

В.Г. Клименко, Полтава, І. М. Пижов, д-р техн. наук, Харків, Україна

ДО ОБГРУНТУВАННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ ВИКОРИСТАННЯ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ CVD-АЛМАЗІВ ДЛЯ ПРАВЛЯЧИХ ІНСТРУМЕНТІВ

Розглянуті деякі питання, пов'язані з перспективою застосування синтетичних алмазних полікристалів, отриманих методом CVD. Показано, що завдяки вельми близьким фізико механічним властивостям порівняно з природним алмазом, полікристали CVD - алмаза мають істотні переваги при виготовленні правлячих інструментів, а отже їх можна рекомендувати для правки абразивних кругів.

Рассмотрены некоторые вопросы, связанные с перспективой применения синтетических поликристаллов, полученных методом CVD. Показано, что благодаря весьма близким физико-механическим свойствам в сравнении с природным алмазом, поликристаллы CVD- алмаза имеют существенные преимущества при изготовлении правящих инструментов и их можно рекомендовать для правки абразивных кругов.

Some questions, related to the prospect of application of synthetic polycrystalloves, got the method of CVD, are considered. It is rotined that to due to very near физико to mechanical properties by comparison to a natural diamond, Polycrystals CVD- of diamond have substantial advantages at making of rulings instruments and they can be recommended for the correction of abrasive circles.

1. Постановка проблеми. У зв'язку з дорожнечою природних алмазів і виснаженням їх запасів в природі, пошук шляхів їх заміни на більш дешевші синтетичні полікристалічні алмази (СПА) є актуальним науково-практичним завданням. Це повною мірою відноситься і до області правки абразивних шліфувальних кругів оскільки в найбільш відповідальних випадках до цих пір як і раніше використовуються природні алмази.

2. Аналіз останніх досліджень і публікацій. Відомо, що на сьогоднішній день основні методи отримання синтетичного алмазу (монокристали величиною до декількох міліметрів, а також полікристали, отримані синтезом або спіканням) засновані на використанні методу високого тиску (МВТ). Останнім часом широке застосування отримує синтез при низькому тиску [1], [2], [3]. Він дозволяє отримувати фазовочисте вільне полікристалічне алмазне покриття товщиною від декількох мікрометрів до декількох міліметрів. Такі матеріали отримали назву CVD алмази (Chemical Vapor Deposition).

Завдяки цьому стала можливою технологія отримання полікристалічного алмазу у вигляді великих (діаметром декілька дюймів) пластин або плівок з низькою концентрацією домішок і дефектів. Сьогодні така технологія осадження полікристалічних плівок алмазу з газової фази швидко розвивається. Найважливіші достоїнства CVD алмазу: великі розміри пластин; висока відтворюваність фізичних параметрів завдяки ретельному контролю умов зростання і чистоти використовуваних газів; можливість виробування плівок (ви-

робів) заданої форми на профільованих підкладках (метод репліки); можливість нанесення алмазних шарів на поверхні різних матеріалів; на відміну від алмазної кераміки, що отримується шляхом спікання алмазного порошку; синтезований з газової фази CVD алмаз не містить ні пір, ні матеріалу, що пов'язує. Полікристалічний алмаз з необхідними властивостями вже застосовують як для виготовлення пасивних пристроїв (тепловідводи і так далі), так і у якості напівпровідникових матеріалів. Сьогодні фахівці далекого зарубіжжя і СНД працюють над принциповими проблемами синтезу монокристалічних пластин розміром не менше одного дюйма і питаннями легування алмазу. Так, наприклад, в інституті загальної фізики ім. О.М. Прохорова РАН розроблений лабораторний автоматизований реактор для вирощування алмазу зі НВЧ - плазми (2,45 ГГц, 5 кВт), на якому на підкладках діаметром до 75 мм було отримано пластини CVD алмазу високої якості. Що стосується площі монокристалічних плівок, то вона зазвичай не перевищує одного квадратного сантиметру, оскільки обмежена розмірами алмазної підкладки [3].

В цілому можна відзначити, що хоча питома вага споживання CVD алмазів в загальному об'ємі СПА поки що мала, перспектива їх застосування в різних галузях промисловості досить оптимістична [3] [4] [5] [6]. Сказане повною мірою відноситься і до проблеми підвищення ефективності процесу правки абразивних кругів алмазними олівцями. Її рішення також може лежати в площині використання CVD алмазів [7].

