

**Danhui Han^{1,*}, Binhao Wang¹, Chong Peng¹, Cui Lyu²,
Guangtong Zhou¹, Changjian Geng¹, Xinying Wang¹,
Bingtao Hu¹**

¹State Key Laboratory for High Performance Tools,
Zhengzhou Research Institute for Abrasives & Grinding Co., Ltd,
Zhengzhou, P.R. China

²School of Materials Electronics and Energy Storage,
Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou, P.R. China

*baoyanl@126.com

Кероване травлення алмазу за допомогою карботермічного відновлення

Досліджено поведінку карботермічного відновлення системи Fe_2O_3 –C на кристалічних площинах алмазу (100) і (111) за температури 1000 °C і показано, що Fe і FeO, які утворюються в результаті відновлення Fe_2O_3 вуглецем, є основними активними речовинами, що сприяють травленню. Однак між двома кристалічними площинами було виявлено значні відмінності в механізмах травлення. На площині (111) переважало ступінчасте травлення, що призвело до утворення трикутних пірамідальних ямок, причому ступінь травлення зменшувався зі збільшенням вмісту вуглецю. На площині (100) утворилися квадратні ямки, а більший вміст вуглецю сприяв глибшому травленню. Це дослідження пояснює механізм регулювання анізотропного травлення, вплив складу сировини на морфологію травлення та створює теоретичну основу для контрольованого процесу травлення алмазу.

Ключові слова: алмаз, травлення, Fe_2O_3 , FeO, карботермічне відновлення.

ВСТУП

Алмаз, як надтвердий матеріал, широко використовують в багатьох галузях промисловості завдяки його унікальним фізичним і хімічним властивостям [1, 2]. Виняткова твердість, висока теплопровідність, низький коефіцієнт тертя та чудові оптичні та електричні властивості зробили його незамінним матеріалом для виробництва прецизійних інструментів, електронних пристроїв, оптичних компонентів тощо, однак надзвичайна твердість алмазу також створювала значні проблеми під час їхнього виготовлення. Тому прецизійне травлення алмазу [3–5] є критично важливим для таких ключових застосувань, як виробництво інструментів, обробка поверхонь та інтеграція матеріалів.

У галузі обробки поверхні алмазів системи травлення за участю заліза виявилися особливо перспективними, про що свідчать численні останні дослідження [6–10]. Залізо та його оксиди (такі як Fe_2O_3) можуть ефективно сприяти травленню алмазів завдяки взаємодії з ними за високих температур. Дослідження [6, 7] продемонстрували, що Fe може хімічно реагувати з алмазом за підвищених температур з утворенням газоподібних продуктів і тим самим

досягати травлення. Fe_2O_3 , поширена сполука заліза, має високу хімічну реактивність за високих температур і може слугувати ефективним засобом у процесі травлення алмазів [8]. Однак дослідження, які існують, загалом зосереджуються на механізмах дії чистого заліза або окремих оксидів, тоді як систематичні дослідження динамічного процесу та принципів регулювання кількості Fe_2O_3 і вуглецю в синергетичному травленні алмазів залишаються недостатніми.

Метод карботермічного відновлення [11], як класичний процес виробництва чавуну, широко застосовують в промисловому виробництві. Завдяки своїй ефективності та добре відпрацьованим технічним характеристикам, він забезпечив міцну основу для розвитку сталеливарної промисловості. В процесі карботермічного відновлення вуглець діяв як відновник, що перетворює Fe_2O_3 на активне залізо за високих температур, одночасно регулює атмосферу реакції (наприклад, парціальний тиск CO/CO_2), що дозволяло точно контролювати швидкість травлення та морфологію алмазу. З огляду на це, в даному дослідженні Fe_2O_3 і сажу використовували як речовини для травлення частинок алмазу завдяки карботермічному відновленню. Метою даної роботи було досягнення ефективного та контрольованого травлення частинок алмазу за допомогою оцінки ефектів травлення та дослідження механізмів реакції.

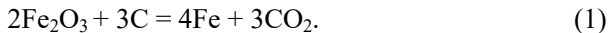
ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ПРОЦЕДУРА

Експериментальні матеріали

В якості об'єкта дослідження використовували високочисті синтетичні монокристалічні частинки алмазу (придбані у компанії Henan Nachi New Materials Co., Ltd. (Китай), 45/50 меш, 170/200 меш, 50 мкм, 20 мкм, чистота > 99,9 %). До складу травильних середовищ входили Fe_2O_3 аналітичного класу (Qinghe Andy Metal Materials Co., Ltd. (Китай), середній розмір частинок – 1 мкм) та технічна сажа (Tianjin Carbon Black Factory (Китай), розмір частинок – 30 нм). Для обробки після корозії використовували щавлеву кислоту аналітичного класу (Tianjin Zhonglian Chemical Reagent Co., Ltd. (Китай)).

Підготовка зразків

Відповідно до складів, наведених у таблиці, точно зважені порошки Fe_2O_3 і сажі змішували з частинками алмазу у співвідношенні 10:1 % (за масою). Така комбінація забезпечувала повне карботермічне відновлення Fe_2O_3 до металічного Fe і CO_2 за високих температур, причому склад зразка 3 досягав стехіометричного перетворення:



Вміст сировини, % (за масою)

Зразок	Алмаз	Сажа	Fe_2O_3
0	0,4		4
1	0,41	0,11	4
2	0,42	0,225	4
3	0,45	0,45	4
4	0,49	0,9	4
5	0,54	1,35	4

Суміш подрібнювали в кульовому млині з нержавіючої сталі за швидкості 150 об/хв протягом 2 год для забезпечення однорідності. Потім подрібнений порошок переносили в тигель з оксиду алюмінію, послідовно покривали графітовими листами, як бар'єром для дифузії сажі, і порошком сажі, що виконував подвійну функцію відновника і поглинача кисню. Запечатаний тигель нагрівали в трубчастій печі від температури навколишнього середовища зі швидкістю 20 °C/хв до 1000 °C, витримували протягом 1 год і охолоджували в печі. Отримані алмази просівали, обробляли 10 % щавелевою кислотою за температури 65 °C протягом 12 год для видалення залишків травильних речовин, нейтралізували, промивали деіонізованою водою і сушили.

