

И.Н. Пыжов, д-р техн. наук, Харьков, Украина,
А.В. Васильев, канд. техн. наук, В.Г. Клименко, Полтава, Украина

СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ АЛМАЗОВ, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ CVD

Розглянуті деякі питання, пов'язані з перспективою застосування синтетичних алмазних полікристалів, отриманих методом CVD. Встановлено, що незважаючи на малу питому вагу їхнього використання в цей час, вони мають гарні перспективи в майбутньому. Особливий інтерес представляє використання цих матеріалів для виправлення абразивних кругів.

Rассмотрены некоторые вопросы, связанные с перспективой применения синтетических алмазных поликристаллов, полученных методом CVD. Установлено, что несмотря на малый удельный вес их использования в настоящее время, они имеют хорошие перспективы в будущем. Особый интерес представляет использование этих материалов для правки абразивных кругов.

I.N. PYZHOV, A.V. VASIL'EV, V.G. KLIMENKO
CONDITION OF THE QUESTION AND PROSPECT OF THE DIAMONDS APPLICATION
RECEIVED BY METHOD CVD

Some questions related to the perspectives of application of the synthetic diamond polycrystals got by the method of CVD are considered. It is established, that despite of small relative density of their use now, they have good prospects in the future. Special interest represents use of these materials for editing abrasive wheels.

1. **Постановка проблеми.** Как известно, природный алмаз до сих пор является непревзойденным инструментальным материалом. Учитывая дороговизну и истощение запасов алмазов в природе, поиск путей их замены на более дешевые поликристаллические алмазы является актуальной научно-практической задачей.

2. **Анализ последних исследований и публикаций.** Сегодня рынок предлагает большое разнообразие инструментальных материалов на основе алмаза. На настоящий момент уже разработаны и используются значительное количество способов получения этого материала. Известно, что до 1967г. были известны всего лишь две кристаллические модификации углерода: графит и алмаз. Их взаимоотношения отражает предложенная О.И. Лейпунским диаграмма состояний углерода. При обычных условиях термодинамически стабильным является графит, а алмаз в этих условиях является по отношению к графиту метастабильной фазой, так как у него потенциал Гиббса выше, чем у графита. Со временем вид диаграммы углерода постоянно уточнялся и несколько видоизменялся. Однако даже в ее современном виде не отражены другие формы углерода, такие как лонсдейлит, карбин, фуллерены и другие. Поэтому она рассматривает лишь взаимоотношения графита и алмаза при их взаимном переходе и условия этого перехода. Таким образом, эта диаграмма продолжает оставаться диаграммой состояний только системы графит – ал-

маз. Хотя графит и алмаз образованы атомами одного элемента - углерода, это не только разные вещества, но и разные химические соединения. Поэтому получить алмаз, любое химическое соединение, можно различными путями из самых разнообразных исходных соединений (а не только из графита) при широком варьировании условий. Несмотря на успешное осуществление процесса получения алмаза из графита методом синтеза при высоких давлениях (СВД), доведенным до массового производства технического алмазного порошка, а также, на отрицательное влияние идеи получения алмаза только в результате полиморфного превращения графита при высоких P , T – параметрах в равновесных условиях, идеи химического синтеза из разных углеродсодержащих веществ в неравновесных условиях (без определяющей роли высокого давления) постоянно высказывались и развивались в различных странах. Т.е. проводился поиск новых путей искусственного получения алмаза. В настоящее время химический синтез алмаза во всем мире успешно осуществляется с использованием метода CVD (Chemical Vapour Deposition) с различной активацией газовой фазы, метода химических транспортных реакций и др [1].

Основы теории химического синтеза алмаза были предложены в работах [2], [3], [4]. Согласно этой теории, образование алмазного вещества происходит в поликонденсационных процессах при последовательном присоединении атомов углерода к полиуглеродному веществу. Таким образом, принципиальное отличие химического синтеза из малых углеродсодержащих молекул от получения алмаза из графита при СВД состоит не в том, что первый способ может реализоваться без высоких давлений (и даже в вакууме), а второй – только при жестких P , T – параметрах, а в различии их макрокинетических условий. Образование алмазных кристаллов по первому способу происходит только в неравновесных условиях в открытых каталитических системах, а по второму способу оно происходит в равновесных условиях, в закрытых системах.