3. Мета дослідження. Метою даної роботи є визначення перспектив застосування СПА, отриманих методом CVD, на основі узагальнення наявних даних і їх зіставлення з даними по СПА, отриманими іншими методами.

4. Основні матеріали дослідження. У таблиці приведені дані по основних фізико механічних властивостях алмазів, отриманих різними методами.

Тут слід звернути увагу на той факт, що такі важливі показники як мікротвердість (HV) і теплопровідність (λ) CVD алмазу мають стабільно високі значення, що наближаються до природного алмазу. Одним з пояснень цього факту (як було відмічено вище) є їх достатньо висока чистота. У СПА, що отримуються МВТ, з одного боку достатнього велика неконтрольована концентрація домішки азоту (10^{17} – 10^{19} см⁻³), а з іншого боку присутні і домішки металеві фази [3]. Це побічно підтверджується даними по електропровідності алмазів. Можна вважати, що СПА, отримані по методу спікання при високому тиску у присутності металофази, є достатньо хорошими провідниками електричного струму. Це дозволяє здійснювати розкрій пластин великих розмірів на елементи необхідних розмірів, а також проводити формування складних поверхонь на виробках із СПА не тільки лазерним, але і з використання електроерозійної обробки (ЕЕО) на дровових вирізних верстатах з ЧПК [10] [15].

На відміну від алмазної кераміки, що отримується шляхом спікання алмазного порошку, синтезований з газової фази полі алмаз не містить ні пір, ні

матеріалу, що пов'язує. По своїх характеристиках його швидше можна зіставити з монокристалом алмазу.

Таблиця – Фізико механічні властивості СПА, отриманих різними методами

Матеріал	ρ , Г/см ³	HV, ГПа	λ , Вт/(м·К)	E ГПа	Ω , Ом·см
Природний алмаз	3,515 [8], [14]	81-100 [3], 60-150 [BPE]	2000-2400 [3]	910- 1250 [9]	10 ¹⁶ [9] 10 ¹³ – 10 ¹⁴ [3]
СПА (спеки), отримані МВТ	3,34-4,0 [12], [13]	70-150 [12], [13]	150-330 [13]	850-900 [13]	~50·10 ⁻⁴ [13] ~127·10 ⁻⁴ [10]
CVD алмаз	2,8-3,51 [9]	90 [10]	1000-2000 [11] 2100-2200 [9], [10] 2000-2400 [3] (3300)* [8]	820-900 [9]	10 ¹² – 10 ¹⁶ [9]

*для алмазу, очищеного від ізотопів.

При достатньо високій чистоті реакційних газів вміст азоту (основна домішка в природних і синтетичних кристалах) в алмазі може бути доведено до $1,7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ і нижче. Природні алмази з такою малою концентрацією азоту у край рідкісні. Найбільш чистий матеріал отримують при осадженні в НВЧ – плазмі, оскільки в цьому випадку відсутні електроди, що розпилюються, приносять домішки в розряд. Концентрація домішок азоту і бору в монокристалі CVD-алмаза, вирощеному фірмою Element Six Ltd (Шаннон, Ірландія) в НВЧ, - плазмі, не перевищувала 10^{15} см^{-3} [3].

Таким чином, CVD алмаз є достатньо хорошим діелектриком, проте при необхідності його можна зробити електропровідним шляхом легування. Наприклад, в роботі [10] наголошується, що сучасні досягнення фізики і матеріалознавства дозволяють вирішити проблему електропровідності навіть CVD-алмазів, наприклад, введенням атомів домішки (легування) хоча поки він відрізняється відносно високими витратами і незначною ефективністю. Для забезпечення можливості ЕЕО CVD-алмаза, фірма Element Six розробила легований бором CVD-алмаз, який отримав найменування Cvdite CDE. Цей матеріал проводить електричний струм, оскільки його питомий електричний опір складає $\sim 58 \cdot 10^{-3} \text{ Ом}\cdot\text{см}$, тоді як його значення, наприклад, для алмазу Syndite СТН025, отриманого спіканням алмазних мікропорошків при високому тиску у присутності металофази, рівно приблизно $\sim 127 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ [10]. На рисунку 1 показана відмінність в мікроструктурі між Syndite СТН025 (спік) і Cvdite CDE.

