

**Chang Hong Sun^{1, 2, *}, Zi Yang Ding^{1, 2}, Cui Lyu³,
Bao Yan Liang³**

¹College of Advanced Materials Engineering,
Zhengzhou Technical College, Zhengzhou, P.R. China

²Henan Engineering Research Center of Intelligent Manufacturing
of Diamond Materials, Zhengzhou, P.R. China

³School of Materials Electronics and Energy Storage,
Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou, P.R. China

*changhong183@126.com

Розробка синергетичної системи травлення на основі високоекзотермічної реакції $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Si}$ та її механізм у травленні поверхні алмазу

Досліджено особливості, механізм та ефективність травлення алмазу за допомогою кремнієво-термічного методу, а також проведено порівняння з прямим травленням за допомогою чистих порошків Fe або Fe_2O_3 . Рентгенодифрактометричний, скануючий електронно-мікроскопічний та термодинамічні аналізи показали, що система кремнієво-термічної реакції $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Si}$, завдяки своєму сильному екзотермічному ефекту ($\Delta H \approx -1070$ кДж/моль) in-situ за високих температур генерувала активне середовище травлення, зосереджене на Fe та FeO, що супроводжувалося утворенням силікатів. Разом вони створили динамічне середовище травлення, яке описують як “багатофазне сполучення каталізу–розчинення–міграції, кероване високою ентальпією”. Введення CaO додатково привело до утворення Ca_2SiO_4 , що значно посилило ефект травлення через стабілізацію фази FeO та поліпшення масопереносу, зокрема завдяки індукванню складної та глибокої морфології травлення на площинах (111) алмазу та на межі зерен. Експерименти продемонстрували, що ефективність травлення за допомогою кремнієво-термічного методу була значно вищою, ніж м'яке травлення, досягнуте за допомогою чистого Fe або Fe_2O_3 окремо. Це дослідження пропонує нову стратегію, засновану на кремнієво-термічному відновленні, для ефективної та глибокої обробки поверхні алмазу.

Ключові слова: алмаз, травлення, Fe_2O_3 , Si, відновлення.

ВСТУП

Алмаз, завдяки своїй винятковій твердості, чудовій зносостійкості та високій теплопровідності, слугує основним абразивним матеріалом для виготовлення вискооефективних шліфувальних інструментів та дискових пил, а також інших надтвердих інструментів [1]. У цих сферах застосування міцність міжфазного зчеплення між частинками алмазу та матричною сполучною речовиною є ключовим фактором, що визначає продуктивність та термін служби інструменту. Однак висока хімічна інертність та гладка поверхня алмазу без дефектів часто призводять до недостатнього механічного зчеплення та хімічного зв'язку з металевими або керамічними сполучними речо-

винами. Як наслідок, частинки схильні до відриву під час значних навантажень або ударів, що суттєво знижує ефективність інструменту. Тому контролюване травлення [2, 3] поверхні алмазу з метою підвищення її шорсткості та реактивності, що значно покращує ефективне утримання алмазу зв'язкою, стало важливим технічним підходом для підвищення продуктивності надтвердих інструментів.

Серед різних методів створення шорсткої поверхні технологія високотемпературного травлення [4–6] виділяється завдяки своїм унікальним перевагам. Останніми роками в центрі уваги дослідників опинилися методи високотемпературного травлення, в яких як основні реагенти використовують залізо та його оксиди [7–10]. Цей метод має значні економічні переваги. На відміну від деяких дорогих технологій травлення, залізо та його оксиди є широкодоступними та недорогими, що суттєво знижує виробничі витрати. Наприклад, у [7] експериментально встановлено, що порошок Fe може реагувати з атомами вуглецю на поверхні алмазу за високих температур з утворенням таких сполук, як карбід Fe, тим самим забезпечується поступове видалення алмазного матеріалу. У [8] проведено поглиблене дослідження реакції між Fe_2O_3 та алмазом і зазначено, що Fe_2O_3 може відновлюватися алмазом за високих температур через окислення алмазу, що забезпечує видалення матеріалу. Хоча метод травлення алмазу за допомогою чистого Fe або його оксидів за високих температур має такі переваги, як нижча вартість та відносно вища селективність реакції, його застосування залишається обмеженим через властиві йому обмеження в декількох аспектах. Зокрема, традиційні системи травлення на основі Fe мають обмежену рушійну силу реакції, що призводить до низьких швидкостей травлення, які важко ефективно покращити.

У даній роботі запропоновано новий метод високотемпературного травлення, заснований на відновленні Fe_2O_3 за допомогою кремнію. Завдяки використанню Si як відновника за високих температур відбувається інтенсивне екзотермічне відновлення Fe_2O_3 , що одночасно забезпечує ефективне травлення поверхні алмазних частинок. Також системно вивчено еволюцію морфології травлення та механізм реакції інтегрованого процесу термовідновлення–травлення з використанням Fe_2O_3 , порошку Si та алмазу як вихідних матеріалів у високотемпературних умовах.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ МЕТОДИ

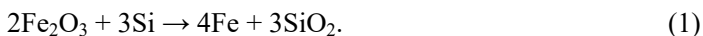
Матеріали

Основним матеріалом для цього експерименту були частинки монокристалів синтетичного алмазу високої чистоти ($\geq 99,9\%$, “Henan Naci New Material Co., Ltd.”). До середовищ для реакції травлення входили: Fe_2O_3 аналітичної чистоти із середнім розміром частинок ~ 45 мкм (“Qinghexian Andi Metal Material Co., Ltd.”), CaO з подібним розміром частинок (~ 45 мкм, “Hebei Junai Welding Material Co., Ltd.”) та порошок Si (~ 10 мкм, “Qinghexian Yan Na Metal Materials Co., Ltd.”). Крім того, щавелева кислота (“Tianjin Zhonglian Chemical Reagent Co., Ltd.”), яку використовували для очищення після травлення, була аналітичної чистоти.

