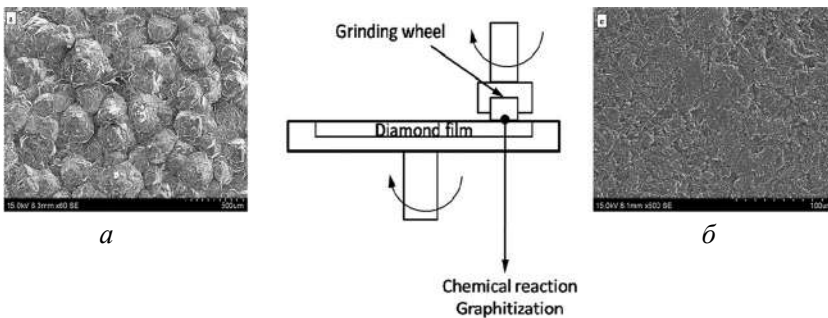


Рис. 12. Поверхня CVD алмазу до (а) і після (б) шліфування [45].

Ще один варіант шліфувального круга на основі CVD алмазу описано в [46]. Такий круг можна застосовувати для ефективної обробки PCD інструмента. Відсутність зв'язки і малий рівень домішок у кристалах приводить до того, що CVD алмаз є більш абразивним за звичайний PCD алмаз. Це дає можливість сформувати інструмент PCD шліфуванням з використанням CVD алмазного диска. На рис. 13 показано матеріал оброблюваного інструмента (стовпчастий PCD діаметром 2 мм, алмазне зерно розміром від 4 до 6 мкм із вмістом Co – 10 % (за об'ємом) (Sumitomo, DA150). Формування напівкулястого наконечника з радіусом 0,1 мм проведено за допомогою імпульсного волоконного лазера (JDS Uniphase, PFL10).

На рис. 14 показано CVD алмазний диск діаметром 15 мм, застосований як інструмент для мокрого мікрошліфування PCD інструмента, з розміром алмазних зерен від 40 до 50 мкм. На диску є направляюча канавка зі зворотним профілем (напівсферична з шириною 189,4 мкм і глибиною 51,3 мкм, шорсткість поверхні вздовж периферійного напрямку  $Rz = 0,5$  мкм), яку утворили на диску методом лазерної обробки та притирання (рис. 15).

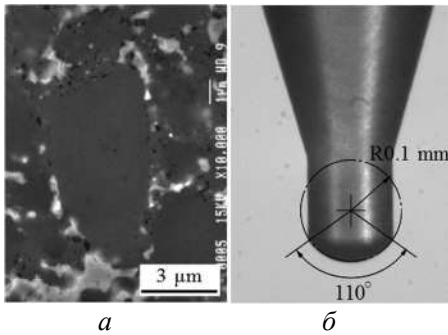


Рис. 13. Стан поверхні (а) інструмента з PCD (б) для мікрошліфування [46].

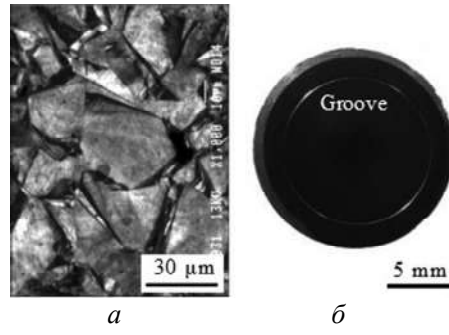


Рис. 14. Стан поверхні (а) CVD алмазного диска (б) для шліфування [46].

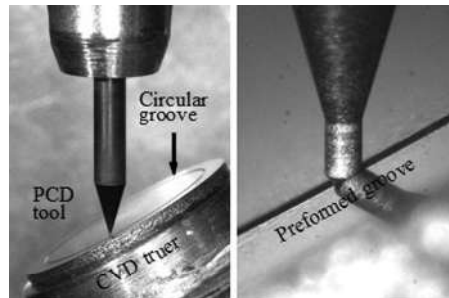


Рис. 15. Процедура шліфування, що включає контакт між інструментом PCD та попередньо сформованою канавкою в CVD алмазному крузі [46].