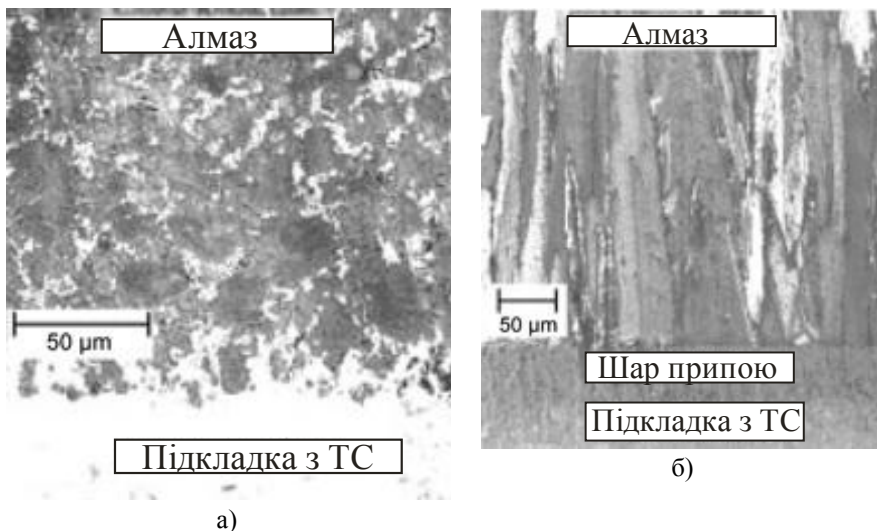


Рисунок 1 – Мікроструктура алмазів Syndite СТН025

(спечена двошарова пластина, а) і Cvdite CDE (паяна двошарова пластина, б) [10]

Введення в алмаз бору дозволяє вести ЕЕО Cvdite CDE навіть без застосування високої напруги і високих частот проходження імпульсів. Цей матеріал виробляється у вигляді заготовок діаметром до 100мм з шаром алмазу завтовшки 0,5 мм і покривається (з метою забезпечення можливості паяння) металевим шаром товщиною приблизно 50 мкм. Заготовки розкрояються, як правило, за допомогою лазера, а їх подальше формоутворення проводиться ЕЕО або шліфуванням. При цьому цікаво відзначити, що продуктивність ЕЕО Cvdite CDE нижча, а якість обробленої поверхні вища, ніж при обробці Syndite СТН025 [10].

Таким чином, товстошаровий CVD-алмаз слід розглядати як матеріал, який заповнює нішу між природним алмазом та полікристалічним алмазом (PKD), отриманим МВТ, і навіть як альтернативу останнім. У даній роботі для нас представляє особливий інтерес можливість використання цих матеріалів для виготовлення правлячих алмазних інструментів, що працюють по методу точіння (наприклад, алмазні олівці), а в перспективі алмазних роликів і інших абразивних правлячих інструментів. При цьому створюється унікальна можливість виготовлення, наприклад, алмазних олівців у яких будуть строго однакові робочі елементи, а, отже, і однакова (оптимальна) площа контакту з робочою поверхнею абразивного круга, що як, відомо, має принципове значення як з погляду якості правки, так і загального терміну служби правлячого елемента. Це достатньо легко досягається за рахунок відповідного розкрою алмазної пластини великого діаметру на верстатах з ЧПК за допомогою лазера або ЕЕО. У свою чергу це дозволить істотно спростити процес

виготовлення самих олівців. Більш того, при цьому можливе створення необхідного профілю і рельєфу обробленої поверхні бічних поверхонь алмазу, оптимальних з погляду їх подальшого утримання в зв'язці (припої), що, поза сумнівом, дозволить істотно збільшити загальний термін їх служби.

Дані по використанню інструментів з CVD-алмазів для правки абразивних кругів поки що поодинокі. Так, наприклад, в роботі [7] показана перспективність цього напрямку. Як видно з даних, наведених на рис. 2, за зносостійкістю правлячі інструменти з CVD - алмазу наближаються, а в разі правки дрібнозернистих кругів можуть перевищувати показники, які мають місце для монокристалів алмазу (розміри поперечного перетину монокристалу та CVD алмазів в обох випадках складала 04x04мм). Дані наведені для випадку, коли об'єм знятого матеріалу круга дорівнював 350 см³. Зі збільшення розмірів поперечного перетину до 1,2x1,2мм зносостійкість CVD алмазів зростає. Причому автор роботи підкреслює, що ще однією важливою перевагою полікристалів CVD – алмазу є те, що він практично не виявляє залежність властивостей від напрямку, а отже на відміну від природного алмазу не вимагає відомої орієнтації алмазу в правлячому інструменті.

