

В.Я. Лебедев, к.т.н.*ГНУ «Фізико-технічний інститут НАН Білорусі»*

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОБАРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ И ИМПЛАНТАЦИИ АЗОТА НА МОРФОЛОГИЮ ПОВЕРХНОСТЕЙ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

В статье рассмотрено влияние термобарической обработки природных алмазов после имплантации их азотом и без имплантации на морфологию поверхностей кристаллов.

Введение. Высокое качество деталей современных машин обеспечивается преимущественно абразивной обработкой. При формообразовании сложнопрофильных и фасонных поверхностей деталей особенно актуальны проблемы точности геометрической формы абразивного инструмента, которую формируют, в свою очередь, правящие инструменты. На рынке СНГ сейчас ощущается дефицит качественных алмазов инструментального назначения и это вызывает необходимость в поиске путей повышения эксплуатационных характеристик природных и синтетических алмазов, в том числе извлеченных из отработанного инструмента и направляемых на производство новых видов инструмента.

Основная часть. Ввиду высокой стоимости и привлекательности алмазов в качестве вложения капитала в мировой практике часто предпринимались попытки улучшения качества алмазов посредством химической или химико-термической обработки. В процессе развития техники высоких давлений, создания крупных синтетических кристаллов алмаза получены данные о влиянии среды, температуры и давления на цвет и качество кристаллов. Последние десятилетия в ведущих мировых центрах активно развиваются и исследуются направления термобарической обработки материалов, характеризующиеся воздействием на материал при сочетании высокой температуры (от 1500 °С) и высокого давления (выше 5 ГПа). В мировой литературе указанному процессу соответствует аббревиатура НТНР (High Temperature High Pressure).

Согласно современным представлениям свойства алмаза определяются концентрацией и структурным расположением в кристаллической решетке легирующих элементов, формой и размерами сегрегаций, которые они образуют в алмазе (центры типа А и В, причем центры типа В имеют ряд модификаций). Большинство

исследователей связывают наличие таких центров, в первую очередь, с присутствием азота [1–4]. Неоднозначные дискуссии ведутся по поводу присутствия и влияния водорода на качество алмаза.

Наличие ряда химических элементов в природных алмазах связывают с процессом их образования и роста. Легирование искусственных алмазов осуществляется при их синтезе (кристаллизации из расплава, осаждения из газовой фазы). Концентрация легирующего элемента в алмазе определяется его растворимостью в алмазе при синтезе, а при имплантации – энергетическими параметрами процесса, соотношением параметра решетки алмаза и ионного радиуса легирующего элемента. Методами ионной имплантации возможна модификация как природных, так и синтетических алмазов.

Характер распределения примесей по кристаллу определяется как механизмом его роста и химическим составом кристаллообразующей среды, так и процессом изменения состояния примесей в кристалле. При $T > 1800$ °С и давлениях, обеспечивающих стабильность алмазной фазы в алмазе, происходит распад твердого раствора азота в углероде, сопровождающийся трансформацией азотных дефектов [3–5]. Это указывает на то, что азот захватывается при росте алмазов в виде одиночных атомов, образуя парамагнитные С-дефекты, которые затем под действием высоких температур превращаются в более сложные многоатомные А, В1 и В2 центры. Синтетические алмазы содержат азот только в виде С-дефектов, т.к. время синтеза и температура процесса недостаточна для образования более сложных дефектов

Кристаллографические дефекты в кристаллической решетке алмаза могут быть вызваны внешними примесями или внутренними явлениями. Свойства алмаза находятся под влиянием этих дефектов и определяют качество алмаза, цвет, тепловые, электрические и магнитные свойства кристаллов. В сообщении European Gemological Laboratory (EGL) [6] говорится о результатах, полученных в 1998 году фирмой Novatek of Provo, UT при НТНР обработке дефектных кристаллов алмаза. Были получены необычно желтые, зеленые и желто-зеленые алмазы, причем зеленые алмазы имели очень равномерное свечение. На рынке еще раньше появлялись необычно зеленые алмазы с характеристиками, как у обработанных по НТНР технологии.

На General Elektrik [7] синтетический и природный алмазы подвергали обработке при температуре 1700–2800 °С и давлении 6–8 ГПа. Через некоторое время дефекты решетки восстанавливались, что доказывало возможность варьирования цветовыми параметрами

алмазов и преобразование алмазов одного типа в другой. Алмазы типа I_a, имевшие примеси азота, негативно влияющие на цвет камня, также были осветлены. В некоторых синтетических алмазах, подвергнутых обработке НТНР методом, было получено улучшение оптических свойств, а также повышение твердости по сравнению с природным алмазом. Данная технология позволяет улучшить цвет кристаллов некоторых бесцветных алмазов.