В [47] показано, як можна отримати шліфувальні круги з CVD алмазами. Після осадження на корпусі інструмента, маленькі та гострі краї кінчиків CVD алмазів виконують роль ріжучих кромки. Вони складаються з безлічі кристалітів, що ростуть поруч, і мають гострокінцеві кінчики. Формування CVD алмазу починається з фази зростання, коли кристали, які закріплені на поверхні на окремій стадії до початку процесу нанесення покриття, ростуть у всі сторони (рис. 16, зліва).

Коли кристали вирости до такого розміру, коли вони торкалися один одного, зростання відбувається переважно у напрямку, перпендикулярному до



поверхні. Тобто, колоноподібні кристаліти утворюють полікристалічний, пористий CVD алмазний шар без зв'язки [47]. Його поверхня утворена кінчиками кристалітів, які мають пірамідальну або тетраедричну форму (рис. 16). Коли осадження триває, деякі кристаліти ростуть швидше, ніж інші, переростаючи своїх сусідів, внаслідок цього кількість кристалітів на поверхні зменшується зі збільшенням товщини шару, розмір кристалітів на поверхні відповідно збільшується (рис. 16, праворуч).

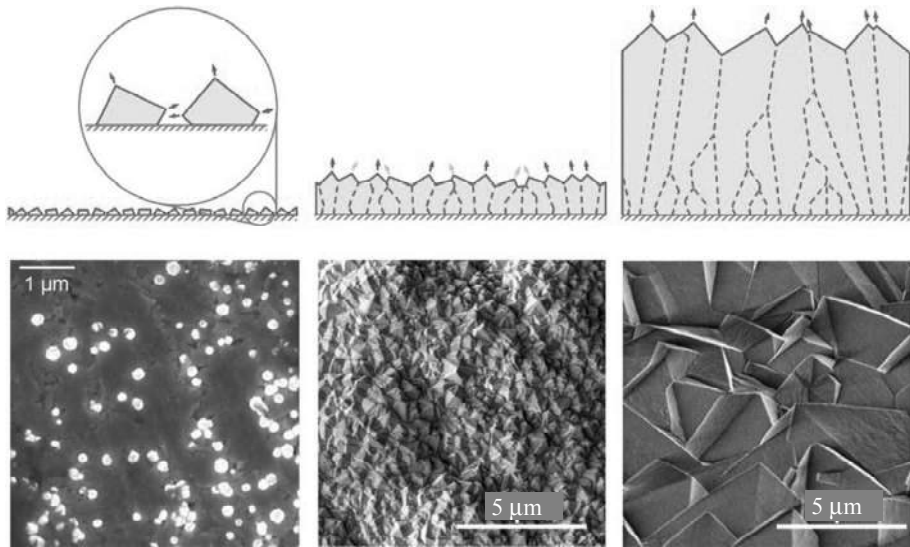
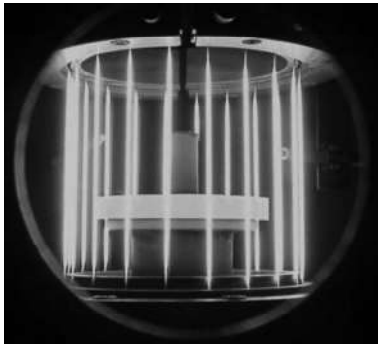


Рис. 16. Формування CVD алмазних шліфувальних шарів: початок (ліворуч), низька зернистість (посередині), велика зернистість (праворуч); схематичний переріз (вгорі) та вигляд зверху SEM (внизу) [47].