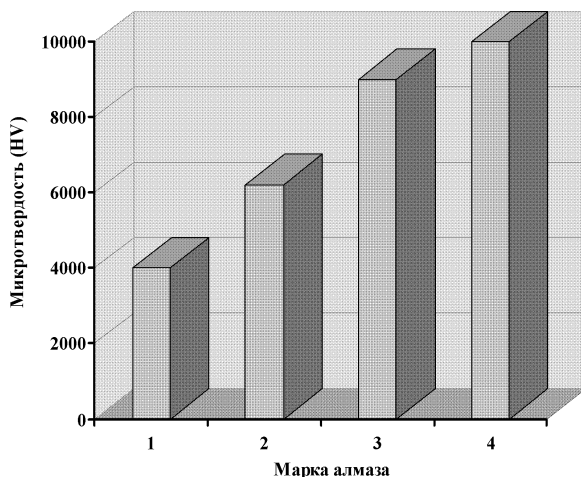
Подводя итогу можно отметить, что на сегодняшний день известно, что алмаз может существовать в трех формах, а именно:

- как естественные (природные) или полученные методом СВД монокристаллы величиной до нескольких миллиметров;
- как поликристаллы, полученные при высоких давлениях и температурах синтезом или спеканием;
- как фазовочистое свободное поликристаллическое алмазное покрытие (CVD-алмаз) с толщиной от нескольких микрометров до нескольких миллиметров, которое производится синтезом при низком давлении.

Здесь следует отметить, что удельный вес потребления CVD алмазов в общем объеме ПСТМ пока еще мал. Однако как будет показано ниже перспектива их применения достаточно оптимистичная.

3. Цель исследования. Целью настоящей работы является обобщение имеющегося опыта использования и анализ перспектив применения синтетических сверхтвердых поликристаллов, полученных методом CVD.

4. Основные материалы исследования. Несмотря на преимущества CVD-алмаза по сравнению с поликристаллическим алмазом с фазой связующего (PKD), этот материал не нашел до сегодняшнего времени значительного распространения. Эти преимущества связаны, прежде всего, с тем, что по своим основным физико-механическим свойствам этот материал приближается к природному алмазу. Так, например, микротвердость CVD алмаза достигает по Виккерсу (HV) ~ 9000 кгс/мм² (рис. 1, [5]). По данным профессора Э. Ульмана (Германия, [6]), высококачественный алмаз CVD может иметь теплопроводность, которая не уступает теплопроводности высокочистых натуральных алмазов и может достигать уровня $\lambda \approx 2000$ Вт/(м·К) (для природного алмаза ее значение составляет $\lambda = 900-2300$ Вт/(м·К)), [7]. При приемлемых затратах в настоящее время обеспечивается теплопроводность CVD алмаза в пределах $\lambda = 1000-1200$ Вт/(м·К). Известно, что максимальная температура режущей кромки в значительной степени зависит от теплопроводности инструментального материала, причем тем интенсивнее, чем меньше площадь контакта (S) с источником тепла. Для толстослойного CVD алмаза эти данные приведены на рис. 2 [6].



Рисунко 1 – Сопоставление различных алмазных материалов по твердости
1 – алмаз DLC; 2 – алмаз PKD; 3 - алмаз CVD; 4 – алмаз природный

CVD-алмаз выпускается в настоящее время в виде двух разновидностей: тонкослойный (покрытия на режущих инструментах толщиной от нескольких до десятков микрон) и толстослойные поликристаллы. Последние, как правило, состоят из подложки твердого сплава и слоя поликристаллического

алмаза, толщина которого в большинстве случаев не превышает 0,5мм. Последнее обстоятельство обуславливает необходимость считаться с эффектом опоры (подложки) в смысле увеличения прочности этого материала на изгиб [8]. Что касается прочностных свойств самого алмазного слоя, то она во многом зависит от технологии изготовления.