Характеристика

Фазовий склад аналізували методом рентгенівської дифракції (РД, Rigaku D/тах-2500, випромінювання $\text{CuK}\alpha$). Морфологію поверхні вивчали за допомогою сканувального електронного мікроскопа (СЕМ). Для дослідження хімічного складу поверхні зразки алмазів аналізували методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС).

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 показано РД-діаграми зразків алмазу, синтезованого з різним співвідношенням сировини, після витримки за температури 1000 °C протягом 1 год і подальшого промивання кислотою. З використанням однофазного Fe_2O_3 , як травильного агента, поверхня частинок алмазу залишалася в цілому відносно гладкою, з прямими границями зерен (див. рис. 1, *а*). На гранях кристалів і границях зерен було виявлено невелику кількість нерівномірно розподілених травних ямок розміром від 5 до 15 мкм. Серед них кількість травних ямок на площині (111) була дещо більшою, ніж на площині (100), що свідчить про те, що Fe_2O_3 проявляє переважно травильні властивості щодо алмазних частинок.

Після обробки методом карботермічного відновлення алмазні частинки зазнали сильної дії травлення, в результаті чого на поверхні зерен з'явилися численні пори (див. рис. 1, *б-е*), а деякі більші отвори мали діаметр до 5–20 мкм. Травлення на межі зерен також було дуже вираженим, що призвело до втрати їхньої первісної прямої морфології та ускладнило чітке визначення їхнього розташування.

Наступне дослідження було зосереджено на площинах (100) і (111) частинок алмазу з метою більш глибокого аналізу явищ їхнього травлення.

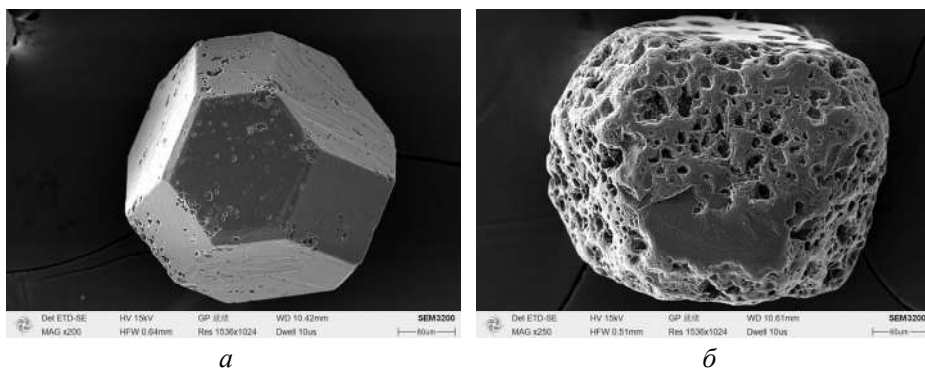


Рис. 1. Морфологія зразків алмазів: 0 (*а*), 1 (*б*), 2 (*в*), 3 (*г*), 4 (*д*), 5 (*е*).

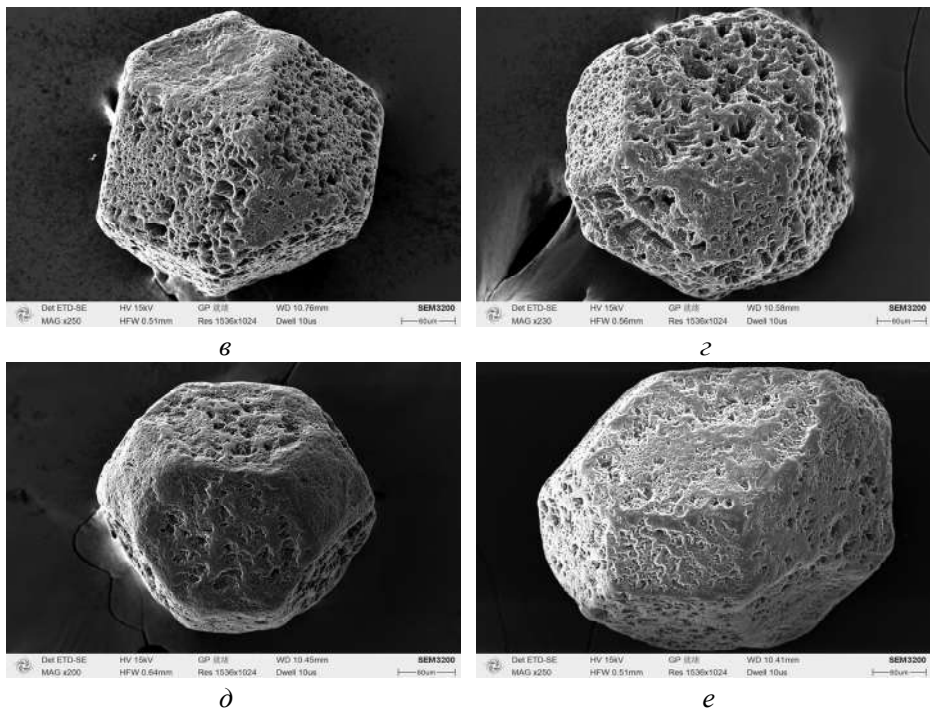


Рис. 1. (Продовження).

На рис. 2 представлено результати травлення площини (111) для кожного зразка. Після травлення однофазним Fe_2O_3 на поверхні алмазу було виявлено лише невелику кількість ямок (див. рис. 2, а). Ці ямки мали трикутну пірамідалну форму, довжину сторін від 1 до 5 мкм і глибину від 0,5 до 2 мкм.