Хімічне осадження відбувається у вакуумній камері, наповненою газовою сумішшю водню і 0,5–2,0 % метану за тиску 100 ГПа та загальної витраті газу 1 л за хвилину. Активації газової фази було досягнуто за допомогою танталових дротів (ниток), нагрітих електричним струмом. Час осадження становив від 15 до 80 год, залежно від розміру інструмента та необхідної зернистості робочого шару. Температура інструментів під час нанесення покриття (температура осадження) становила  $\sim 800$  °С. Це обмежує використання для інструмента основних матеріалів корпусу – кераміки, цементованого карбїду і графіту. Кераміка зарекомендувала себе як найкращий матеріал для шліфувальних кругів (особливо нітрид кремнію), а карбїд – для абразивних олівців (бори, наконечники) через вищу міцність, необхідну для цих тонких інструментів. Відшаровування шару CVD алмазу ніколи не спостерігали [47].

Для точного і надточного шліфування отримано різні шліфувальні круги, покриті мікрокристалічними CVD алмазними шарами кристалів різних розмірів – від 0,5 до 25 мкм [47]. На рис. 17 показано круг форми 1A1 діаметром 80 мм під час осадження та після нанесення покриття. Корпус інструмента було виготовлено з нітриду кремнію. Також для механічної обробки скла розроблено торцеві шліфувальні круги (рис. 18, а). Найтонший з них мав товщину алмазного покриття 0,5 мкм (рис. 18, б). За допомогою цього шліфувального круга можна досягти шорсткості заготовки  $Ra$  до 5 нм під час торцевого шліфування скла.

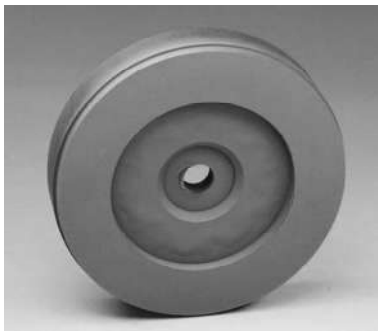


*a*



*б*

Рис. 17. CVD алмазний шліфувальний круг форми 1A1 діаметром 80 мм: під час (*a*) та після (*б*) нанесення покриття методом HFCVD [47].



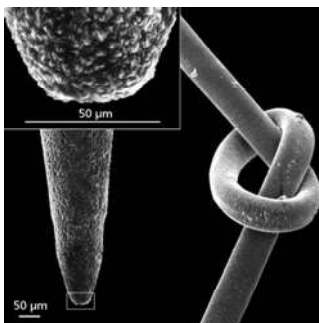
*a*



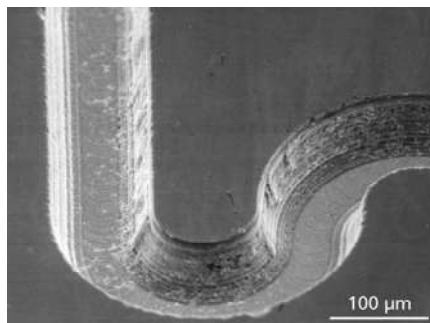
*б*

Рис. 18. Алмазні торцеві шліфувальні круги для шліфування скла діаметром 125 мм, корпус з графітової основи (*a*), нанесений шар CVD алмазів, зображення SEM (*б*) [47].

Оскільки CVD алмазний шліфувальний шар можна наносити майже на будь-яку форму підкладки, то не складно виготовити невеликі абразивні олівці. В якості корпусів інструментів використовують твердосплавні стрижні. Найменший CVD алмазний абразивний олівець мав діаметр 50 мкм (рис. 19). Абразивний олівець показав хорошу ефективність під час шліфування кремнієвих канавок для мікромеханіки [47].



*a*



*б*

Рис. 19. CVD алмазний абразивний олівець, діаметр кінчика – 50 мкм, наконечник інструмента з деталями та людським волоссям для порівняння розміру (*a*); паз, шліфований у кремнії (*б*) [47].