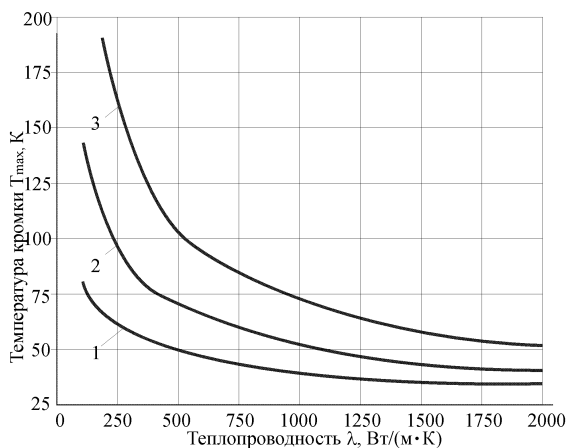


Рисунок 2 – Зависимости $T_{max}=f(\lambda, S)$
 1. – $S=0.0625\text{мм}^2$; 2. – $S=0.250\text{мм}^2$; 3. – $S=1.000\text{мм}^2$;

Хотя в данной работе акцент делается на толстослойных CVD-алмазах, следует отметить значительную перспективу тонкослойных алмазов. Тонкослойные CVD-алмазы имеют, по мнению производителей инструмента большую область применения, что стало возможным благодаря их высокой гибкости т.к. они могут быть нанесены на подложку с практически любой геометрией (т.е. для изготовления фасонного режущего инструмента). Это свидетельствует о большом потенциале тонкопленочной технологии. Наиболее существенным фактором, сдерживающим их применение в настоящее время, является не совершенность технологии нанесения покрытий на подложку, что приводит к их отслаиванию в процессе работы инструмента.

Однако проблема пленочной CVD технологии будет решена в будущем, что позволит обеспечить резкий скачок в плане применения инструментов, покрытых алмазной пленкой.

Как свидетельствуют данные, приведенные в таблице, по применяемым режимам резания, разницы между тонко- и толстослойными CVD алмазами практически нет.

Таблица – Сравнительные данные пользователей CVD-алмазов для случая обработки AlSi12 [9]

Марка алмаза	V (V_{cp}), м/мин	S (S_{cp}), мм/об	t (t_{cp}), мм
тонкослойные	400-2500 (1450)	0,1-0,6 (0,35)	0,4-1,8 (1,1)
толстослойные	400-2500 (1450)	0,1-0,3 (0,20)	0,2-1,8 (1,0)

Подавляющее большинство из опрошенных предприятий прогнозирует повышение потребления CVD-алмазов в ближайшей перспективе до 20%. Причем перспектива развития за тонкослойными алмазами. При этом необходимо учитывать тот факт, что рынок труднообрабатываемых материалов также растет, причем как в плане увеличения объемов использования существующих, так и в плане разработки новых материалов с уникальными физико-механическими свойствами.

В работе [9] сделана серьезная попытка установить особенности применения и изложить требования к CVD-алмазам, связанные с конъюнктурой рынка (на основе опроса производителей режущего инструмента с учетом мнения конечных потребителей). Применительно к толстослойным CVD-алмазам они следующие (рисунки 3-7).

В настоящее время наибольшее распространение толстослойные CVD-алмазы нашли преимущественно для процессов точения и фрезерования (рис. 3) с использованием неперетачиваемых пластинок (с впаивным углом). Инструменты с тонкими слоями CVD-алмаза, широко используют для сверления, фрезерования (например, покрытыми алмазной пленкой концевыми фрезами) и др. Под прочими методами подразумевается развертывание и т.п.

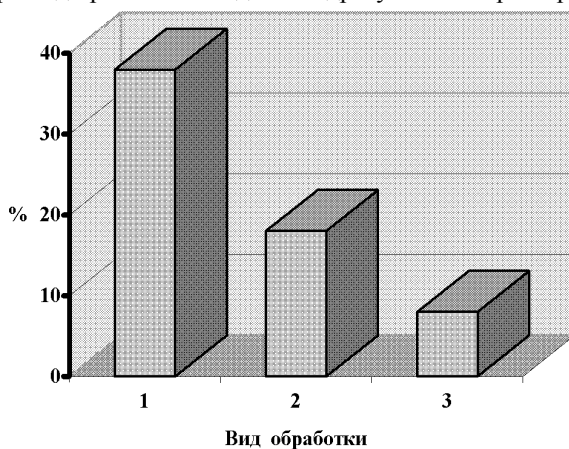


Рисунок 3 – Применяемость инструментов на основе толстослойного CVD у потребителей CVD-алмазов в различных процессах обработки [5]