Процес травлення

Процес травлення зразка відбувався за такими етапами:

Спочатку було розроблено склад 1 (табл. 1) на основі термохімічної реакції кремнію:



Таблиця 1. Співвідношення складових матеріалу сировини

Зразок	Алмаз	Fe ₂ O ₃	Si	CaO
1	2	15,8	4,2	
2	2	10	2,6	7

Крім того, до термохімічної системи кремнію було додано відповідну кількість CaO для сприяння повній реакції згідно з реакцією



що дозволило отримати склад 2 (див. табл. 1).

Після зважування порошки були відповідно до двох наведених вище складів, до кожного з них було додано 20 % частинок алмазу. Змішані матеріали помістили в чаші кульового млина з нержавіючої сталі з агатовими кульками як змішувальним середовищем. Горизонтальний кульовий млин працював зі швидкістю 150 об/хв протягом 2 год, щоб забезпечити отримання однорідної суміші порошків.

Далі рівномірно перемішаний порошок переносили в тигель з оксиду алюмінію. Після завантаження порошку в тигель його поверхню обережно притискали ложкою з плоскою головкою, щоб забезпечити контакт частинок у твердій фазі, а потім легенько постукували по зовнішній стінці тигля, щоб вирівняти поверхню порошку. На поверхню порошку послідовно укладали листи графіту та шари порошку технічного вуглецю. Така конструкція покриття мала специфічний захисний механізм: лист графіту слугував фізичним бар'єром, запобігаючи прямому контакту між вихідним порошком та технічним вуглецем; порошок технічного вуглецю, нанесений поверх нього, переважно реагував з киснем повітря за високих температур, ефективно споживаючи кисень, та створював локальне середовище з низьким вмістом кисню навколо системи сировини, що запобігало окисненню під час термічної обробки.

Після завантаження тигель герметично закривали та поміщали в трубчасту піч для термічної обробки. Експеримент проводили на повітрі. Температуру підвищували до заданого значення 900 °C зі швидкістю 20 °C/хв, витримували протягом 1 год, а потім давали їй охолонути без використання штучних засобів до кімнатної температури всередині печі. Після термічної обробки частинки алмазу були відсортовані просіюванням.

Щоб видалити залишки травильного розчину, що залишився на поверхні алмазу, отримані частинки занурили в 10 %-ний розчин щавелевої кислоти та витримували за постійної температури 75 °C протягом 24 год. Після травлення відпрацьований розчин щавелевої кислоти нейтралізували відповідно до екологічних вимог. На завершення частинки алмазу кілька разів промили деіонізованою водою та висушили, таким способом отримали зразки для випробувань.

Характеристика та випробування

Для системного аналізу фазових та морфологічних характеристик зразків алмазів до та після обробки було застосовано такі методи дослідження. Ідентифікацію фаз зразків проводили за допомогою рентгенівського дифрактометра (РД, Rigaku D/max-2500, випромінювання CuK α). Морфологію поверхні частинок алмазу досліджували та аналізували за допомогою сканувального електронного мікроскопа (СЕМ).

Міцність на стиск алмазних частинок до та після травлення вимірювали за допомогою приладу для визначення міцності на стиск окремих частинок (модель JKL, компанія “Jinwei Measurement and Control Instrument Co., Ltd.”). Для кожної групи зразків випадково відібрали 40 алмазних частинок, які по черзі навантажували до моменту руйнування, після чого фіксували значення руйнівного навантаження. Значення навантаження, що удвічі перевищували середнє значення, відкидали як винятки, а решту значень руйнівного навантаження обчислювали як міцність на стиск окремої частинки. Результати представляли у вигляді середнього значення $\pm$ стандартне відхилення.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 показано дифракційні картини неалмазної частини після синтезу зразків 1 і 2, де видно, що продукти реакції зразка 1 склалися переважно з фаз Si, Fe₂O₃, Fe, SiO₂ та Fe₂SiO₄. Піки дифракції фази Fe були найсильнішими, але були також помітні слабші сигнали для Fe₂O₃, що вказує на те, що сировина в основному повністю прореагувала за температурних умов синтезу. Одночасно піки дифракції Fe₂SiO₄ були значними, що свідчить про процес утворення силікату.

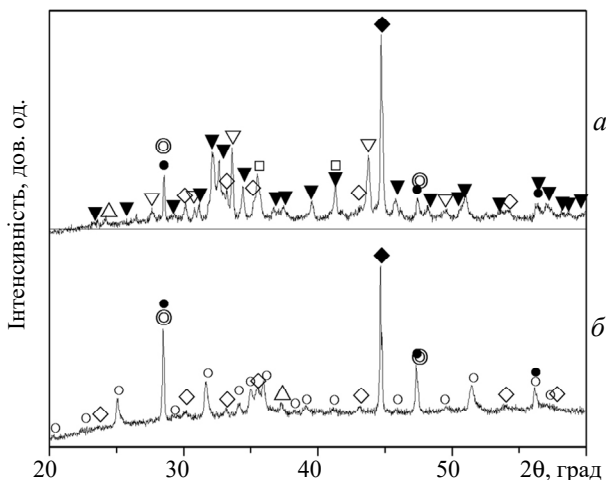
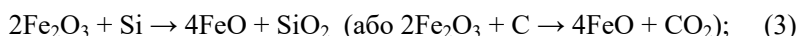


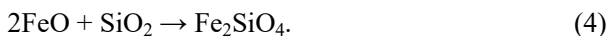
Рис. 1. Дифрактограми зразків 1 (а) і 2 (б): γ -Ca₂SiO₄ (▼), α -Ca₂SiO₄ (▽), FeO (□), Si (●), Fe₂O₃ (◇), SiO₂ (⊙), Fe (◆), Fe₂SiO₄ (○).