Вище показано, що можна застосовувати CVD алмази для шліфування полікристалічних алмазів. В [48] проведено теоретичний аналіз процесів обробки алмазу алмазними мікропорошками з покриттям, який засвідчив, що покриття повинно відповідати наступним вимогам: прискорювати процес графітизації поверхні оброблюваного алмазу, зменшувати роботу руйнування полікристала алмазу, збільшувати міцність мікропорошків, захищати мікропорошок від графітизації. Покриття з металів і сплавів підвищують міцність алмазу через вплив пластичності металу, що входить у склад покриття, на процес руйнування у відповідності до принципу Ірвіна-Орована, згідно якому, у разі поширення тріщини у квазікрихкому матеріалі, що містить пластичну складову, мікропластичні деформації зосереджені у тонкому шарі матеріалу, що примикає до поверхні тріщини. Доведено [48], що у разі одночасного впливу навантаження на алмаз і контакту алмазу з рідким металом, перехідні метали і кремній знижують міцність алмазу. У якості металу, що інгібує графітизацію алмазних мікропорошків, було вибрано кремній, який утворює з вуглецем міцний у термодинамічному відношенні карбід кремнію, а з киснем – міцний оксид. Присутність SiC і незначної кількості нікелю і олова на міжфазній межі алмаз–покриття оберігає його від графітизації.

### **ЗАСТОСУВАННЯ CVD АЛМАЗІВ У ПРАВЛЯЧОМУ ІНСТРУМЕНТІ**

У [49] висвітлено застосування CVD алмазів у правлячому інструменті. За даними професора Е. Ульмана [49], високоякісний CVD алмаз може мати теплопровідність, що не поступається теплопровідності високочистих натуральних алмазів і може досягати  $\sim 2000$  Вт/(м·К) (для природного алмазу її значення дорівнює 900–2300 Вт/(м·К)). За прийнятних витрат можна забезпечити теплопровідність CVD алмазу в межах 1000–1200 Вт/(м·К). Тобто, такі алмази практично не містять домішки і забезпечують результати, практично аналогічні природним алмазам. В однокристалічних правлячих інструментах алмазні зерна закріплюють в корпусі інструмента за допомогою пайки, закарбування або механічного кріплення. У багатокристалічних інструментах це роблять за допомогою зв'язки (порошків вольфраму, нікелю, твердого сплаву та ін.), а для змочування застосовують такі метали, як срібло та мідь. У тих випадках, коли необхідно виготовити одношаровий алмазний інструмент, алмази закріплюють за допомогою електрохімічного осадження таких металів, як нікель, хром або залізо.

Розглянемо використання такого одношарового багатокристалічного інструмента, як алмазні правлячі ролики. Розробка технології виготовлення нового класу роликів з CVD алмазу є актуальною для прецизійної правки абразивних кругів, що використовують під час шліфування зубчатих коліс. Вказаний вище правлячий інструмент з CVD алмазу майже не розробляють в Україні, однак імпортований інструмент використовують на машинобудівних підприємствах України для правки сучасних абразивних кругів, наприклад, під час шліфування зубчастих коліс та інших виробів. Інформацію про такі розробки в Україні наведено в [50]. Авторами визначено особливості виготовлення правлячого інструмента з CVD алмазу та його використання для правки абразивних кругів під час шліфування.

Для проведення випробування правлячого інструмента з CVD алмазу розроблені [50] та виготовлені зразки правлячих роликів діаметром 150 мм для правки зубошліфувальних кругів. Правлячий ролик мав 180 шт. кристалів CVD алмазу розміром 1,0×0,8×0,8 мм (0,01 карата), які було розміщено з двох сторін ролику по 90 шт. з кожної сторони через 4 градуси один від одного (рис. 20).