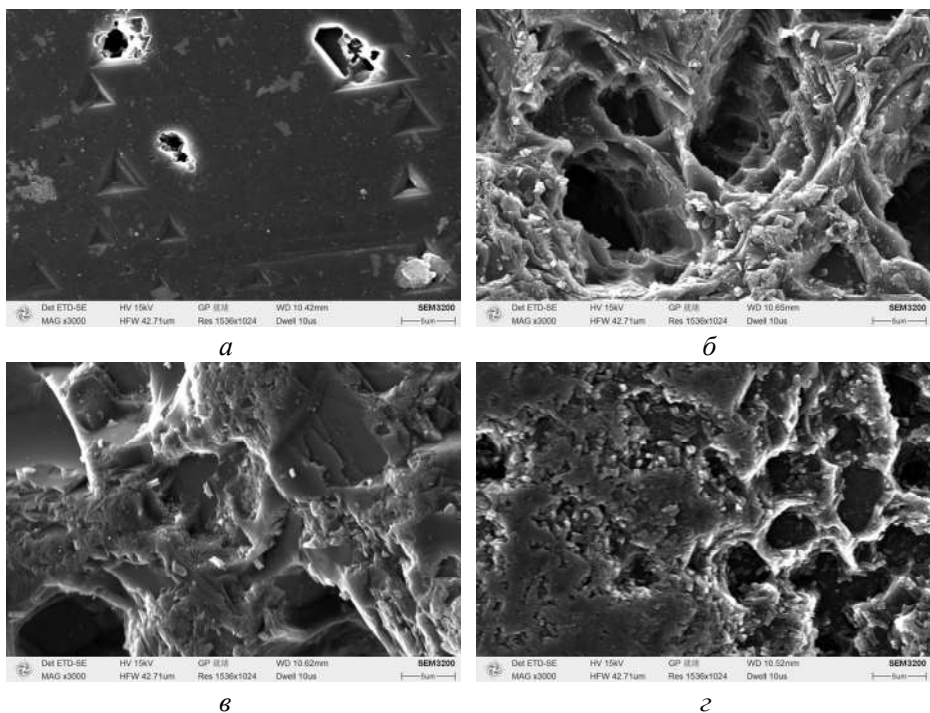


Рис. 2. СЕМ-зображення результатів травлення площини алмазу (111): 0 (а), 1 (б), 3 (в), 5 (з).

У зразка 1 поверхня зазнала відносно сильного травлення, мала нерівномірні за формою ямки, деякі перевищували 5 мкм у глибину і мали морфологічні особливості у вигляді смуг та сходинок. Це явище було наслідком кристалографічної анізотропії площини алмазу (111), що призвело до переважного травлення на краях сходинок, а злиття і дифузія ступінчастості за високих температур ще більше сприяли цьому ефекту травлення. Зі збільшенням вмісту вуглецю глибина ямок від травлення поступово зменшувалася, що свідчило про ослаблення ефекту травлення.

На рис. 3 показано результати травлення площини (100) для кожного зразка. Як видно на рис. 3, а, після травлення однофазним Fe_2O_3 поверхня мала обмежену ефективність травлення, без виразних виїмок, які можна було б легко виявити. На відміну від цього зразка, поверхня зразка 1 зазнала сильного травлення, що характеризувалося високою щільністю квадратних ямок. Невелика кількість ямок мала довжину сторони від 1 до 2 мкм, тоді як була присутня також велика кількість менших ямок з довжиною сторони 100–200 нм. Зі збільшенням вмісту вуглецю відповідний ступінь травлення спочатку збільшувався, а потім зменшувався.

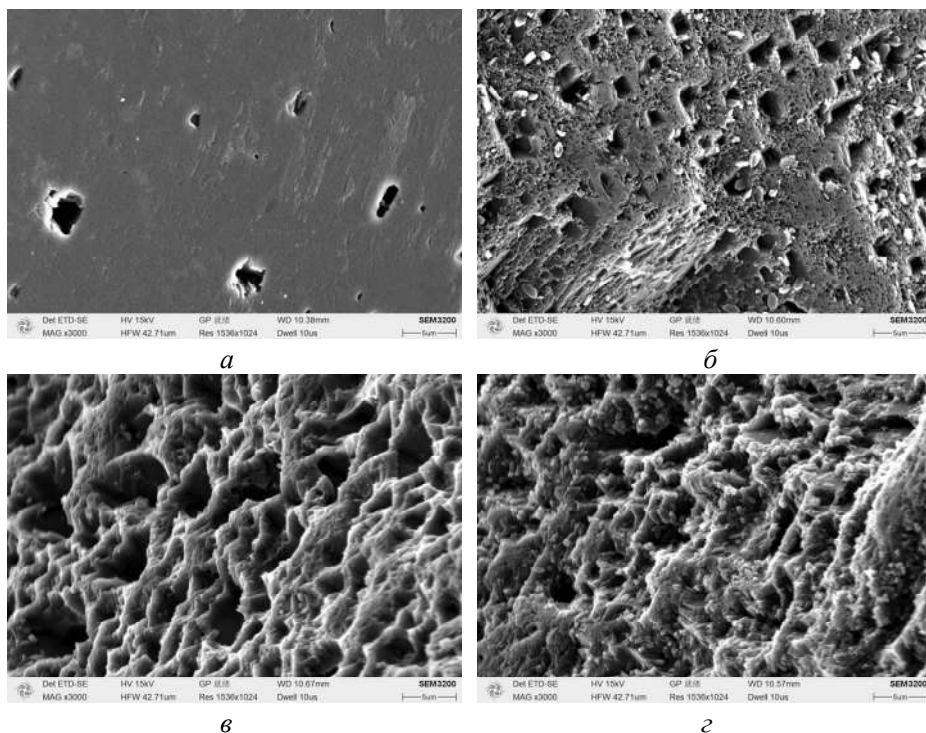


Рис. 3. Мікроснімки зразків алмазу ($\times 100$): 0 (а), 1 (б), 3 (в), 5 (г).