Підтвердженням даних, наведених вище, можна вважати в деякій мірі роботи, виконані зокрема в ІНМ ім. В.М. Бакуля НАНУ України спільно з інститутом загальної фізики ім. О. М. Прохорова РАН. Так, наприклад, в роботах [4], [5] показано, що в ІНМ ім. В.М. Бакуля НАНУ отриманий новий гібридний алмазний композиційний полікристалічний матеріал (ГАКПМ), який містить порошки CVD, природного і синтетичного алмазу і що активує процес спікання добавки. В основу створення нового матеріалу покладено завдання отримання такого гібридного композиційного матеріалу з використанням порошків CVD – алмаза, в якому завдяки вибору співвідношення порошків синтетичних і природних алмазів, і оптимального розташування зерен CVD – алмаза забезпечується підвищення їх твердості і, як наслідок, підвищення зносостійкості матеріалу. Завдяки особливостям технології синтезу CVD – алмаз має три, що відрізняються по структурі, робочі поверхні: зародкову, ростову і бічну. Це позначається в деякій мірі на фізико механічних властивостях матеріалу в цих зонах. Зокрема, теплопровідність CVD – алмаза має свої особливості, обумовлені мікроструктурою кристалітів (рис. 3) [3, 16].

По-перше, кристаліти ростуть у вигляді колон, орієнтованих перпендикулярно поверхні, причому із збільшенням товщини плівки «діаметр» колон збільшується. При проходженні уздовж плівки фонони в основному розсіваються на межах зерен (а також на домішках і дефектах, що концентруються переважно поблизу меж зерен), а не уздовж колон. Тому, як правило, нормальна k_{\perp} до площини плівки теплопровідність більше тангенціальною k_{\parallel} (паралельній плівці) [3, 16]. Анізотропія теплопровідності може досягати 50%. По-друге, слід враховувати неоднорідність полікристалічного CVD - алмаза в тепловому відношенні по товщині. Це пов'язано з тим, що у міру нарощуван-

ня шаруючи розміри кристалітів поступово збільшуються від ~1 мкм в сильно дефектному шарі поблизу підкладки до десятків і навіть сотень мікрометрів на протилежній, досконалішій ростовій стороні. Значення теплопровідності для однієї і тієї ж пластини може складати 2000 Вт/(м·К) на ростовій стороні і 700–800 Вт/(м·К) в дрібнозернистому шарі на підкладковій стороні. Вказану різницю теплопровідності можна суттєво зменшити штучним шляхом, наприклад, видаленням дефектного шару півки товщиною 20–30 мкм з підкладкової сторони шліфуванням [3].

Випробування нового матеріалу (ГАПКМ з полікристалічним алмазом CVD з розмірами 4x1x0,3 мм) на зносостійкість, виконані шляхом точіння граніту показали, що порівняно з відомим матеріалом АКТМ і ГАПКМ з монокристалами синтетичного алмазу запропонований матеріал має істотно менші значення інтенсивності зношування по масі (V_z , див. рис. 4).

Встановлено, що при роботі руйнуючих породу елементів з АКТМ спостерігається картина руйнування граніту, характерна для процесу шліфування, тобто з відділенням від масиву породи шламу дрібних фракцій, причому порівняно однакового розміру, в середньому близько 50 - 80 мкм. При роботі руйнуючих породу елементів з АКТМ з компонентом CVD - алмаза очевидний характер руйнування, властивий процесу різання, тобто з відділенням від масиву породи шламу, неоднорідного за розміром.