1 – точение; 2 – фрезерование; 3 – сверление

Установлено, что толстослойный CVD-алмаз рассматривается как материал, который заполняет нишу между природным алмазом и поликристаллическим алмазом (PKD), полученным методом СВД, и даже как альтернативу последним. Основными областями применения толстослойных CVD-алмазов является обработка алюминиевых сплавов с содержанием кремния до 21%, волокнистых композитов, древесины и прочее. Здесь под прочими материалами подразумеваются вольфрам, ламинированное дерево, правку шлифовальных кругов и др.

Уже доказано, что этот материал успешно соперничает с поликристаллическим спеченным алмазом (PKD). Изучение конъюнктуры рынка выявило, что 75% конечных пользователей этого алмаза как инструментального материала отмечают более высокие достигаемые точности по сравнению с поликристаллическими алмазами, полученными другими методами. Однако чтобы доказать свое преимущество CVD-алмазу пока не хватает стабильности обеспечения высокого качества и по меньшей мере такой же стоимости как PKD.

Важной особенностью CVD-алмазов является то, что в противоположность PKD в них отсутствует кобальт, что не позволяет обрабатывать его электроэрозионными методами.

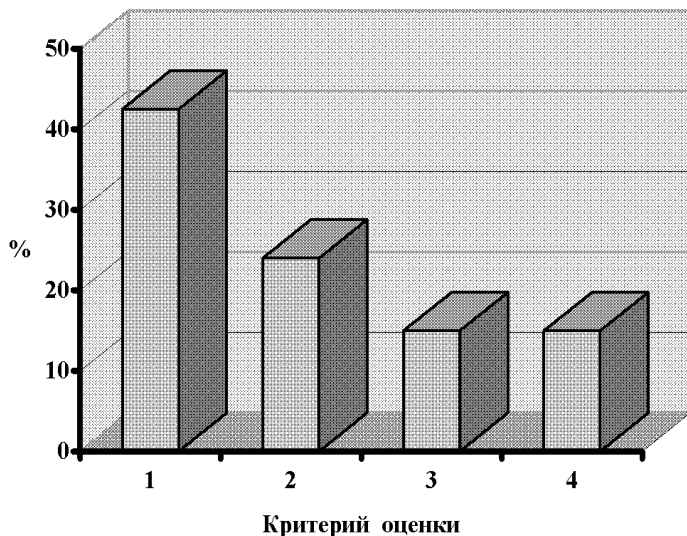


Рисунок 4 – Критерии оценки износа инструментов из толстослойных CVD-алмаза по данным потребителей инструмента
1-качество обработанной поверхности; 2-зазубрины на режущей кромке; 3-разрушение алмазного слоя; 4-следы износа; 5-прочее; 6-лунка износа

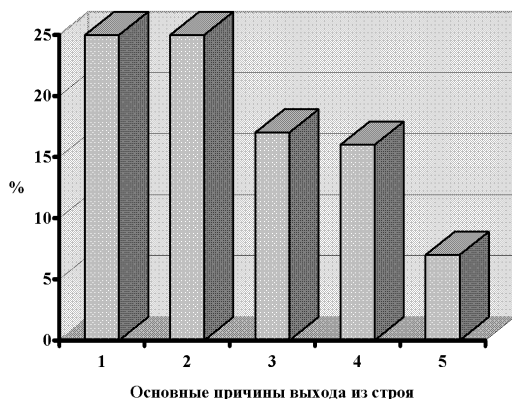


Рисунок 5 – Основные причины выхода из строя толстослойных CVD-алмазов по данным потребителей инструментов
 1-сколы; 2-поломки из-за неоднородности обрабатываемого материала;
 3-следы износа; 4-разрушение слоя; 5-эксплуатационные ошибки