Природа окраски кристаллов алмаза полностью еще не выяснена. Одни исследователи связывают ее с наличием примесей металлов, другие – с дефектами кристаллической решетки. По результатам некоторых исследований цвет алмаза в значительной степени зависит от содержания в нем атомов азота [2, 7, 8]. Окраска в этом случае объясняется замещением в решетке алмаза атомов углерода атомами азота, в результате чего образуются «свободные» электроны, которые и адсорбируют световую энергию. Количество «свободных» электронов определяет цвет алмаза. Кристаллы алмаза с незначительной концентрацией азота имеют желтоватый оттенок, с увеличением концентрации азота алмазы приобретают коричневый оттенок. В бесцветных алмазах атомов азота не обнаружено. Три гипотезы цветности алмаза сводятся к следующим положениям, что цветность определяется:

- деформацией при росте кристалла и вакансиями в его структуре;
- количеством содержания азота изменяется цветность от желтого к коричневому;
- тонкодисперсными сульфидными включениями.

Кристаллы алмазов могут изменять свою окраску при нагревании. Например, алмазы с буроватым оттенком превращаются в золотистые, а бледно-розовые – в ярко-розовые. Через некоторое время прежняя окраска восстанавливается.

Окраску алмазов можно изменять облучением. Окрашивание алмазов в этом случае объясняется искажением кристаллической решетки алмаза под воздействием элементарных частиц. При облучении нейтронами алмаз окрашивается в зеленый цвет. Интенсивность окраски зависит от продолжительности облучения. Нейтроны проникают на всю глубину камня, поэтому окраска распределяется по всему кристаллу. Облучение электронами средней энергии придает алмазу голубой оттенок. Электроны проникают в алмаз неглубоко (на 0,25 мм) и окрашивают только поверхностный слой. При облучении электронами очень высокой энергии алмазы приобретают зелено-голубой оттенок, глубина окрашиваемого слоя увеличивается до 0,75 мм.

На рынке большое значение имеет идентификация алмазов, подвергнутых НТНР обработке, так как стоимость высококачественных природных алмазов натуральной окраски существенно выше. Для обеспечения устойчивости рынка предлагается ввести специальную лазерную маркировку алмазов, подвергнутых НТНР обработке. Ожидается, что в ближайшее время желто-зеленые алмазы будут иметь объем продаж на 25–30 % выше по сравнению с белыми алмазами аналогичного качества.

В современных технологиях при оценке микрогеометрических параметров поверхностей и их физико-механических характеристик широко применяется сканирующая зондовая микроскопия поверхности, в частности атомно-силовая микроскопия. Исследования морфологии поверхности кристаллов алмазов выполнены в ФТИ НАН Беларуси на измерительном комплексе «НАНОТОП-203М». На нем получены трехмерные изображения поверхности и определены основные параметры шероховатости (уровень средней линии H_{mean} , среднее арифметическое отклонение профиля R_a , среднее квадратическое отклонение профиля R_q , асимметрия R_{sk} , эксцентриситет R_{ku}).

Двенадцать кристаллов природных алмазов с размерами от 0,14 до 0,45 карат и общей массой 2,75 карат подвергнуты НТНР обработке на РУП «Адамас БГУ». Кристаллы были извлечены из отработанного однокристалльного инструмента (волоки, алмаз в оправе, резцы алмазные). Давление при НТНР обработке составляло 5,5–7,2 ГПа. Все кристаллы имели первоначальный цвет 5С. После обработки все они имели цвет 8С.

Семнадцать кристаллов с характеристиками, приведенными в таблице, были обработаны во второй серии. Для опытов отобраны кристаллы, извлеченные из отработанных инструментов. Из 15 более мелких кристаллов четыре – общей массой 0,71 карата, четыре – общей массой 0,3 карата и один крупный кристалл в 0,41 карата обрабатывались без предварительной имплантации. Четыре кристалла общей массой 0,64 карата подвергнуты имплантации азота и водорода, три – общей массой 0,23 карата и один крупный кристалл в 0,79 карата – имплантацией только азота. Имплантация выполнялась на электронно-лучевой установке УВН-2М. Режимы обработки: энергия иона азота 2 кэВ, плотность ионного потока 2 мА/см², температура 750–870 К.