Однак ця реакція є термодинамічно несприятливою. Зокрема, виділення O₂ суперечить фундаментальним принципам твердофазних реакцій. З огляду на склад системи, утворення Fe₂SiO₄, швидше за все, відбувається за схемою відновлення–комбінація. Спочатку порошок Si (або вуглець з алмазу) діє за високих температур як відновник, що відновлює Fe₂O₃ до FeO. Потім отриманий FeO вступає в реакцію з SiO₂, в результаті чого утворюється Fe₂SiO₄. Відповідні реакції мають такий вигляд:

етап відновлення:

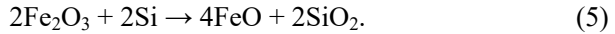


етап формування:



Цей механізм реакції відповідає термодинамічним принципам і узгоджується з наявністю відновників у системі. Він дає обґрунтоване пояснення утворенню Fe_2SiO_4 .

Натомість у продуктах зразка 2, до якого було додано CaO , спостерігали зникнення фази Fe_2SiO_4 та виявлення Ca_2SiO_4 серед інших фаз. Піки дифракції для Si та SiO_2 були значно слабшими, тоді як піки Fe були відносно сильнішими, що свідчить про те, що введення CaO ефективно сприяло більш повному протіканню реакції. Виражені піки дифракції Ca_2SiO_4 підтвердили, що реакція відбувалася за рівнянням (2). Крім того, у продуктах спостерігали сильні дифракційні піки FeO , що походили від відновлення Fe_2O_3 за допомогою Si , що відповідає реакції



Варто зазначити, що хоча піки дифракції FeO безпосередньо не були виявлені у зразку 1, наявність піків Fe_2SiO_4 опосередковано вказувала на утворення FeO під час реакції між Si та Fe_2O_3 , що ще раз підтверджує припущений механізм реакції.

Мікроморфологію зразків показано на рис. 2, б, в (зразок 1) та д, е (зразок 2). Виходячи з макроскопічної морфології (див. рис. 2, а, г), обидва зразки мали суттєво різний вплив на процес травлення алмазу. Загалом ефект травлення на частинки алмазу в зразку 2 був більш вираженим. Зокрема, його межі зерен були помітно еродовані, причому глибина травлення більшості меж зерен навіть перевищувала глибину травлення граней кристалу.

З метою детальнішого вивчення відмінностей у поведінці різних кристалічних граней під час травлення в цих двох середовищах термічного відновлення кремнію автори провели спостереження за збільшеною морфологією граней (100) та (111) обох зразків. На рис. 2, б та в відповідно показано типову морфологію поверхні граней (111) та (100) у зразку 1. З рис. 2, б видно, що грані {111} частинок алмазу у зразку 1 демонстрували типову морфологію ерозії під час плавлення. Початкові плоскі поверхні розколу були зруйновані, перетворившись на морфологічну структуру, що складалася з низки нерегулярних, ізольованих або напівз'єднаних піднятих платформ та звивистих канавок. Ці платформи були відокремлені одна від одної глибоко заглибленими, суцільними мережами канавок, а загальна морфологія нагадувала розбиті пластини або групи островів. Канавки мали гладке дно, що вказує на те, що матеріал безперервно видалявся в результаті реакційного процесу, схожого на випаровування. Утворення такої морфології могло бути спричинене тим, що металеве Fe , утворене в результаті реакції, адсорбувалося на гранях {111} і сприяло перетворенню поверхневої структури вуглецю sp^3 на графітовий шар sp^2 . Цей графітовий шар або атоми вуглецю потім легше розчинялися в сусідньому середовищі з Fe або силікату заліза і виносилися з зони реакції через дифузію. Під час цього процесу кристалічні дефекти (такі як дислокації), що мають вищу активність, переважно піддавалися графітизації та розчиненню з утворенням початкових ямок від травлення. Одночасно співіснуючі продукти SiO_2 та Fe -силікату могли спричинити нерівномірне покриття поверхні, що призвело до локальних коливань швидкості травлення. Зрештою, зони дефектів були швидко “викопані” та розширилися у мережеподібні канавки, тоді як ділянки зі слабшим каталітичним ефектом або захищені покривними матеріалами травилися повільніше, залишаючись у вигляді багатокутних платформ, що разом утворювали ерозійну морфологію, схожу на “континентально-канавкову”.