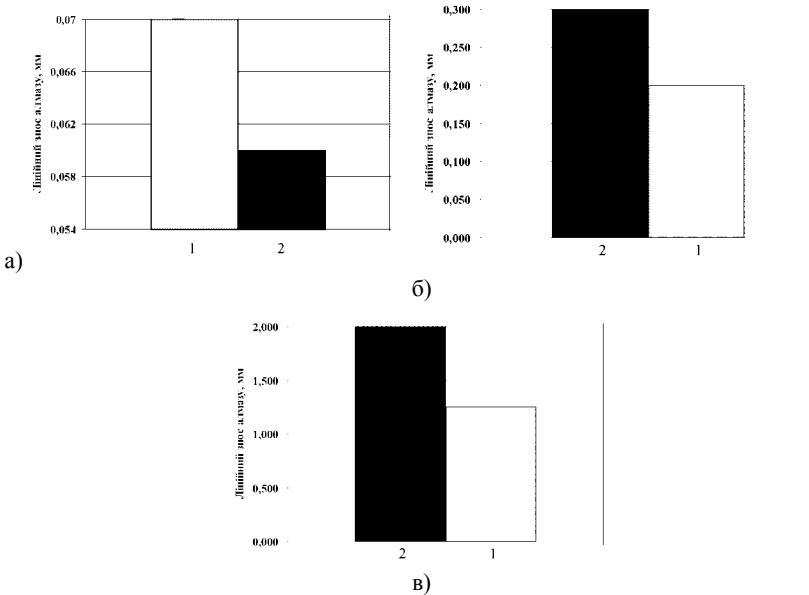


Рисунок 2 – Порівняльні дані по зносостійкості алмазів для умов правки кругів з оксиду алюмінію WA 180 KV різної зернистості [7]: 1 - монокристал; 2 – CVD – алмаз; а) Z=80мкм; б) Z=200мкм; в) Z=400мкм;

При цьому за наявності дрібних фракцій (50 – 80 мкм) спостерігається присутність частинок крупнішого розміру 100–200 мкм, що свідчить про підвищення ефективності руйнування гірської породи.

Встановлено також, що термообробка руйнуючих породи елементів в цілому дає позитивний ефект оскільки підвищує зносостійкість CVD - алмазних ріжучих вставок (за рахунок зниження напруженого стану армованих вставок) від 2,5 до 5,5 разів.

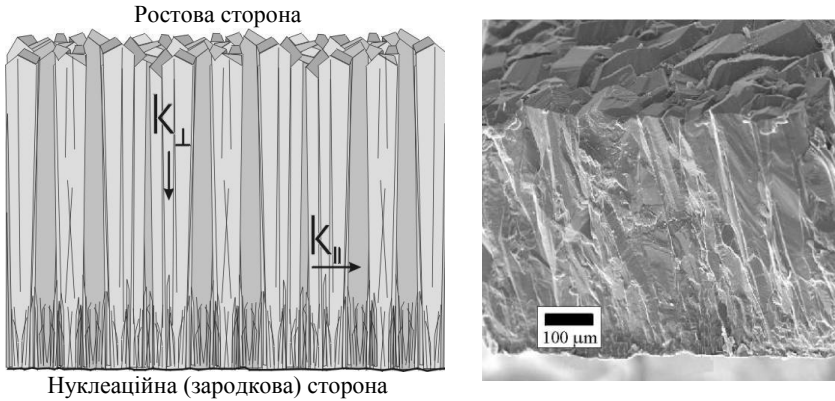


Рисунок 3 – До анізотропії теплопровідності в полікристалічному CVD - алмазі [16]

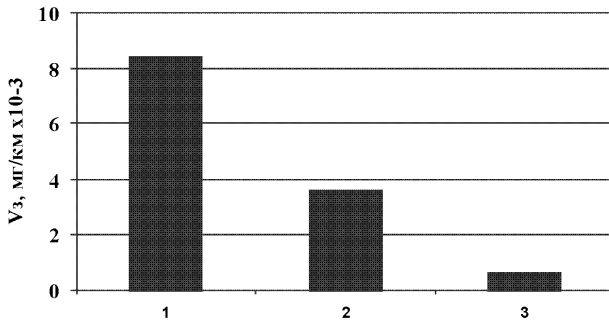


Рисунок 4 – Дані по випробуваннях руйнуючих породи елементів з різних матеріалів [4, 5]: 1 – Алмазний композиційний матеріал АКТМ; 2 – ГАПКМ з монокристалом синтетичного алмазу; 3 – ГАПКМ з полікристалічним алмазом CVD

Висновки і перспективи розвитку. Виконаний аналіз показує, що у товстошарових CVD - алмазів є хороші перспективи використання в інструментах для правки абразивних шліфувальних кругів. Вони пов'язані з тим, що разом з вельми близькими фізико механічними властивостями порівняно з

природним алмазом, полікристали CVD - алмаза не потрібно орієнтувати. Це дає істотні переваги при виготовленні правлячих інструментів, у тому числі і абразивних (ролики і так далі). Оскільки собівартість таких матеріалів поки достатньо висока, необхідно виконати комплекс заходів щодо поліпшення умов використання правлячих інструментів на їх основі. До таких заходів в першу чергу слід віднести оптимізацію умов правки, забезпечення надійного утримання алмазів у зв'язці (припої) та ін.