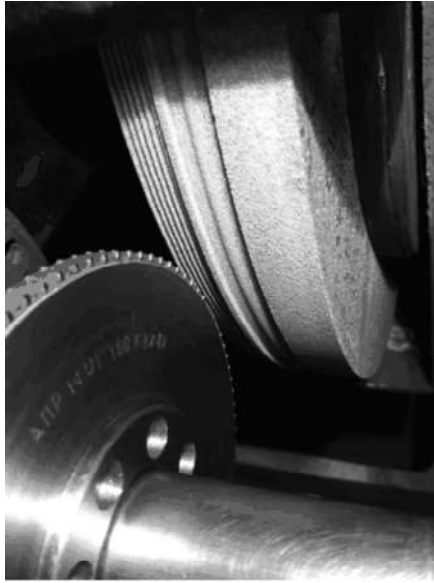


Рис. 20. Ролик з CVD алмазу під час правки шліфувального круга [50].

Отже, з наведеного вище огляду особливостей та способів застосування CVD алмазів можна зробити висновок, що CVD алмази суттєво відрізняються від синтезованих алмазів, отриманих іншими методами, і це дозволяє створити алмазний інструмент з новими характеристиками, які підвищують його довговічність і точність обробки ним.

V. I. Lavrinenko

Bakul Institute for Superhard Materials,

National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv, Ukraine

CVD diamonds in diamond tools: features and properties,  
features of processing and application in modern diamond  
tools (Review)

*The review examines current research on the use of CVD diamonds in diamond tools. Features of monocrystalline and polycrystalline CVD diamonds and CVD diamond films are shown. Their comparative properties are given. Their structure and features of processing of their surfaces are shown. The technological features of obtaining diamond tools with a working layer of CVD diamonds and the use of such tools are presented. Samples of polycrystalline CVD diamonds for the dresser tool and features of their application in the dresser rollers are shown.*

**Keywords:** CVD diamond, single crystals, polycrystals, diamond films, structure of CVD diamond, properties of CVD diamonds, diamond tool, ruling tool.

1. The Global Diamond Report. 2019. bain\_report\_global\_diamond\_report\_2019.pdf
2. Lab-grown diamond industry – statistics & facts. <https://www.statista.com/topics/7108/lab-grown-diamond-industry>
3. CVD Diamond Market. <https://www.industryresearch.co/enquiry/request-sample/16690639>
4. Global CVD Diamond Market Size, Manufacturers, Supply Chain, Sales Channel and Clients, 2020–2026. [www.360marketupdates.com/enquiry/request-sample/15950750](http://www.360marketupdates.com/enquiry/request-sample/15950750)
5. Global CVD Diamond Market Growth 2020–2025. [www.wiseguyreports.com/sample-request/5031536-global-cvd-diamond-market-growth-2020-2025](http://www.wiseguyreports.com/sample-request/5031536-global-cvd-diamond-market-growth-2020-2025)
6. [www.drkaiser.com/fileadmin/user\\_upload/drkaiser\\_de/documents/RU/DR-KAISER](http://www.drkaiser.com/fileadmin/user_upload/drkaiser_de/documents/RU/DR-KAISER)