Таблица 1
Характеристики кристаллов до и после НТНР обработки

Исходное значение			После НТНР обработки		
Количество	Вес, карат	Цвет	Количество	Вес, карат	Цвет
15	1,93	5C	4	0,71	8C
			4	0,64	Grey
			4	0,30	1-Grey 3-6C
			3	0,23	Grey
1	0,79	Yell	1	0,79	8C
1	0,41	2 RN	1	0,41	6C

На кристалле в 0,79 карата цветностью Yell исходное значение параметра R_a на плоскостях составляло 3,7–241 нм по 10 измеренным точкам. Причем на одной плоскости кристалла в исходном состоянии отмечались дефекты в виде значительных царапин и поверхностных трещин, показанных на рис. 1.

Приведенные в таблице результаты свидетельствуют о существенном изменении качества и цвета алмазов после НТНР обработки.

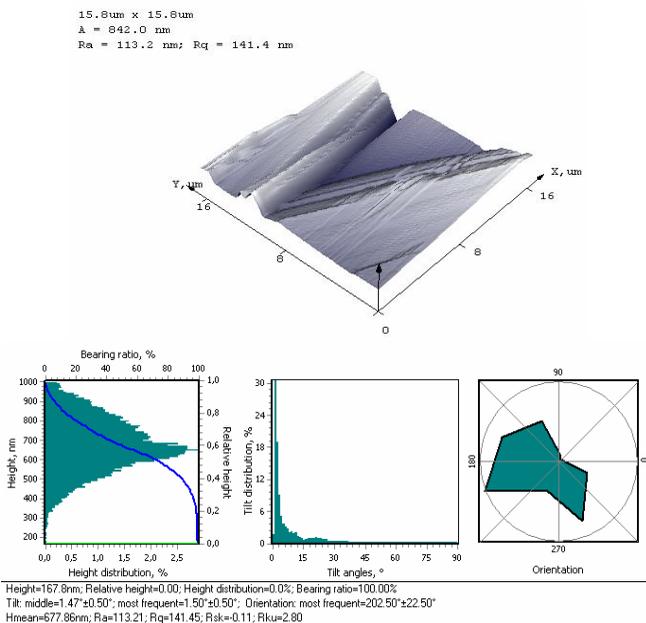


Рис. 1. Вид поверхності кристала алмаза с дефектом (трециной)

Результаты, иллюстрирующие влияние имплантации и НТНР обработки на морфологию поверхностей кристалла в 0,79 карата цветностью Yell, приведены на рис. 2–3.

Вид поверхности кристалла после имплантации азота на электронно-лучевой установке УВН-2М показан на рис. 2.

После НТНР обработки значение параметра R_a составляло 2,4–12 нм.

15.8um x 15.8um
 λ = 140.7 nm
 Ra = 11.5 nm; Rq = 15.4 nm

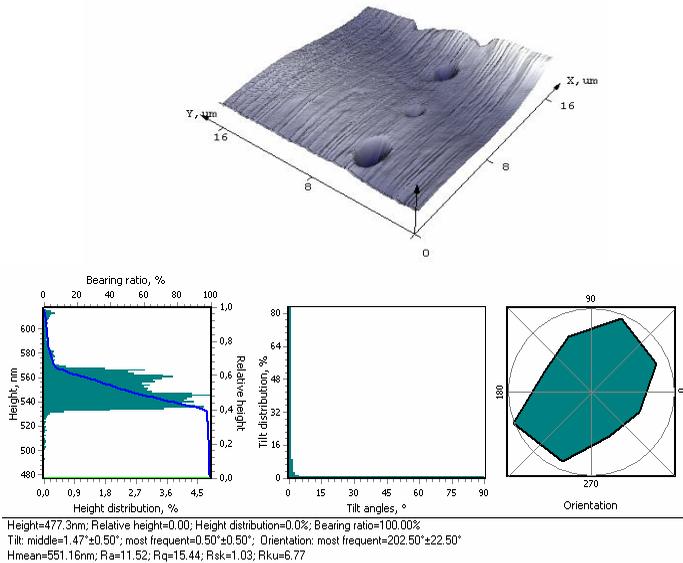


Рис. 2. Поверхність алмаза після імплантації азота

Отмечается значительное снижение количества поверхностных дефектов. Указанные изменения состояния поверхностей и параметров шероховатости на наноуровне на плоскостях кристаллов алмаза вызвано как воздействием высокого давления, так и химического взаимодействия с компонентами наполнителя в условиях высокой температуры.