Щоб отримати глибоке розуміння механізму травлення на поверхні частинок алмазу, було проведено фазовий аналіз РД порошкових продуктів без алмазу після термічної обробки.

На рис. 4 показані РД-діаграми зразків 3, нагрітих до 1000 °С і витриманих за цієї температури протягом різного часу. Результати показали, що після 15-хвилинної витримки основною фазою продукту був FeO , наступним було металічне залізо, а також невелика кількість Fe_2O_3 і Fe_2O_4 . Крім того, при $\sim 26,4^\circ$ з'явився слабкий дифракційний пік, який був пов'язаний з графітом,

що свідчило про те, що сажа почала набувати графітову структуру за температури 1000 °С. Коли час витримки було продовжено до 30 хв, дифракційні піки FeO значно ослабли, а піки металічного заліза помітно посилилися. Подальше подовження часу витримки до 60 хв призвело до помітного збільшення інтенсивності дифракційних піків Fe₂O₄, ймовірно, через реакцію диспропорціонування FeO. Ці результати продемонстрували, що під час процесу високотемпературного карботермічного відновлення спочатку утворювався FeO, який згодом відновлювався до металічного заліза, що в кінцевому підсумку призводило до утворення системи травильних речовин, в якій домінувало залізо, а FeO був другорядним компонентом.

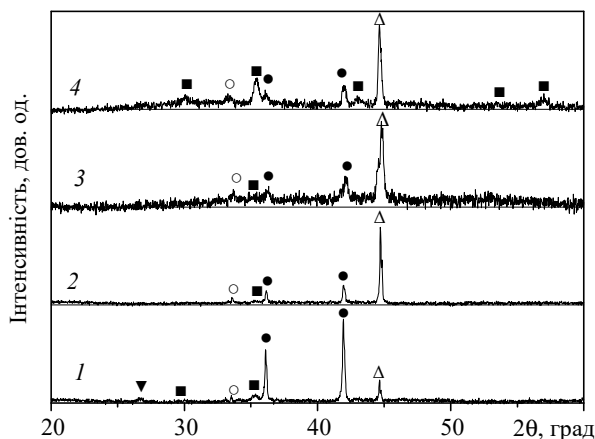


Рис. 4. РД-діаграми зразка 3 без вмісту алмазу, нагрітого до 1000 °С і витриманого протягом 15 (1), 30 (2), 45 (3), 60 (4) хв; FeO (●), Fe₃O₄ (■), Fe (Δ), Fe₂O₃ (○), графіт (▼).

На рис. 5 представлено зображення алмазу зразка 3 за температури 1000 °С з різним часом витримки. Як показано на рис. 5, а, в разі витримки протягом 15 хв на поверхні частинок алмазу не відбувалося значного травлення. На кристалічній площині (100) було виявлено численні дрібні частинки (див. рис. 5, б), але ознак травлення виявлено не було. На кристалічній площині (111), крім прикріплених дрібних частинок, утворилося безліч крихітних трикутних пірамідальних ямок від травлення. Оскільки зразки були піддані кислотному промиванню, ці частинки були виключені як залізо або його оксиди. Аналіз енергодисперсійною спектроскопією показав, що ці частинки все ще склалися з вуглецю. Це було пов'язано з тим, що в умовах високої температури залізо діяло як каталізатор, зменшуючи енергетичний бар'єр для перетворення алмазу (вуглець з гібридизацією sp^3) на графіт (вуглець з гібридизацією sp^2). Атоми вуглецю розчинилися в частинках заліза або зазнали реконструкції решітки під каталітичною дією заліза, утворивши аморфний вуглець або шари графіту. Подальший процес кислотного промивання видалив частинки заліза та оксиду заліза, залишивши каталітично утворені залишки вуглецю. На кристалічній площині {111} завдяки селективності орієнтації каталітичного травлення утворилися регулярні трикутні пірамідальні ямки.

Коли час витримки було продовжено до 30 хв, на поверхні алмазних частинок з'явилися значні ознаки травлення (див. рис. 5, з). Площина (100) мала морфологію, схожу на острів (див. рис. 5, д), а площина (111) мала структуру, схожу на стільники (див. рис. 5, е). У разі подальшого подовженні часу витримки до 45 хв ступінь травлення зразків посилювався (див. рис. 5, є), а мор-

фологія травлення як площини (100) (див. рис. 5, *жс*), так і площини (111) (див. рис. 5, *з*) стала значно більш вираженою.