7. Селиванова А.Г. XXI век – эра алмаза. *Інструментальний світ*. 2005. № 3. С. 18.
8. Ray Spits. Review of recent large single crystal HPHT & CVD diamond synthesis developments. *2nd Int. Industrial Diamond Conf.* 19–20 April, 2007, Rome, Italy.
9. Квасниця В.М., Квасниця І.В. Циклічні двійники кристалів CVD алмазу. *Надтверді матеріали*. 2019. № 6. С. 3–12.
10. Vins V.G., Yelisseyev A.P., Smovzh D.V., Novopashin S.A. Optical properties of CVD single crystal diamonds before and after different post-growth treatments. *Diamond Relat. Mater.* 2018. Vol. 86. P. 79–86.
11. Zaitsev A.M., Kazuchits N.M., Kazuchits V.N., Moe K.S., Rusetsky M.S., Korolik O.V., Kouki Kitajima, Butler J.E., Wang W. Nitrogen-doped CVD diamond: Nitrogen concentration, color and internal stress. *Diamond Relat. Mater.* 2020, Vol. 105, art. 107794.
12. Naamoun M., Tallaire A., Doppelt P., Gicquel A., Legros M., Barjon J., Achard J. Reduction of dislocation densities in single crystal CVD diamond by using self-assembled metallic masks. *Diamond Relat. Mater.* 2015. Vol. 58. P. 62–68.
13. Remes Z., Nesladek M., Tranchant N., Bogdan G. Optical and electronic properties of free-standing single crystal CVD diamond. *2nd Int. Industrial Diamond Conf.* 19–20 April, 2007, Rome, Italy.
14. Morse J., Salomé M., Berdermann E., Pomorski M., Cunningham W., Grant J., O’Shea V. Single Crystal CVD Diamond for Synchrotron X-ray Beam Monitoring. *2nd Int. Industrial Diamond Conf.* 19–20 April, 2007, Rome, Italy.
15. Liang Q., Meng Y.F., Yan C.-S., Krasnicki S., Lai J., Hermawan K., Shu H., Popov D., Yu T., Yang W., Mao N.K., Hemley R.J. Development in synthesis, characterization, and application of large, high-quality CVD single crystal diamond. *Сверхтв. материалы*. 2013. № 4. С. 3–25.
16. Hirmke J., Schwarz S., Hempel F., Stancu G.D., Ropcke J., Rosiwal S. Diamond volume crystal growth in HF-CVD and monitoring gas phase with laser absorption spectroscopy. *Сверхтв. материалы*. 2007. № 3. С. 10–14.
17. Tao Zhang, Feng Qin, Lijun Zhang, Li Gao, Fanghong Sun. HFCVD synthesis of boron-doped microcrystalline diamonds. *J. Superhard Mater.* 2019. Vol. 41, no. 3. P. 143–148.
18. Шульженко А.А., Ашкинази Е.Е., Ральченко В.Г., Соколов А.Н., Александрова Л.И., Гаргин В.Г., Химич А.А., Власов И.И., Большаков А.П., Заведеев Е.В., Рыжков С.Г., Соболев С.С., Конов В.И. Твердость монокристаллического CVD-алмаза и фазовые превращения в нем при индентировании. *Сверхтв. материалы*. 2014. № 5. С. 3–10.