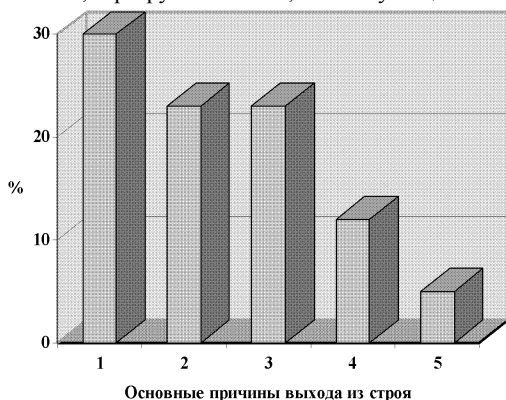


Рисунок 6 – Основные причины выхода из строя CVD-алмазов по данным производителей инструментов
 1-снижения стойкости; 2-поломка режущей кромки;
 3-прочее; 4-разрушение слоя; 5-дискретное протекание износа

Поэтому в данном случае необходимо использовать лазерную обработку, которая, однако, может использоваться, как правило, только на предварительных этапах (например, при раскрое пластин и т.д.). Это связано с наличием поврежденного исходного слоя материала алмаза после высокотемпературного воздействия лазерного луча. В то же время отмечается, что дополнительная обработка шлифованием технически очень трудна ввиду чрезвычайно высокой твердости алмаза и в большинстве случаев экономически нецелесообразна.

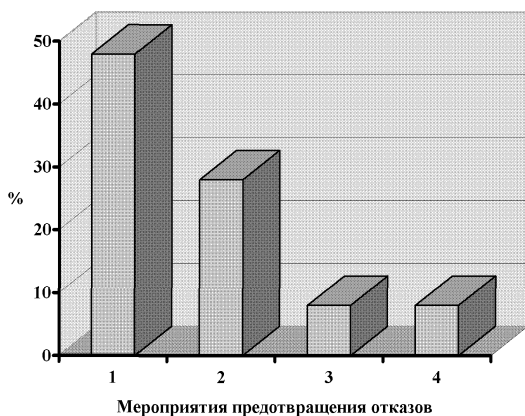


Рисунок 7 – Мероприятия для предотвращения отказов по данным у потребителей инструмента из толстослойных CVD-алмазов

1-частый контроль допуска; 2- частый контроль режущей кромки;
3-снижение скорости резания; 4-прочее

Как и в случае использования обычных инструментальных материалов, алмаз испытывает комплексное проявление нескольких механизмов износа (абразивный, адгезионный, трибоокисление), а также механическое (поверхностное) разрушение. Эти механизмы являются зависимыми от многих условий процесса резания, что затрудняет их выявление [10]. Так, например, в берлинском техническом университете (Германия) профессором Э. Ульманом были выполнены исследования по абразивному износу CVD алмазов и поликристаллического алмаза (PKD). Для этого использовался пескоструйный аппарат. Алмазный образец мог облучаться при помощи этой установки, которая работает по принципу инжектора, при углах воздействия от 5 до 90°. При этом давление струи регулируется плавно. В качестве абразивного материала использовался карбид кремния зернистостью 50 мкм.

Испытаниям подвергались следующие инструментальные материалы:

1. -алмаз CVD-толстослойный CVDITE CDM фирмы De Beers Industrial Diamonds с толщиной слоя 0,5мм; 2. -токопроводящий алмаз CVD-толстослойный CVDITE CDE фирмы De Beers Industrial Diamonds, с толщиной слоя 0,5мм; 3. -(PKD) Syndite СТВ 002 фирмы De Beers Industrial Diamonds (PKD002); 4. -поликристаллический алмаз со связующей металлической фазой (PKD) Syndite СТВ 010 фирмы De Beers Industrial Diamonds (PKD010); 5. -поликристаллический алмаз со связующей металлической фазой (PKD) Syndite СТВ 025 фирмы De Beers Industrial Diamonds (PKD025);

Установлено, что поликристаллический алмаз (PKD) с металлической связующей фазой не обладает такой износостойкостью как толстослойный алмаз CVD, что объясняется наличием в первом мягкой матрицы (кобальтовой связки). Особенно это относится к мелкозернистым алмазам, что отражается на стойкости инструментов (рис. 8, [11]).