Полученные результаты позволили предположить, что работоспособность правящего инструмента на кристаллах, подвергнутых НТНР обработке, будет выше ввиду более высокого алмазоудержания в связке и повышения прочности вершин и граней. Проведенные испытания алмазного правящего инструмента (алмаз в оправе ГОСТ 22908-78) на кристаллах, подобранных с близкими характеристиками, как по форме, так и по дефектности подтвердили это. При правке абразивного круга ПП 600*63*203 25А 25СМ1 5К на универсально-круглошлифовальном станке 3У131М удельная производительность инструмента на кристаллах после НТНР обработки выше до 60 % в сравнении с необработанными.

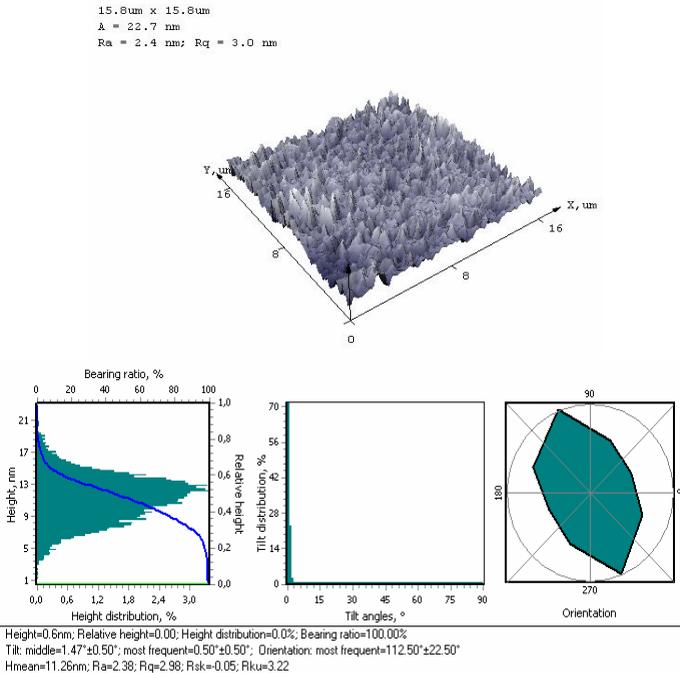


Рис. 3. Поверхність алмаза після імплантації азота і НТНР обробки

Выводы. Таким образом, термобарическая (НТНР) обработка существенно изменяет качество, цвет и морфологию поверхностей кристаллов алмаза, снижая шероховатость в наноразмерном диапазоне по параметру R_a в 1,4–6 раз.

Отмеченное изменение морфологии поверхностей кристаллов обеспечивает повышение прочности соединения на границе «алмаз–связка» и работоспособности правящего инструмента в 1,2–1,6 раза. Улучшение качества кристаллов при НТНР обработке связано, в том числе, со значительным уменьшением количества и размеров поверхностных дефектов.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Епифанов В.И., Песина А.Я., Зыков Л.В. Технология обработки алмазов в бриллианты. – М.: Высшая школа, 1982. – 351 с.
2. Соболев Е.В. Тверже алмаза. – Новосибирск, 1989. – 192 с.
3. Клюев Ю.А., Полетов А.М., Непша В.И. и др. Превращения оптически активных центров в синтетических алмазах под действием температуры // Журнал физической химии. – 1982. – Т. 56. – № 3. – С. 527–531.
4. Полетов А.М., Клюев Ю.А., Непша В.И. Форма и размеры примесных образований в алмазах // Известия АН СССР. Сер.: Физика твердого тела. – 1977. – Т. 19. – № 8. – С. 192–197.
5. Безруков Г.Н., Губкин В.Ю. Некоторые особенности кристаллизации алмазов в системе Ni-Mn-карбиды металлов // Известия АН СССР. Сер. Неорганические материалы. – 1980. – Т. 16. – № 11. – С. 1998–1950.
6. Weldon R., King S. Professional Jeweler Magasine. – 1999. – Т. 12.
7. Jonathan P. Goss, P. R. Briddon, R. Sachdeva, R. Jjnes, S. J. Sgue // Phys. Rev. B. 69.
8. Reutskiy V., Harte B., Borzdov Yu., Palyanov Yu. Carbon and nitrogen isotope distribution in HTHP synthetic diamonds // Geophysical Research Abstracts. – 2006. – Vol. 8. – 00690.

ЛЕБЕДЕВ Владимир Яковлевич – кандидат технических наук, заведующий лабораторией ГНУ «Физико-технический институт НАН Беларуси».

Научные интересы:

– технологическое обеспечение качества деталей машин механической обработкой резанием;

– алмазно-абразивные и лезвийные инструменты из сверхтвердых материалов: технология производства, испытания и сертификация.

Подано 15.03.2007