19. <https://www.marketsandmarkets.com/Market-Reports/diamond-coating-market-255400901.html>
20. Meijun Yang, Sunan Bai, Qingfang Xu, Jun Li, Toshihiro Shimada, Qizhong Li, Takashi Goto, Rong Tu, Song Zhang Mechanical properties of high-crystalline diamond films grown via laser MPCVD. *Diamond Relat. Mater.* 2020. Vol. 109. 108094.
21. Biao Deng, Qiuping Wei, Mingkun Yi, Yijie Luo, Liang Li, Kechao Zhou, Li Ma. Coupling effects of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/Ar gas ratios and hot filament-substrate distance on the growth of nanocrystalline diamond. *J. Superhard Mater.* 2020. Vol. 42, no. 3. P. 157–164.
22. Fuming Deng, Cen Hao, Zhenhai Guo, Shuang Wang, Xiang Bo, Zhiyan Zhao. Effects of Carbonization of filaments on CVD diamond thick films prepared by HFCVD method. *J. Superhard Mater.* 2020. Vol. 42, no. 5. P. 287–293.
23. Din S.H., Shah M.A., Sheikh N.A. Tribological performance of titanium alloy Ti-6Al-4V via CVD-diamond coatings. *J. Superhard Mater.* 2018. Vol. 40, no. 1. P. 26–39
24. Kong Dejun, Zhao Wen, Zhang Ling. Friction-wear behaviors of chemical vapor deposited diamond films at high temperatures. *J. Superhard Mater.* 2019. Vol. 41, no. 2. P. 98–105.
25. Ralchenko V., Nistor L., Pleuler E., Khomich A., Vlasov I., Khmelnitskii R. Structure and properties of high-temperature annealed CVD diamond. *Diamond Relat. Mater.* 2003. Vol. 12, no. 10-11. P. 1964–1970.
26. Ральченко В.Г., Ашкинази Е.Е. Условия синтеза, абразивная и лазерная обработка поликристаллического CVD-алмаза. *Інструментальний світ*. 2005. № 3. С. 14–18.
27. Meng D., Yue W., Lin F., Wang C., Wu Z. Thermal stability of ultrahard polycrystalline diamond composite materials. *Сверхтв. материалы*. 2015. № 2. С. 3–10.
28. Ашкинази Е.Е., Шульженко А.А., Гаргин В.Г., Соколов А.Н., Александрова Л.И., Ткач В.Н., Ральченко В.Г., Конов В.И., Большаков А.П., Рыжков С.Г., Богданов Р.К., Загора А.П., Супрун М.В. Алмазный поликристаллический композиционный материал с дисперсно-упрочненной добавкой на основе никеля. *Сверхтв. материалы*. 2013. № 5. С. 95–98.
29. Соколов А.Н., Шульженко А.А., Гаргин В.Г., Котко А.В., Брикса В.П., Богданов Р.К., Загора А.П., Лошак М.Г., Александрова Л.И.. Структура и физико-механические свойства