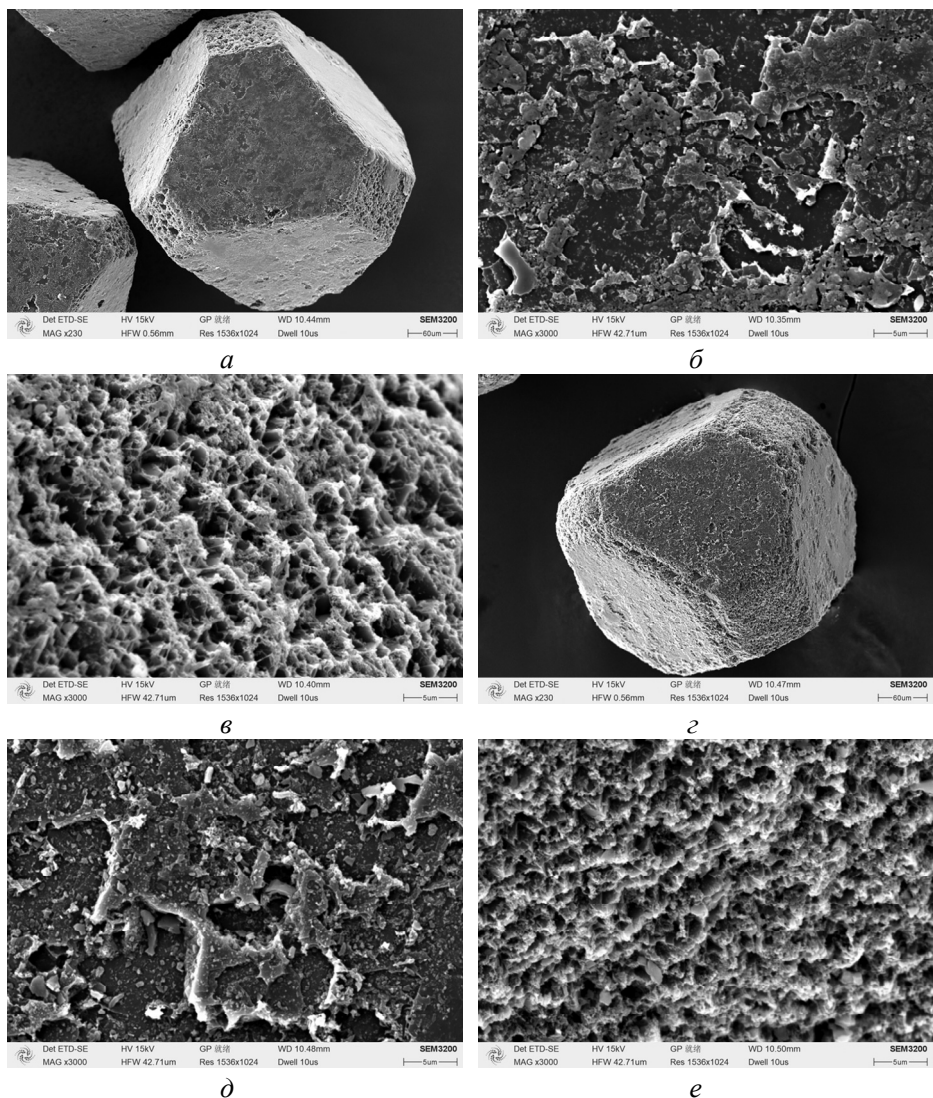


Рис. 2. Морфологія зразків алмазів 1 (а-в) та 2 (г-е).

З рис. 2, в видно, що грані $\{100\}$ цих алмазних частинок мали типову морфологію у вигляді ямок. Поверхня мала характерні мікроскопічні ямкові структури з глибиною та шириною ямок приблизно 1–2 мкм, а відстань між сусідніми ямками становила 2–3 мкм. Примітно, що велика кількість нанорозмірних пор діаметром ~ 50 нм була рівномірно розподілена в областях між ямками, що свідчить про значну багатомасштабність процесу ерозії поверхні. З погляду механізму утворення, ця морфологія була результатом комбінованої дії головного продукту реакції – металевого Fe, разом із SiO_2 та Fe_2SiO_4 на поверхні алмазу: новоутворений нанорозмірний Fe, як ефективний розчинник вуглецю та каталізатор графітизації, переважно ініціював спрямоване травлення вздовж певних орієнтацій або дефектних ділянок на гранях $\{100\}$, утворюючи регулярно розташовані ямки мікронного розміру; одночасно міжфазна дифузія та локальні каталітичні ефекти Fe на нанорівні, разом із виходом газоподібних продуктів, таких як CO, що утворюються в реакції, сукупно призвели до утворення нанопорів у ділянках між ямками. Крім того, од-

ночасна присутність SiO_2 та Fe_2SiO_4 могла спричинити нерівномірне покриття поверхні, що вплинуло на характер контакту між Fe та алмазом, ще більше посиливши просторову неоднорідність процесу травлення. У підсумку сформувалася така морфологія ерозії мікро-нанокомпозита, яка відображає складні міжфазні реакції та процеси масопереносу, що відбувалися на поверхні алмазу в багатокомпонентній реакційній системі за високої температури.

З рис. 2, *д* видно, що у зразку 2 з додаванням CaO морфологія граней $\{111\}$ алмазу після високотемпературного травлення загалом зберегла пластинчасту структуру. Однак, порівняно зі зразком 1, дена канавок мали очевидні відмінності: вони не були гладкими поверхнями, а вкривалися щільними зернистими виступом розміром у субмікрони. За умов твердофазної реакції за температури 900°C спостережувалися сильні дифракційні піки FeO та Ca_2SiO_4 були безпосередньо пов'язані з морфологічними особливостями. Наявність FeO свідчила про сильну відновну атмосферу, яка діяла як середовище твердофазної реакції, здатне значно сприяти розчиненню та міграції атомів вуглецю через поверхні або межі зерен. Утворення Ca_2SiO_4 вказувало на те, що CaO увійшов у силікатну структуру через твердофазні реакції. Їхнє співіснування не утворило традиційного розплаву, але, можливо, створило середовище твердофазної реакції з підвищеною здатністю до масопереносу через утворення інтерфейсів з низькою температурою плавлення, аморфних прикордонних шарів або каналів з високою дифузійною здатністю. Зернисті виступи на дні канавок можна пояснити як продукти проникнення вуглецю через дифузію, що полегшується розчиненням FeO [10], міграції через твердотільний транспорт і, нарешті, повторного осадження поблизу Ca_2SiO_4 внаслідок локального перенасичення (можливо, з включенням рекристалізованого вуглецю, карбідів або сполук, що містять Ca-Si). Ця морфологія інтуїтивно показала, що ерозія поверхні алмазу в системі, де співіснують FeO та силікати кальцію, супроводжувалася динамічним процесом розчинення–дифузії–повторного осадження в твердому стані, що свідчить про значний вплив багатокомпонентних добавок на механізми високотемпературних міжфазних реакцій. У зразку 2 з додаванням CaO грані $\{100\}$ алмазу все ще демонстрували подібну композитну структуру з ямками мікронного масштабу та порами наномасштабу, що вказує на те, що хоча участь CaO змінила локальне хімічне середовище, вона не змінила суттєво домінуючий механізм ерозії граней $\{100\}$ у цій системі твердофазної реакції.