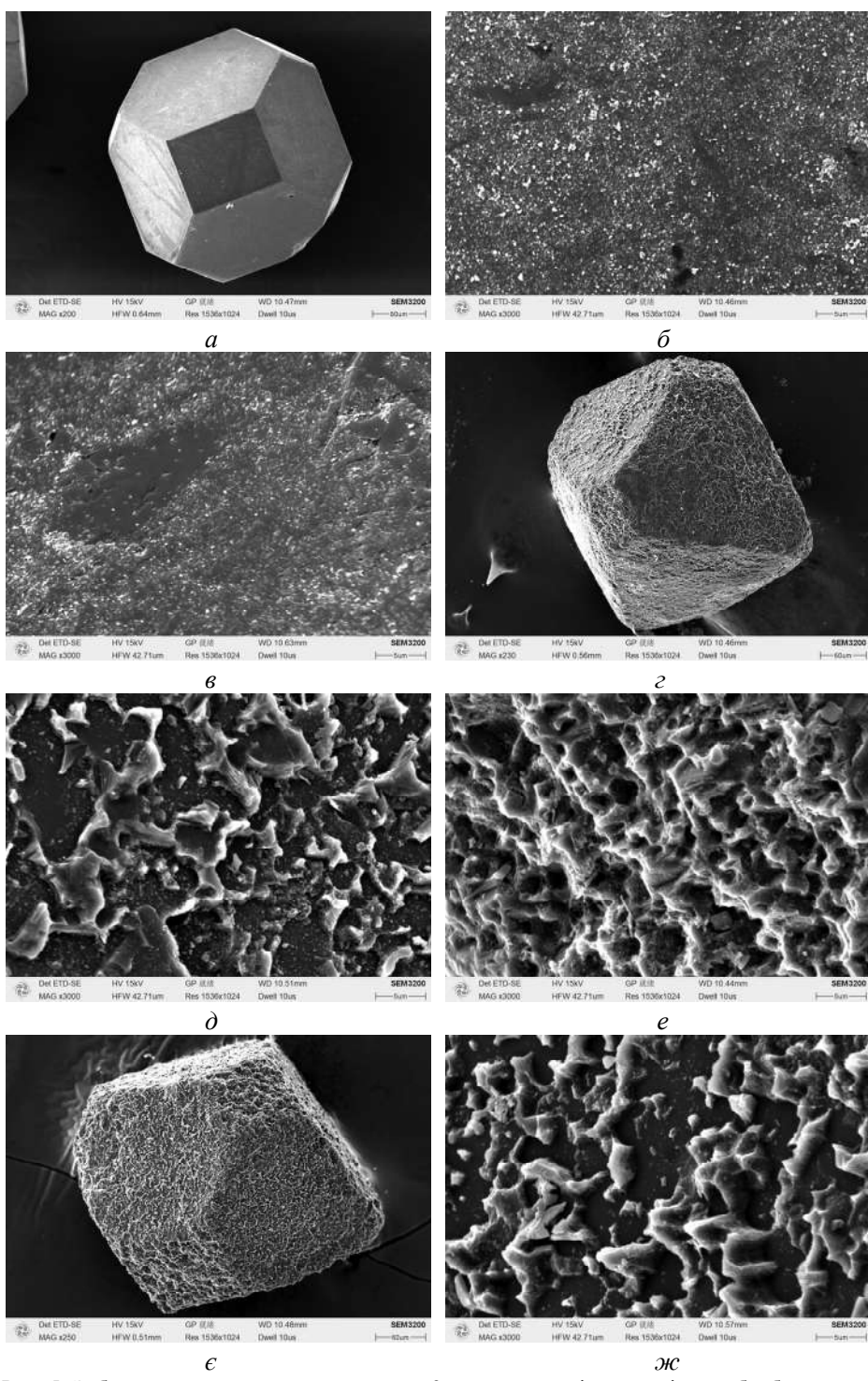
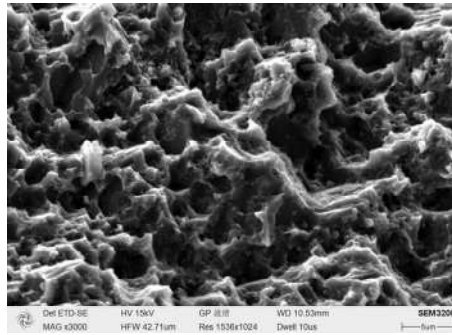


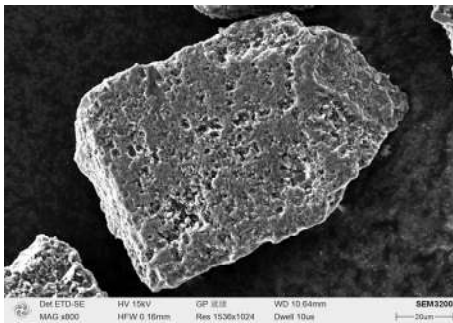
Рис. 5. Зображення частинок алмазу зразка 3, отриманих після термічної обробки за температури 1000 °С протягом 15 (*а-в*), 30 (*г-е*), 45 (*ж-з*) хв.



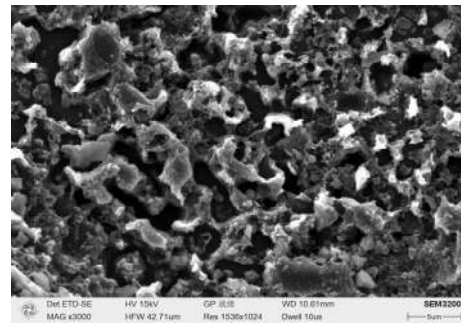
3

Рис. 5. (Продовження).

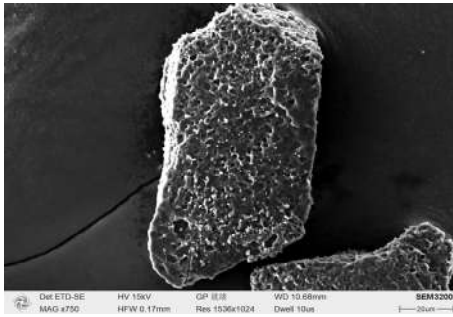
На основі попередніх досліджень, в даній роботі було додатково вивчено властивості травлення більш дрібних алмазних порошків (170/200 меш, 50 і 20 мкм) (рис. 6). Слід зазначити, що комерційно доступні алмазні порошки