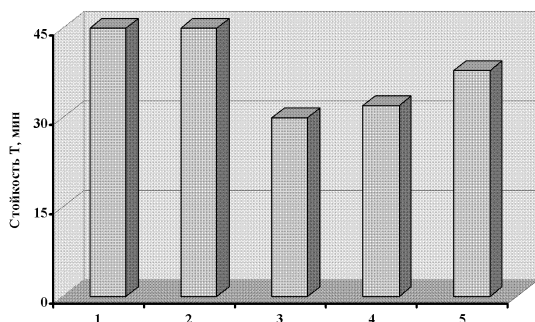


Рисунок 8 – Сравнительные данные работоспособности алмазных инструментов при точении сплава G-AlSi17Cu4Mg

1 - CVDITE CDM; 2 - CVDITE CDE; 3 - PKD002; PKD010; PKD025

Следует отметить, что использование толстослойных CVD-алмазов не ограничивается только производством режущих инструментов.

Известно, что для правки абразивных кругов применяются однокристалльные и многокристалльные алмазные карандаши. В первом случае используются достаточно крупные природные алмазы или монокристаллы синтетического алмаза. Ориентация алмаза при установке в карандашах при их производстве (с учетом «твердого» и «мягкого» направлений) является в таком случае обыкновенной практикой. Естественно, что однородность свойств карандашей обеспечить при этом трудно т.к. они зависят качества и единообразия габитуса кристалла. В случае многокристалльных алмазных карандашей на основе природного алмаза, например, указанную ориентацию осуществить практически невозможно, что в свою очередь не позволяет наиболее эффективно использовать их возможности. В работе [12] высказывается мнение о перспективности применения CVD-алмаза в алмазных правящих карандашах. По мнению автора использование правящего столбика из CVD-алмаза, который состоит из массы связанных между собой алмазных частиц и не обнаруживает зависимость свойств от направления, не требует указанной выше ориентации алмаза (рис. 8).

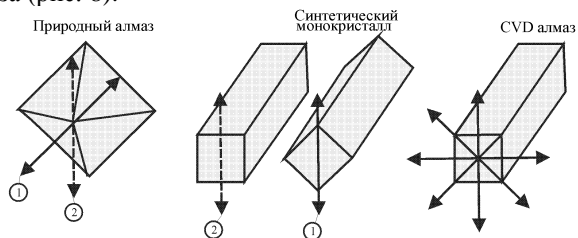


Рисунок 8 – Схематическое изображение зависимости сопротивления износу от ориентации при применении природного алмаза, синтетического монокристалла, а также CVD-алмаза 1-«твердое» направление; 1-«мягкое» направление

В то же время карандаши на основе CVD-алмаза показывают схожие результаты по износостойкости с природными алмазами, что подтверждается и нашими предварительными испытаниями.

Выводы и перспективы развития. К сожалению, несмотря на приоритет СНГ в вопросе теоретических основ получения CVD-алмаза его производство организовано в дальнем зарубежье. Промышленностью Украины уже начат выпуск алмазных инструментов на основе толстослойных CVD-алмазов. В связи с этим необходимость всестороннего изучения особенностей и рациональных областей применения этого материала очевидна.

Наш первый опыт в использовании алмазных правящих карандашей из толстослойных CVD-алмазов подтверждает их высокую эффективность и перспективность. В связи с этим представляет значительный научный и практический интерес исследование, например, особенностей взаимодействия CVD-алмаза с абразивными кругами в сравнении с алмазами, полученными другими методами, а также природным алмазом, что может послужить серьезной основой для выработки предложений по существенному снижению доли использования последнего для целей правки.