З метою ефективного порівняння та оцінки впливу методу термічного травлення кремнієм на алмаз у цьому дослідженні як середовища для травлення окремо використовували чистий порошок Fe та чистий Fe_2O_3 і проводили експерименти з травленням алмазу за температури 900°C . На рис. 3 показано морфологію поверхні алмазу після травлення за температури 900°C чистим порошком Fe (*а*) та чистим Fe_2O_3 (*б*), а також за температури 1000°C чистим порошком Fe (*а*) та чистим Fe_2O_3 (*б*). Макроскопічно за температури 900°C ані чистий порошок Fe, ані Fe_2O_3 не продемонстрували значного ефекту травлення на алмазі. Коли температура підвищилася до 1000°C , їхній ефект травлення на алмазі став очевидним. Зокрема, порошок Fe продемонстрував чіткий ефект травлення. Як видно на рис. 3, *в*, порошок Fe проявив очевидну селективність щодо граней кристала: грані (111) були менш піддані травленню, тоді як грані (100) були значно піддані травленню. На відміну від цього, ефект травлення Fe_2O_3 на алмазі був відносно обмеженим (див. рис. 3, *г*). За цих умов поверхня частинок алмазу була загалом гладкою, межі зерен були чіткими та прямими, і на кожній кристалічній грані з'явилася лише невелика

кількість неглибоких ямок у формі трикутних пірамід, з довжиною сторін ямок 2–10 мкм та глибиною 2–4 мкм.

На рис. 3, *д, е* наведено знімки з СЕМ зразка алмазу, обробленого препаратом 2 за температури 1000 °С. Як показано на рис. 3, *д*, частинки алмазу зазнали значної ерозії, внаслідок чого межі зерен стали нерозрізніми. Також стало неможливо чітко розрізнити кристалічні грані (100) та (111). Зображення з великим збільшенням (див. рис. 3, *е*) показує, що ямки від травлення на поверхні зразка мають діаметр ~ 5 мкм, що значно більше, ніж у зразків, підданих травленню за температури 900 °С. Крім того, решта поверхні має явно шорстку та нерівну морфологію, що вказує на те, що ефект травлення посилюється за підвищених температур, що призводить до більш складної загальної топографії поверхні.

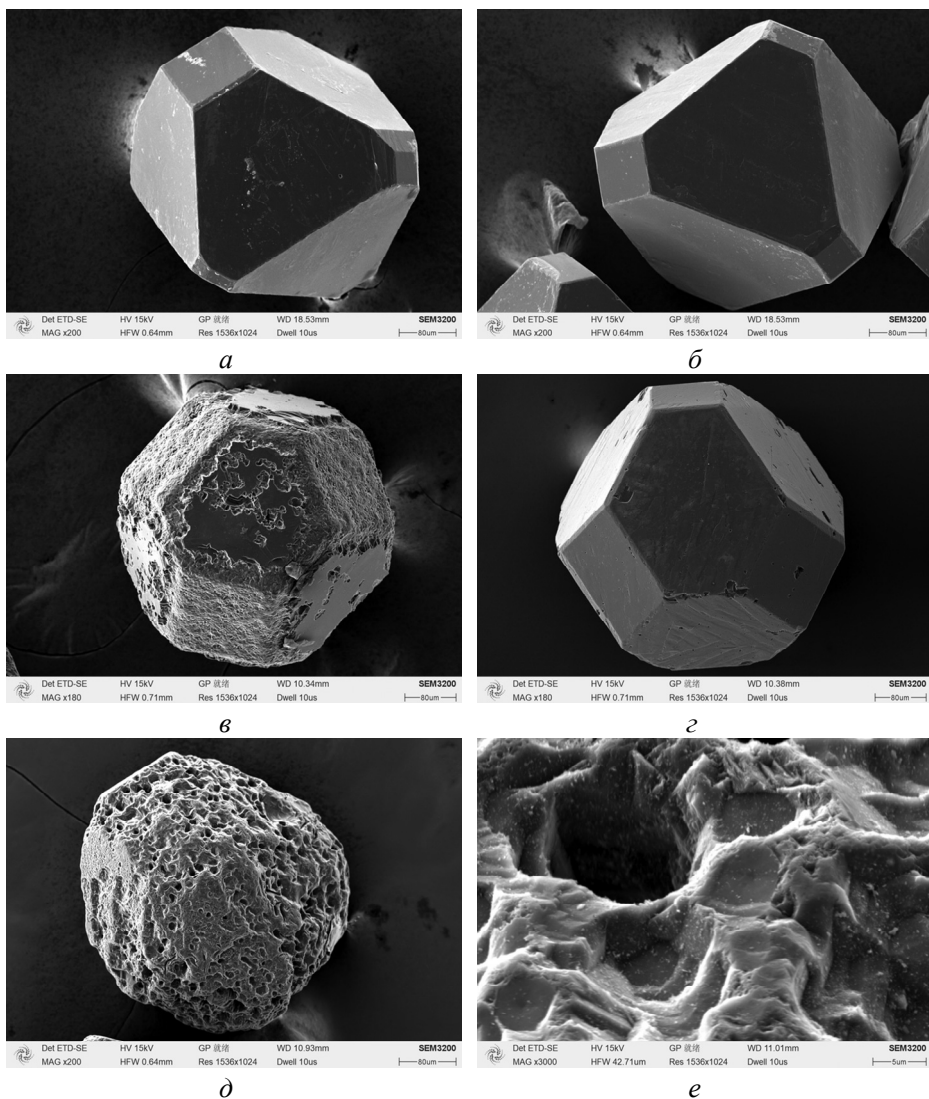


Рис. 3. СЕМ-зображення зразків алмазу, підданих травленню однофазним Fe (*а*), Fe₂O₃ (*б*) за температури 900 °С, однофазним Fe (*в*), Fe₂O₃ (*г*) за температури 1000 °С; зразка алмазу складу 2 (*д, е*), що пройшов термічну обробку за температури 1000 °С.