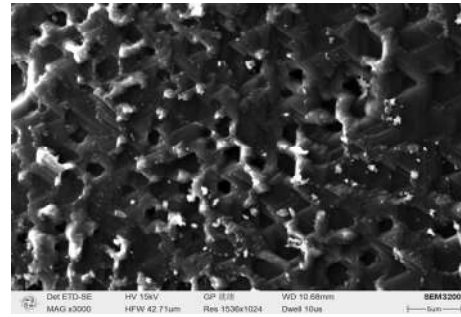
а



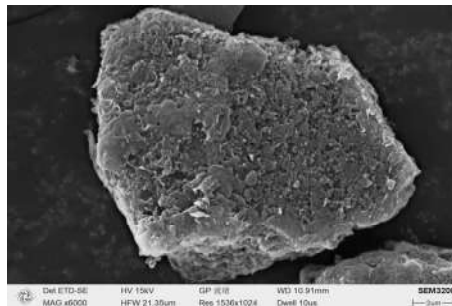
б



в



г



д

Рис. 6. Зображення частинок алмазу зразка 3 з різним розміром алмазних кристалів, отриманих після термічної обробки за температури 1000 °С протягом 1 год: 170/200 (а, б) меш, 50 (в, г), 20 (д) мкм.

розміром 100 мкм або менше є переважно подрібненими більш крупні алмазні порошки. Це пов'язано, перш за все, з високою вартістю та низькою ефективністю синтезу повноцінних мікрокристалів, тоді як подрібнені матеріали, як побічні продукти синтезу великих монокристалів, мають значні економічні переваги. Крім того, в ключових областях застосування, таких як процеси обробки шліфуванням і виготовлення композитних матеріалів, подрібнені частинки алмазу часто демонструють чудову різальну здатність і міцність міжфазного зчеплення завдяки своїй багатокутній структурі, що краще відповідає практичним вимогам промисловості.

Примітно, що зі зменшенням розміру частинок питома поверхня алмазного порошку значно збільшилася, що призвело до різкого підвищення його реакційної здатності в системі термічного травлення. Під час експериментів було виявлено, що зі збереженням вихідного співвідношення алмазу та добавки інтенсивні екзотермічні реакції призводили до надмірного травлення або навіть повного розчинення алмазних зерен. Щоб вирішити цю проблему, частка алмазу в складі була збільшена в чотири рази порівняно з початковим рівнем. Це коригування ефективно уповільнило швидкість реакції та дало можливість контролювати термічні ефекти, що дозволило зберегти алмазні зерна та отримати бажані структури з модифікованою поверхнею.

Ця модифікація процесу продемонструвала, що термодинаміка та кінетика реакції під час травлення є дуже чутливими до змін розміру частинок: зменшення розміру не тільки впливає на еволюцію морфології поверхні, але й накладає нові вимоги на умови процесу травлення.

Як показано на рис. 6, а, в, мікроснімки двох більших алмазних частинок з невеликим збільшенням показали чітку морфологію травлення на їхніх поверхнях. Поверхні були вкриті щільно розподіленими ямками від травлення, розміром до декількох мікрометрів. Крім того, краї та кути алмазних частинок залишилися відносно неушкодженими, мали тільки незначні механічні пошкодження. Спостереження з вищим збільшенням (рис. 6, б, г) додатково показало, що ямки від травлення на поверхнях алмазів розміром 170/200 меш були взаємопов'язані, розміри основних ямок становили від 2 до 5 мкм і містили численні субмікронні вторинні порожнини.

На відміну від цього, ямки на поверхні алмазів розміром 50 мкм мали регулярну квадратну форму з довжиною сторони ~ 1 мкм. Коли розмір частинок був зменшений до 20 мкм (рис. 6, д), діаметр ямок зменшився до субмікронного масштабу, і стало помітним значне пошкодження країв частинок.

Результати РФС (рис. 7) показали, що в порівнянні з необробленим первинним алмазом, протравлений зразок 3 демонстрував істотно збільшену інтенсивність піку O 1s за енергії зв'язку $\sim 532,5$ і $\sim 533,5$ еВ. Спектр високої роздільної здатності в області C 1s також чітко показав характерні піки функціональних груп C–O і C=O за $\sim 286,5$ і $\sim 288,0$ еВ [13]. Це безпосередньо підтвердило, що реакційні гази дійсно викликали незначне окислення поверхні алмазу в поточних умовах травлення, яке призвело до утворення функціональних груп, що містять кисень.

Ця хімічна модифікація поверхні мала важливі потенційні наслідки для виробництва інструментів. Під час гарячого пресування алмазних інструментів змочуваність і міцність з'єднання між металевою матрицею (наприклад, сплавом Co, Cu–Sn) і алмазом значною мірою залежали від хімічного стану поверхні алмазу. Інертна, чиста sp^3 -вуглецева структура поверхні алмазу зазвичай виявляла слабке хімічне зчеплення з металевою матрицею, тоді як кисневмісні функціональні групи, виявлені в цьому дослідженні, могли слу-

увати ефективними “поверхневими активними ділянками”. Під час спікання ці функціональні групи потенційно реагували з активними металевими елементами в матриці (наприклад, Co, Ti, Cr) з утворенням стабільних карбідних або оксидних перехідних шарів, і тим самим встановлювали міцніші хімічні зв’язки між алмазом і матрицею. Крім того, введення функціональних груп допомогло поліпшити змочування металевого розплаву на поверхні алмазу, зменшило міжфазні пори та дозволило матриці більш рівномірно і міцно інкапсулювати кожне зерно алмазу.