Список использованных источников: 1. Кулакова И.И. Химический синтез алмаза и метастабильность / Кулакова И.И., Руденко А.П. // Proc. International Symposium on Diamond Film and Related Materials. Kharkov: - 1999. - P 61-76. 2. Руденко А.П., Кулакова И.И., Скворцова В.Л. // Успехи химии. - 1993. - 62. - №2. - С. 99-117. 3. Руденко А.П., Кулакова И.И. // Вестн. моск. ун-та. Химия. -1993. - 34. - № 6. - С. 3-28. 4. Руденко А.П., Кулакова И.П. Алмаз: физика и электроника (труды Московского семинара). - М.: Знание, 1993. - Вып 3. -С. 1-40. 5. J. Agarico. Diamantschneidstoffe für die Bohrungsfeinbearbeitung. http://www.idr-online.com/german/pages/archive/2003_1/11_art/Art11_01_03.htm. 6. E. Uhlmann; E. Wörner; M. Brücher. Leistungsfähigere Zerspanprozesse durch die wärmespreizende Wirkung von CVD-Diamant? http://www.idr-online.com/german/pages/archive/2002_2/07_art/art07_2_02.htm. 7. Дронова Н. Д., Кузьмина И. Е. Характеристика и оценка алмазного сырья. - М.: МГТУ, 2004. - 74 с. 8. H.-J. Gittel. Schneidstoffe in der holzbearbeitenden Industrie. http://www.idr-online.com/german/pages/archive/2003_2/15_art/Art15_02_03.htm. 9. E. Uhlmann; M. Brücher. Marktanalyse zu CVD-Diamantwerkzeugen. http://www.idr-online.com/german/pages/archive/2002_1/15_art/art15_1_02.htm. 10. E. Uhlmann, M. Brücher. Untersuchungen zum abrasiven Verschleif von CVD-Diamant. http://www.idr-online.com/german/pages/archive/2002_3/11_art/Art11_3_02.html. 11. Uhlmann E. Brücher M. CVD-Diamant als Schneidstoff http://www.idr-online.com/german/pages/archive/2003_4/10_art/Art10_04_03.htm. 12. P. K. Sen. Synthetische Diamant-Abbrichtrohlinge für den zukünftigen Industriebedarf. http://www.idr-online.com/german/pages/archive/2002_2/16_art/art16_2_02.htm.

Поступила в редакцию 16.05.2011

Bibliography (transliterated): 1. Kulakova I.I. Himicheskij sintez almaza i metastabil'nost' / Kulakova I.I., Rudenko A.P. // Proc. International Symposium on Diamond Film and Related Materials. Kharkov: - 1999. - P 61-76. 2. Rudenko A.P., Kulakova I.I., Skvorcova V.L. // Uspehi himii. - 1993. - 62. - №2. - S. 99-117. 3. Rudenko A.P., Kulakova I.I. // Vestn. mosk. un-ta. Himija. -1993. - 34. - № 6. - S. 3-28. 4. Rudenko A.P., Kulakova I.P. Almaz: fizika i jelektronika (trudy Moskovskogo seminaru). - M.: Znanie, 1993. - V'p 3. -S. 1-40. 5. J. Agarico. Diamantschneidstoffe für die Bohrungsfeinbearbeitung. http://www.idr-online.com/german/pages/archive/2003_1/11_art/Art11_01_03.htm. 6. E. Uhlmann; E. Wörner; M. Brücher. Leistungsfähigere Zerspanprozesse durch die wärmespreizende Wirkung von CVD-Diamant? http://www.idr-online.com/german/pages/archive/2002_2/07_art/art07_2_02.htm. 7. Dronova N. D., Kuz'mina I. E. Charakteristika i ocenka almaznogo syr'ja. - M.: MGGU, 2004. - 74 s. 8. H.-J. Gittel. Schneidstoffe in der holzbearbeitenden Industrie. http://www.idr-online.com/german/pages/archive/2003_2/15_art/Art15_02_03.htm. 9. E. Uhlmann; M. Brücher. Marktanalyse zu CVD-Diamantwerkzeugen. http://www.idr-online.com/german/pages/archive/2002_1/15_art/art15_1_02.htm. 10. E. Uhlmann, M. Brücher. Untersuchungen zum abrasiven Verschleif von CVD-Diamant. http://www.idr-online.com/german/pages/archive/2002_3/11_art/Art11_3_02.html. 11. Uhlmann E. Brücher M. CVD-Diamant als Schneidstoff http://www.idr-online.com/german/pages/archive/2003_4/10_art/Art10_04_03.htm. 12. P. K. Sen. Synthetische Diamant-Abbrichtrohlinge für den zukünftigen Industriebedarf. http://www.idr-online.com/german/pages/archive/2002_2/16_art/art16_2_02.htm.