Зіставивши результати СЕМ-аналізу, наведені на рис. 2 та 3, стало очевидним, що ефект травлення алмазу за допомогою кремнієво-термічного методу був значно кращим, ніж ефект, досягнутий у разі використання лише чистого порошку Fe або Fe₂O₃.

З метою більш детального вивчення механізму розчинення алмазу в результаті термохімічної реакції з кремнієм у цьому дослідженні було проведено системний аналіз змін вільної енергії Гіббса (ΔG) для різних можливих хімічних реакцій у цій системі в залежності від температури, як показано на рис. 4.

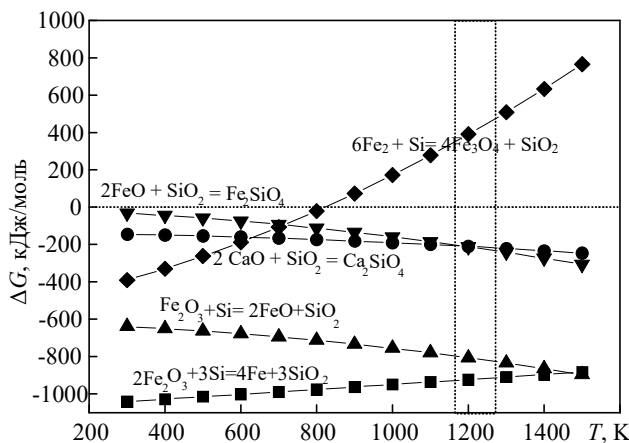


Рис. 4. Зміна вільної енергії Гіббса (ΔG) можливих хімічних реакцій утворення карбиду, що відбуваються в Si, Fe₂O₃, CaO.

На рис. 5 видно, що основна кремнієво-термічна реакція (реакція (1)) мала найнижче значення зміни вільної енергії Гіббса ($\Delta G = (-1042) - (-882)$ кДж/моль) у всьому досліджуваному діапазоні температур, що свідчить про її найбільшу термодинамічну спонтанність. Реакція утворення FeO (5) мала значення ΔG , дещо вищі, ніж у (1), що свідчить про високу ймовірність утворення FeO під час процесу.

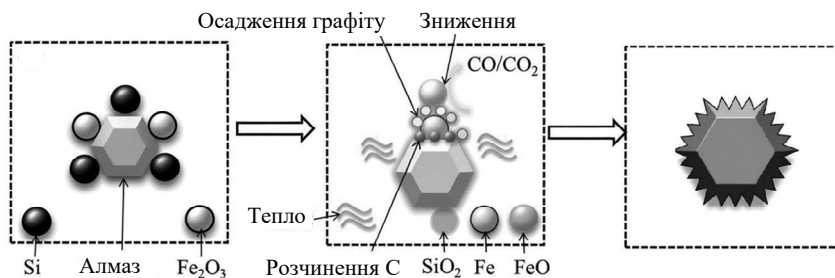


Рис. 5. Схематична діаграма травлення алмазу в системі Si-Fe₂O₃.

Хоча значення ΔG для реакцій утворення силікату заліза та силікату кальцію були відносно вищими, вони залишалися значно від'ємними, що свідчить про те, що ці реакції також можуть відбуватися самовільно за умов високої температури. Примітно, що ΔG для утворення силікату кальцію було більш негативним, що свідчить про те, що ця реакція була більш сприятливою, ніж утворення силікату заліза. Це узгоджується з результатами РД на рис. 1. FeO, як ключове синергетичне середовище для травлення, було вирішальним для

процесу травлення алмазів. За відсутності добавок FeO було схильне до подальшого перетворення в інші фази та зникнення. Однак після додавання CaO він переважно реагував із SiO₂ з утворенням Ca₂SiO₄, ефективно гальмував перетворення та виснаження FeO, тим самим захищав FeO та зберігав його синергетичну активність травлення. Натомість реакція утворення Fe₃O₄ (відповідна крива) мала ΔG , більшу за нуль, за температури ~ 800 К, що також повністю узгоджувалося з відсутністю цієї фази в експериментальних РД-діаграмах.

У табл. 2 наведено значення міцності на стиск частинок алмазу. Як показано в табл. 2, після термічного травлення в середовищі кремнію міцність на стиск окремих частинок алмазу знизилася в різній мірі, причому ступінь зниження тісно залежав від умов травлення. Для зразка 1, підданого травленню за температури 900 °С протягом 1 год, міцність знизилася на $\sim 9,8$ %. Натомість зразок 2, підданий травленню за тих самих умов, показав зниження міцності на 15,1 %. Коли зразок 2 піддавали травленню за підвищеної температури 1000 °С, втрата міцності ще більше зросла – до 21,8 %.