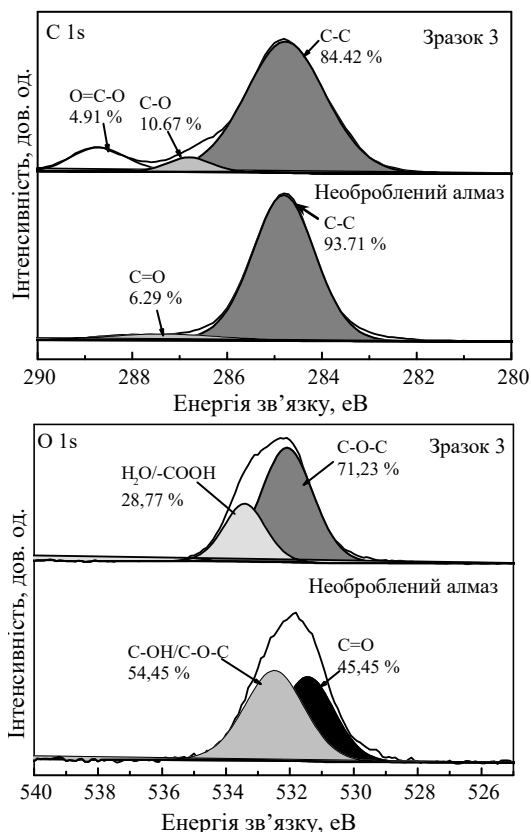


Рис. 7. Результати РФС необробленого первинного алмазу та протравленого зразка 3.

Отже, процес травлення в цьому дослідженні не тільки поліпшив механічне зчеплення завдяки формуванню специфічних геометричних морфологій, але й одночасно потенційно посилив хімічне зчеплення завдяки введенню функціональних груп, що містять кисень. Цей “морфологічно-хімічний” синергетичний ефект модифікації може бути одним із ключових механізмів, відповідальних за кінцеве виробництво високоефективних алмазних інструментів. В майбутньому очікується, що точний контроль парціального тиску реакційного газу та процесів охолодження дозволить здійснювати спрямований контроль типів і кількості функціональних груп на поверхні алмазу, тим самим ще більше оптимізувати структуру межі розділу та покращити характеристики інструменту.

На основі наведених вище результатів, у цьому дослідженні запропоновано механізм карботермічного відновлення алмазу. Механізм відновлення в першу чергу визначається кристалографічною анізотропією та співвідношен-

ням Fe/FeO. В умовах експерименту за температури 1000 °C Fe₂O₃ відновлюється алмазом і сажею з утворенням активного середовища Fe і FeO. Зокрема, на площині (111) утворюються глибокі трикутні пірамідальні ямки внаслідок травлення, що відбувається переважно на сходинках, а за високих температур злиття сходинок сприяє утворенню шорсткої поверхні. На відміну від цього, на площині (100) утворюються квадратні ямки, що є результатом каталітичного окислення Fe/FeO, причому нанорозмірні ямки пояснюються локалізованими каталітичними ефектами. Цей механізм пояснює фундаментальні відмінності в поведінці травлення між різними площинами кристалів алмазу: чутливість площини (111) до ступенів і каталітичні характеристики окислення площини (100) разом приводять до їхньої відмінної морфологічної еволюції. Це відкриття забезпечує міцну теоретичну основу для контрольованого травлення алмазу та вказує, що конкретні площини кристалів можна вибірково модифікувати за допомогою регулювання співвідношення Fe₂O₃–C.

Крім того, технічний вуглець не тільки діє як відновник, але й може відігравати роль у самій реакції травлення. З кінетичного погляду, коли вміст нано-технічного вуглецю перевищує оптимальний діапазон, він має тенденцію щільно прилягати до частинок алмазу та частинок травильного агента або інкапсулювати їх, з утворенням тим самим фізичного бар'єру. Цей бар'єр діє як непроникна "стіна", створює перешкоду прямому контакту між реактивними границями поділу та обмежує їхню взаємодію. Одночасно нано-вуглець конкурує з ключовими реактивними речовинами за адсорбцію на активних ділянках, а також блокує шляхи масопереносу, що збільшує опір дифузії атомів вуглецю. Ці фізично індуквані ефекти – ізоляція, інгібування адсорбції та перешкоджання масопереносу – у поєднанні з руйнуванням синергетичних механізмів на хімічному рівні, сукупно сприяють зниженню ефективності травлення алмазів, що спостерігають за високого вмісту вуглецю (див. рис. 1).

Крім того, гази CO/CO₂, що утворюються на місці в результаті карботермічної реакції, також допомагають газовому травленню. За підвищених температур CO₂ міг реагувати з поверхнею алмазу (CO₂ + C(алмаз) → 2CO) та безпосередньо видаляти атоми вуглецю; одночасно CO брав участь у перетворенні та міграції поверхневого вуглецю через каталітичну реакцію Будуара (2CO ↔ CO₂ + C). Це привело до співіснування подвійного механізму в системі "каталітичне окислення Fe/FeO" та "газове травлення CO/CO₂".

Отже, поняття оптимальної концентрації сажі вимагало перегляду його розуміння з погляду синергії газу і твердого тіла: за помірних концентрацій система не тільки генерувала достатню кількість активного середовища Fe/FeO за допомогою твердофазного відновлення, але й використовувала реакції газу *in situ* для досягнення додаткового травлення, причому подвійні шляхи синергічно підвищували ефективність. Навпаки, фізичний бар'єр, створений надмірною кількістю сажі, одночасно гальмував обидва вищезазначені шляхи травлення та перешкоджав створенню реакційних границь поділу тверде–тверде і значно ізолював алмаз від контакту з реактивними газами. Було зроблено висновок, що оптимальне співвідношення по суті представляло критичну точку рівноваги, яка досягала оптимальної синергії між подвійними шляхами травлення газ–тверде, одночасно запобігала домінуванню ефекту фізичного бар'єру.

Інновацією є те, що розроблено метод карботермічного травлення з використанням Fe₂O₃ і сажі як основних реагентів. Високотемпературна карботермічна реакція забезпечила ефективне травлення алмазних частинок та продемонструвала чудові результати порівняно з традиційними методами, в яких викори-

стовують чистий порошок Fe або попередньо змішані суміші Fe/Fe₂O₃. Точний стехіометричний контроль дозволив точно регулювати ступінь травлення для задоволення різних вимог до обробки. Крім того, метод продемонстрував чудову масштабованість та адаптивність – карботермічну систему можна модифікувати додаванням додаткових оксидів (наприклад, MnO₂, NiO) для задоволення різноманітних потреб у травленні. Цей інноваційний підхід не тільки запровадив нову стратегію для модифікації поверхні надтвердих матеріалів, але й відкрив нові можливості для відповідних досліджень та застосувань.