Список использованных источников: [1]. Дерягин Б.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы / Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. -М.: Наука, 1977. –58 с. [2]. 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. [3] Ральченко В.Г. CVD-алмазы: применение в электронике / В. Ральченко, В.И. Конов. Электроника: Наука, технологии, бизнес. -2007. - №4. -С. 58-67. [4] Новый ультратвердый поликристаллический композиционный материал // А.А. Шульженко, Е.Е. Ашкинази, А.Н. -Соколов и др. Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент - техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. - Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля НАН Украины. -2009 - Вып. 12. - С. 143–153. [5] Гибридный алмазный композиционный поликристаллический материал для бурового инструмента / А.П. Загора, Р.К. Богданов, В.Г. Гаргин и др. // Буріння -науково-виробничий журнал видання всеукраїнської громадської організації «Спілка буровиків України». -2011. -№ 1, 2 (7). -С. 49-53. [4] Пыжов И.Н. Стояние вопроса и перспективы применения алмазов, полученных методом CVD / Пыжов И.Н., Васильев А.В., Клименко В.Г. // Резание и инструмент в технологических системах: Междунар. науч.-техн. сб.–Харьков: 2011.-Вып.80.-С. 226-235. [5] P. K. Sen. [Synthetische Diamant-Abriechrohlinge für den zukünftigen Industriebedarf.](http://www.idr-online.com/german/pages/archive/2002_2/16_art/art16_2_02.htm) http://www.idr-online.com/german/pages/archive/2002_2/16_art/art16_2_02.htm. [6] Olson J.R., Pohl R.O. et al. Thermal conductivity of diamond between 170 and 1200K and the isotope effect. – Phys. Rev. B, 1993, v. 47, No. 22, p.14850. [7] Huimin L. Diamond chemical vapor deposition: Nucleation and Early Growth Stages / Huimin L., Dandy D.S. // Noyes publications, NJ, USA. -195 p. [8] R.H. Olsen; R.C. Dewes; D.K. Aspinwa. [Funkenerosive Bearbeitung von Cvdite CDE und Syndite-Produkten.](http://www.idr-online.com/german/pages/archive/2004_3/12_art/Art12_03_04.htm) http://www.idr-online.com/german/pages/archive/2004_3/12_art/Art12_03_04.htm. [9] 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) http://www.idr-online.com/german/pages/archive/2002_2/07_art/art07_2_02.htm. [10] Робочі процеси високих технологій у машинобудуванні: підручник для студентів вищих навчальних закладів / Грабченко А.І., Верезуб М.В., Внуков Ю.М. та ін.; за редакцією А.І. Грабченка. - Житомир, ЖДТУ, 2003 р.- 451 с. [11] Магазеев М.Г. Повышение эффективности изготовления профильных инструментов из сверхтвердых и керамических материалов за счет сочетания электроэрозионной и алмазной обработки: дис...канд. техн. наук: 05.03.01 / Магазеев Михаил Геннадиевич. - Харьков, 1997. - 204 с. [12] Епифанов В.И. Технология обработки алмазов в бриллианты / Епифанов В.И., Песина А.Я., Зыков Л.В. - М.: Высш. шк., 1984. - 319 с. [13] І.М. Пижов. Особливості формування різальних кромок полікристалічних надтвердих матеріалів при електроерозійній обробці / І.М. Пижов, С.І. Кравченко, С.Г. Ясько, В.Г. Клименко // Збірник наукових праць (Газузево машинобудування, будівництво) / Полтав. нац. техн. ун-т ім. Ю. Кондратюка. – Полтава: ПолтНТУ, 2011. – Вип.1(29).-С. 25-30. [16] http://nano.msu.ru/files/basics/lecture_Konov.pdf.

Поступила в редколлегию 15.06.2012