Таблиця 2. Міцність на стиск зразків монокристалу алмазу до та після травлення

Зразок	Температура нагрівання, °С	Міцність на стиск окремої частинки, Н	Швидкість зміни міцності, %
Необроблений алмаз	–	22,5 $\pm$ 1,2	–
1	900, 1 г	20,3 $\pm$ 1,1	–9,8
2	900 °С, 1 г	19,1 $\pm$ 1,3	–15,1
2	1000 °С, 1 г	17,6 $\pm$ 1,4	–21,8

Утворені на поверхні ямки від травлення (глибиною 1–5 мкм) та переважна ерозія на межі зерен (див. рис. 2, *з* та 3, *д*) призвели до пошкодження країв і кутів частинок. Ці ділянки є типовими точками концентрації напружень під навантаженням, що суттєво впливає на загальну міцність. Варто зазначити, що зниження міцності було більш вираженим для зразка 2, ніж для зразка 1, що пояснюється додаванням CaO. В результаті реакції між CaO і SiO₂ утворився Ca₂SiO₄, який стабілізував фазу FeO і посилив масоперенос. Це привело до більш рівномірного і глибокого травлення, особливо вздовж меж зерен (див. рис. 2, *з*), тим самим порушивши цілісність частинок.

Хоча обробка методом травлення призвела до певної втрати міцності, це зниження залишилося в межах допустимого діапазону. Крім того, процес травлення значно поліпшив шорсткість поверхні алмазу та його міжфазну адгезію до матриці. Загалом, метод термотравлення кремнію забезпечує прийнятний компроміс між поліпшеними міжфазними характеристиками та помірною втратою міцності.

На основі експериментальних результатів та термодинамічного аналізу процес термічного травлення алмазу кремнієм можна охарактеризувати як механізм “багатофазного взаємозв’язку каталізу-розчинення-міграції, що зумовлений значною зміною ентальпії”. Суть цього механізму полягає в тому, що висока зміна ентальпії забезпечує рушійну силу реакції, стимулює утворення та взаємодію багатофазних активних середовищ (нанорозмірні Fe, FeO) на місці, а також реалізує каталіз, розчинення та міграцію вуглецю через утворене розплавоподібне середовище. Це конкретно проявляється у наступних трьох синергетичних аспектах.

Значна зміна ентальпії є основним джерелом енергії для процесу травлення.

Ентальпія, що вивільняється в результаті термохімічної реакції кремнію, є основною рушійною силою, яка ініціює та підтримує весь процес травлення. Реакція Si з Fe_2O_3 з утворенням Fe та SiO_2 супроводжується зміною ентальпії, що досягає -1070 кДж/моль, тоді як реакція з утворенням FeO та SiO_2 також досягає $-630,5$ кДж/моль. Цей інтенсивний екзотермічний ефект не тільки забезпечує безперервне надходження тепла в систему, але й створює локалізовані високотемпературні мікрозони на поверхні алмазу, що значно знижує бар'єр енергії активації для атомів вуглецю, покращує кінетичні умови для міжфазних реакцій та забезпечує необхідну енергетичну основу для подальших етапів каталізу та розчинення.

Нанорозмірне залізо, що утворюється *in situ*, та його роль у багатофазному травильному середовищі.

Під впливом зміни ентальпії за високої температури Fe_2O_3 швидко відновлюється з утворенням *in situ* металевого заліза з нанорозмірними характеристиками. З термодинамічного погляду розчинення вуглецю в залізі є надзвичайно сприятливим процесом. Фазова діаграма $\text{Fe}-\text{C}$ вказує, що в діапазоні температур $900\text{--}1000$ °C залізо може розчинити приблизно $1,2\text{--}2,1$ % (за масою) вуглецю, що забезпечує потужну рушійну силу для включення вуглецю. У порівнянні з традиційним мікропорошком Fe , нанорозмірне Fe має більшу питому поверхню та поверхневу енергію, що забезпечує ефективнішу адсорбцію та каталіз перетворення атомів поверхневого вуглецю на алмазі у графіт, що сприяє їхньому розчиненню в активному середовищі. Мікронанокompatитна структура з ямками, що утворюється на гранях $\{100\}$, є саме результатом спрямованої каталітичної та розчинювальної дії нанорозмірного Fe вздовж дефектів граней кристала, що відображає високу ефективність цього вирішального етапу каталіз–розчинення.

Наповнювач із високою масою, до складу якого входить CaO , забезпечує ефективну міграцію розчинених речовин.

Введення CaO відіграло ключову синергетичну та регулюючу роль. Воно вступило в реакцію з утворенням Ca_2SiO_4 , який разом із такими компонентами, як FeO та SiO_2 , утворив композитне реакційне середовище з високою здатністю до масопереносу (що функціонує аналогічно розплаву) за температури 900 °C. Це середовище не тільки стабілізувало активну фазу FeO , але, що важливіше, створило ефективний канал масо переносу та, забезпечило міграцію розчиненого вуглецю та постійне оновлення реакційної поверхні. Утворене синергетичне середовище твердотісна активна фаза–середовище з високою здатністю до масопереносу–алмаз зокрема індукувало динамічний процес розчинення–міграції–повторного осадження вуглецю на гранях $\{111\}$ (див. рис. 2, д), що було ключовим для реалізації та значного впливу на морфологію травлення через етап “міграції”.

Розглянутий механізм завдяки тісній взаємодії та синергії декількох етапів – впливу значної зміни ентальпії, наномасштабного каталізу та розчинення Fe , синергії FeO та міграції розплавленого середовища – забезпечив ефективне та селективне травлення поверхні алмазу. На відміну від цього, у разі використання мікропорошку Fe або Fe_2O_3 окремо система не мала самоекзотермічної рушійної сили та синергії багатофазного розплаву, покладаючись лише на обмежене фізичне розчинення або слабке окислення, що ускладнювало встановлення стійкої та ефективної кінетики міжфазної реакції. Тому їхні ефекти травлення були дуже слабкими.