ВИСНОВКИ

Досягнуто травлення алмазних частинок за допомогою реакції карботермічного відновлення з використанням Fe₂O₃ і сажі як сировини. Результати експерименту продемонстрували, що глибину травлення і морфологію можна контролювати через регулювання співвідношення сировини.

Запропоновано ефективний і контрольований метод травлення для модифікації поверхні алмазу, який має великий потенціал для застосування у виробництві алмазних інструментів, надточній обробці та створенні композитних матеріалів на основі алмазу.

ПОДЯКИ

Автори висловлюють подяку проекту “Фонд молодіжної науки і техніки” Китайської національної корпорації машинобудівної промисловості (QNJJ-PY-2024-15).

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори роботи заявляють, що не мають конфлікту інтересів.

Danhui Han¹, Binhao Wang¹, Chong Peng¹, Cui Lyu²,
Guangtong Zhou¹, Changjian Geng¹, Xinying Wang¹, Bingtao Hu¹

¹State Key Laboratory for High Performance Tools,
Zhengzhou Research Institute for Abrasives & Grinding Co.,
Ltd, Zhengzhou, P.R. China

²School of Materials Electronics and Energy Storage,
Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou, P.R. China
Controlled etching of diamond via carbothermal reduction

This study investigated the carbothermal reduction etching behavior of the Fe₂O₃-C system on diamond (100) and (111) crystal planes at 1000°C. The results indicate that Fe and FeO, generated from the reduction of Fe₂O₃ by carbon, serve as the primary active agents for etching. However, significant differences in the etching mechanisms were observed between the two crystal planes. On the (111) plane, step-preferred etching led to the formation of triangular pyramidal pits, with the extent of etching diminishing as the carbon content increased. In contrast, the (100) plane exhibited square-shaped etch pits, and higher carbon content promoted deeper etching. This research elucidates the regulatory mechanism of anisotropic etching and raw material composition on etch morphology, providing a theoretical foundation for controlled etching processing of diamond.

Keywords: diamond, etch, Fe₂O₃, FeO, carbothermal reduction.

1. Upadhyay K., Dasadia A., Moshcovitis J. Estimation of nitrogen concentrations and related defects in single crystal diamonds for their technological grade applications. *J. Superhard Mater.* 2025. Vol. 47, no. 2. P. 107–113.
2. Perez G., Maréchal A., Chicot G., Lefranc P., Jeannin P.-O., Eon D., Rouger N. Diamond semiconductor performances in power electronics applications. *Diam. Relat. Mater.* 2020. Vol. 110, art. 108154.

3. Xiao C., Zheng H., Tang L., Zhang Q., Zhu Z. Effect of etching time on the surface morphology of diamond etched by Sc_2O_3 powder and the exploration of anisotropic etching mechanism. *Diam. Relat. Mater.* 2024. Vol. 148, art. 111443.
4. Tsubouchi N., Mokuno Y., Shikata S. Characterizations of etch pits formed on single crystal diamond surface using oxygen/hydrogen plasma surface treatment. *Diam. Relat. Mater.* 2016. Vol. 63. P. 43–46.
5. Ohashi T., Sugimoto W., Takasu Y. Self-embedment of small rectangular parallelepiped platinum particle array in etch pits on {100} planes of diamond crystallites. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 2011. Vol. 84, no. 4. P. 376–378.
6. Ohashi T., Sugimoto W., Takasu Y. Catalytic etching of {100}-oriented diamond coating with Fe, Co, Ni, and Pt nanoparticles under hydrogen. *Diam. Relat. Mater.* 2011. Vol. 20, no. 8. P. 1165–1170.
7. Chepurov A., Sonin V., Shcheglov D., Latyshev A., Filatov E., Yelisseyev A. A highly porous surface of synthetic monocrystalline diamond: Effect of etching by Fe nanoparticles in hydrogen atmosphere. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2018. Vol. 76. P. 12–15.
8. Xiao C.J., Dou Z.Q., Zhu Z.D. Characterization and formation mechanism of surface morphology of diamond etched by iron oxide. *Mater. Rep.* 2020. Vol. 34, no. 14. P. 14045–14050.
9. Wang S., Chen Q., Li J. Orientation degree characterization of diamond etched with Ce–7%Fe alloy. *J. Rare Earths.* 2012. Vol. 30, no. 2. P. 170–174.
10. Zenkin S., Gaydaychuk A., Okhotnikov V., Linnik S. CVD diamond interaction with Fe at elevated temperatures. *Materials.* 2018. Vol. 11, no. 12, art. 2505.
11. Vlasova M., Aguilar P.A.M., Morelos J.L.H., Parra A.P., Tapia R.G., González M.R. Obtaining electroheating elements based on products of carbothermal reduction of Fe_2O_3 by Waste Activated Sludge (WAS). *Waste Biomass Valor.* 2022. Vol. 14, no. 4. P. 1319–1332.
12. Szabó O., Vanko G., Dragounová A.K., Potocký Š., Kromka A. Thermochemical etching of polycrystalline diamond films by nickel. *Diam. Relat. Mater.* 2025. Vol. 154, art. 112164.
13. Chen X., Wang X., Fang D. A review on C1s XPS-spectra for some kinds of carbon materials. *Fuller. Nanotub. Carbon Nanostruct.* 2020. Vol. 28. P. 1048–1058.

Надійшла до редакції 24.10.25

Після доопрацювання 22.12.25

Прийнята до опублікування 28.12.25