- тва CVD-алмаза различного кристаллического совершенства в материале гибридайт. *Сверхтв. материалы*. 2013. № 2. С. 29–40.
30. Новіков М.В., Шульженко О.О., Гаргін В.Г. Алмазо-твердосплавна пластина: Пат. на корисну модель 83326 Україна: МПК В22F 7/04 (2006.01), В22F 3/15 (2006.01). Опубл. 10.09.13, Бюл. № 17.
  31. Hitoshi S., Irifune T. Formation mechanism and some properties of superhard nanopolycrystalline diamond synthesized by direct conversion sintering. *J. Jap. Soc. Powder Powder Metall.* 2006. Vol. 53, no. 5. P. 452–458.
  32. Frushou R.H., Li W. Method of making enhanced CVD diamond: Pat. Appl. 20030230232 US: IPC C 30 B 007/00, C 23 C 016/27, C 30 B 021/02, C 30 B 028/06, C 23 C 016/00. Publ. 18.12.03.
  33. Russel J. H., Ho-Kwang M., Chih-shiue Y. Ultrahard diamonds and method of making thereof: Pat. 7115241 US IPC C 30 B 29/04; C 01 B 31/06. Publ. 03.10.06.
  34. Фирстов С.А., Рогуль Т.Г. Теоретическая (предельная) прочность. Доповіді НАН України. 2007. № 4. С. 110–114.
  35. Шульженко А.А., Ашкинази Е.Е., Соколов А.Н., Гаргин В.Г., Ральченко В.Г., Конов В.И., Александрова Л.И., Богданов Р.К., Загора А.П., Власов И.И., Артюков И.А., Петронюк Ю.С. Новый гибридный ультратвердый материал. *Сверхтв. материалы*. 2010. № 5. С. 3–13.
  36. Шульженко А.А., Соколов А.Н., Александрова Л.И., Гаргин В.Г., Осипов А.С., Стасюк Л.Ф., Загора А.П., Богданов Р.К., Ильницкая Г.Д., Супрун М.В., Ткач В.Н., Русинова Н.А. Гибридная алмазно-твердосплавная пластина. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* 2014. Вып. 17. С. 232–240.
  37. Ralchenko V., Nistor L., Pleuler E., Khromich A., Vlasov I., Khmelnskii R. Structure and properties of high-temperature annealed CVD diamond. *Diamond Relat. Mater.* 2003. Vol. 12, no. 10–11. P. 1964–1970.
  38. CVD Diamond for dressing tools. <http://www.hediamond.cn/en/product/25.html>
  39. Element six abrasives treasury limited trademarks (13 records). <https://www.trademarkia.com/company-element-six-abrasives-treasury-limited-3904510-page-1-2>
  40. Ergs T., Müller U., Vits F., Barth S. Tribological conditions in grinding of polycrystalline diamond. *Diamond Relat. Mater.* 2020. Vol. 108. 107930.
  40. Ning Yang, Wenjun Zong, Zengqiang Li, Tao Sun. Wear process of single crystal diamond affected by sliding velocity and contact pressure in mechanical polishing. *Diamond Relat. Mater.* 2015. Vol. 58. P. 46–53.
  42. Wheeler D.W., Wood R.J.K. High velocity erosion of CVD diamond coatings by diamond particles. *Diamond Relat. Mater.* 2018. Vol. 84. P. 32–40.
  43. Guolong Zhao, Ziyi Li, Maoshun Hu, Ning He, Muhammad Jamil. Fabrication and performance of CVD diamond cutting tool in micro milling of oxygen-free copper. *Diamond Relat. Mater.* 2019, Vol. 100, 107589.
  44. Hisaya Dojo, Takaaki Tabata, Katsuyoshi Endo, Hideaki Yamada, Akiyoshi Chayahara, Yoshiaki Mokuno, Kazuya Yamamura. Planarization and smoothing of CVD grown diamond wafer by atmospheric pressure plasma based process. *6th Int. Conf. of Asian Society for Precision Engineering and Nanotechnology (ASPEN2015)*. 15–20 August, 2015, Harbin, China.
  45. Hanqing Xu, Jianbing Zang, Guoping Yang, Shaopei Jia, Pengfei Tian, Yan Zhang, Yanhui Wang, Yiqing Yu, Jing Lu, Xipeng Xu, Pingwei Zhang. High-efficiency grinding CVD diamond films by Fe-Ce containing corundum grinding wheels. *Diamond Relat. Mater.* 2017. Vol. 80. P. 5–13.
  46. Takuya Semba, Yoshifumi Amamoto, Hirokazu Fujiyama. Reactive ion etching of micro-grinding tool made of polycrystalline diamond. *6th Int. Conf. of Asian Society for Precision Engineering and Nanotechnology (ASPEN2015)*. 15–20 Aug. 2015, Harbin, China.
  47. Gäbler J., Pleger S., Schäfer L. CVD diamond layers with a controlled roughness enable high-precision and micro grinding tools. *2nd Int. Industrial Diamond Conf.* 19–20 April, 2007, Rome, Italy.
  48. Ножкина А.В., Костиков В.И., Ральченко В.Г., Стопарева Н.Н., Разбегаев А.Ю., Катаева Э.Р., Заведеев Е.А. Механическая обработка алмазных монокристаллов алмазными порошками с покрытием. *Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. науч. тр.* Вып. 21. Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля, 2018. С. 315–324.

49. Пыжов И.Н., Федорович В.А., Рязанова-Хитровская Н.В., Крюкова Н.В., Клименко В.Г. Некоторые подходы к повышению ресурса работы алмазных карандашей. *Сучасні технології в машинобудуванні*. 2014. Вип. 9. С. 134–141.
50. Пашенко Є.О., Рябченко С.В., Кухаренко С.А. Виготовлення правлячих роликів з CVD-алмазу. *Современные вопросы производства и ремонта в промышленности и на транспорте: Материалы 20-го Междунар. науч.-техн. семинара, 23–28 марта 2020 г.*, г. Тбилиси. Киев: АТМ України, 2020. С. 133–135.

Надійшла до редакції 09.02.21

Після доопрацювання 28.05.21

Прийнята до опублікування 17.08.21