У цьому дослідженні було систематично вивчено особливості травлення алмазу методом кремнієво-термічного травлення, а через порівняння з прямим травленням за допомогою чистого порошку Fe або Fe_2O_3 було виявлено переваги ефективності травлення та потенціал застосування кремнієво-термічної системи. Ця система забезпечила значне травлення на різних гранях кристалів алмазу, зокрема сформувавши складні та різноманітні морфологічні форми травлення на гранях (111) та в зонах меж зерен, що свідчить про комплексні та ефективні характеристики травлення. У практичному застосуванні кремнієво-термічний метод показав чудовий потенціал для контролю процесу. Завдяки введенню добавок, таких як CaO, можна було ефективно регулювати склад розплаву та реакційне середовище, що дозволило додатково збільшити глибину травлення та змінити морфологічні особливості поверхні. Загалом, цей метод забезпечує нове, ефективне технічне рішення для обробки поверхні алмазу та інших надтвердих матеріалів, що має значну практичну цінність у сферах прецизійної обробки та функціональної модифікації.

ВИСНОВКИ

У ході цього дослідження, через системне порівняння ефектів травлення алмазу за допомогою кремнієво-термічного методу та методів з використанням одного середовища, було встановлено, що кремнієво-термічна система має значні переваги в плані травлення та керованості. Реакція на основі $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{--Si}$ *in-situ* створила багатофазне зв'язане середовище травлення за високих температур, що характеризується рушійною силою високої зміни ентальпії, металевим Fe як ядром, FeO як синергетичним середовищем та розплавом силікату як транспортним середовищем. Це забезпечило ефективне та глибоке травлення поверхні алмазу, ефективність якого значно перевищує м'які режими травлення чистим порошком Fe або Fe_2O_3 окремо. Введення CaO привело до утворення Ca_2SiO_4 , що ефективно підвищило змочуваність системи та здатність до масопереносу, а завдяки стабілізації фази FeO було створено синергію Fe–FeO. Система також продемонструвала високу селективність щодо конкретних граней кристалів та дефектів. Ця стратегія термотравлення кремнієм, з її характеристиками високої енергетичної потужності, забезпечує ефективний та зрозумілий за механізмом новий технічний шлях для глибокої поверхневої обробки алмазу та інших надтвердих матеріалів.

ПОДЯКИ

Автори висловлюють подяку Програмі досліджень у галузі гуманітарних наук провінції Хенань (грант № 252400411179) та Проєкту провінції Хенань “Сильна провінція у галузі філософії та соціальних наук” (грант № 2025JYQS0109).

КОНФЛІКТ ІНТЕРЕСІВ

Автори роботи заявляють, що не мають конфлікту інтересів.

Chang Hong Sun^{1, 2}, Zi Yang Ding^{1, 2}, Cui Lyu³, Bao Yan Liang³

¹College of Advanced Materials Engineering,

Zhengzhou Technical College, Zhengzhou, P.R. China

²Henan Engineering Research Center of Intelligent Manufacturing
of Diamond Materials, Zhengzhou, P.R. China

This study systematically investigated the etching behavior, mechanism, and efficacy of diamond using the silicon-thermal method and compared it with direct etching by pure Fe powder or Fe₂O₃ alone. XRD, SEM, and thermodynamic analyses indicated that the silicon-thermal reaction system (Fe₂O₃-Si), by virtue of its strong exothermic effect ($\Delta H \approx -1070$ kJ/mol), in-situ generated an active etching medium centered on Fe and FeO at high temperatures, accompanied by the formation of silicates. Together, they created a dynamic etching environment described as "high-enthalpy-driven multiphase coupling catalysis-dissolution-migration". The introduction of CaO further led to the formation of Ca₂SiO₄, which significantly enhanced the etching effect by stabilizing the FeO phase and improving mass transport, particularly inducing complex and deep etch morphologies on the diamond (111) planes and grain boundaries. Experiments demonstrated that the etching efficacy of the silicon-thermal method was significantly superior to the mild etching achieved by pure Fe or Fe₂O₃ alone. This research provides a new strategy based on silicon-thermal reduction for the efficient and deep surface processing of diamond.

Keywords: diamond, etching, Fe₂O₃, Si, reduction.

1. Jaworska L. The influence of the binder phase on the properties of high-pressure sintered diamond polycrystals or composites for cutting tool applications. *Materials*. 2025. Vol. 18, no. 3, art. 634.
2. Wang J.S., Liu Y.Y., Li Y.Y. Research progress on surface etching of diamond. *J. Zhongyuan Univ. Technol.* 2022. Vol. 33, no. 3. P. 1–10.
3. Khokhryakov A.F., Palyanov Y.N. Revealing of dislocations in diamond crystals by the selective etching method. *J. Cryst. Growth*. 2006. Vol. 293, no. 2. P. 469–474.
4. Yang L.M., Gong J.H., Yue Z.M., Liu S.N., Chen Q.L., Gao J. Preferential etching by flowing oxygen on the {100} surfaces of HPHT single-crystal diamond. *J. Superhard Mater.* 2017. Vol. 39, no. 1. P. 18–24.
5. 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.
6. 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.
7. Chepurov A., Sonin V., Shcheglov D., Latyshev A., Filatov E., Yélissev 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 diamond surface morphology etched by iron oxide. *Mater. Rep.* 2020. Vol. 34, no. 14. P. 14045–14050.
9. Sergeev Z., Gromchenko A., Osipov V., Linnik S. CVD diamond interaction with Fe at elevated temperatures. *Materials*. 2018. Vol. 11, no. 12, art. 2505.
10. Li J., Liu X., Wan L., Fang W., Yan Y., Li Y., Gao P. Using the thermochemical corrosion method to prepare porous diamonds. *Ceram. Int.* 2021. Vol. 47, no. 24. P. 35002–35012.

Надійшла до редакції 09.02.26

Після доопрацювання 13.03.26

Прийнята до опублікування 18.03.26