

## КИНЕТИКА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗОВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ В СИСТЕМЕ Mn – Ni – C – (N – H – P – O)

Шипило В.Б., Дутов А.Г., Шипило Н.В., Комар В.А.  
Институт физики твердого тела и полупроводников НАН Беларуси  
220072 г. Минск, ул. П.Бровки, 17

Введение в марганцево – никелевую систему определенных дозированных добавок может изменять количественный и качественный состав расплава, изменяя тем самым его свойства и в частности растворимость в нем углерода [1]. Предлагаемая легкоплавкая добавка N-H-P-O может легко изменять состав кристаллизационного расплава и легировать алмазы.

Исследования проводили при давлении 5,5 ГПа и температуре 1620 К в течение трехминутной выдержки.

Из таблицы 1 видно, что с увеличением содержания в шихте добавки до 0,4 мас.% степень превращения увеличивается до 42 %, а затем при 0,5 мас.% уменьшается до 22 %. Предположительно, в условиях высоких давлений и температур добавка N-H-P-O разлагается на азот, водород, фосфор и кислород, а также при небольших содержаниях уменьшает вязкость расплава, что способствует увеличению растворимости в нем углерода. При содержании добавки в шихте более 0,4 мас.% диффузия углерода в расплав металла будет замедляться вследствие увеличения вязкости расплава, а взаимодействие компонентов добавки с марганцем и никелем возрастет, что отражается на уменьшении степени превращения.

Таблица 1. Степень превращения  $\alpha$  графита в алмаз в зависимости от содержания в исходной шихте добавки N-H-P-O

N-H-P-O, мас. %	0	0,1	0,15	0,2	0,25	0,3	0,4	0,5
$\alpha$ , %	34	37,6	38,8	39,6	40,8	41,2	42	22

На основании проведенных исследований в работе [2] установлено, что при введении в никель-марганцевую систему небольших уровней иных добавок, проявлялись характерные особенности процесса кристаллизации алмазов. Поэтому дальнейшие исследования проводились с содержанием в реакционной шихте N-H-P-O 0,15 мас.%.

На рис. 1 видно, что с увеличением времени синтеза до ~60с степень превращения  $\alpha$  и скорость превращения  $V$  изменяются наиболее интенсивно (время синтеза выбрано  $T_1=1580$ ,  $T_2=1620$  и  $T_3=1670$  К). Причем в первые моменты синтеза скорость превращения имеет наибольшие значения, что указывает, что в начале процесса образование алмазов происходит при наибольшем пересыщении раствора углерода в расплаве металла. С ростом температуры (кривые  $\alpha$  1  $\rightarrow$  2  $\rightarrow$  3) интенсивность алмазообразования увеличивается, а инкубационный период уменьшается. Образовавшаяся критическая масса алмазов снижает пересыщение системы и достигнув некоторой величины начинает уменьшаться, что указывает на вхождение системы в область устойчивости графита, где и происходит графитизация алмазов. Так, при времени синтеза ~ 110 с и ~ 135 с кривые скорости превращения 3 (1670 К) и 1 (1580 К) пересекают линию термодинамического равновесия графит $\leftrightarrow$ алмаз и процесс стабилизируется с точки зрения изменения пересыщения системы.

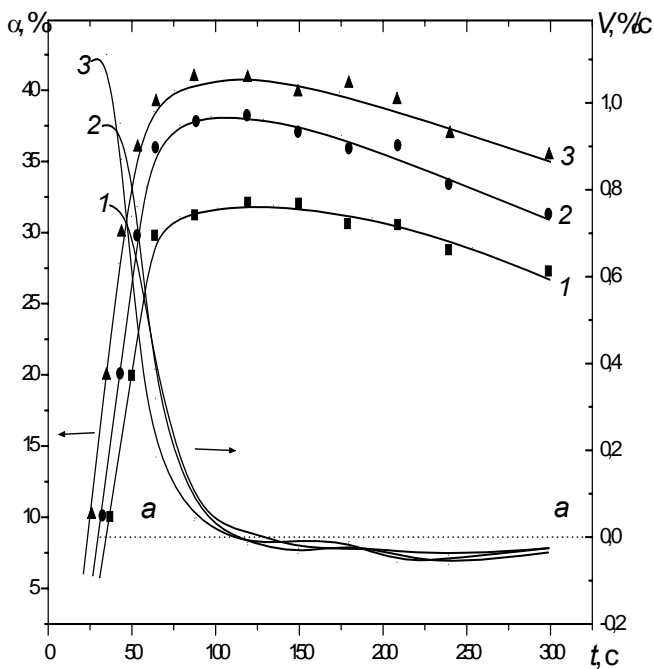


Рис. 1. Зависимость степени ( $\alpha$ ) и скорости ( $V$ ) фазового превращения графита в алмаз от времени синтеза при различных температурах: 1 – 1580, 2 – 1620 и 3 – 1670К.

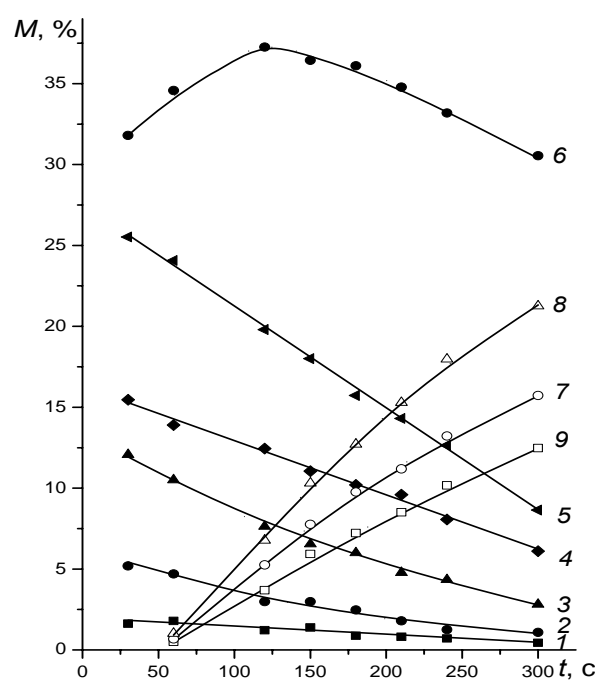


Рис. 2. Зависимость фракционного состава алмазов  $M$  от времени синтеза при  $T=1620$  К: 1 – 50/40, -40; 2 – 63/50; 3 – 80/63; 4 – 100/80; 5 – 125/100; 6 – 160/125; 7 – 200/160; 8 – 250/200; 9 – 315/250.

Характерной особенностью процесса кристаллизации алмаза является изменение со временем фракционного состава алмазов. Алмазы мелкой и крупной фракций изменяются со временем противоположным друг другу образом. Причем граничная фракция в основном является доминирующей, которая в зависимости от условий синтеза и вида добавок в марганцево – никелевой системе может иметь ту или иную зернистость. Изменение преимущественной фракции алмазов отражает характерные особенности всего процесса в целом [3].

Из сопоставления рис. 1 и 2 можно заключить, что в начале процесса после инкубационного периода в условиях увеличенного пересыщения системы идет преимущественное образование видимых алмазов мелких фракций, которые с течением времени синтеза частично либо полностью растворяются в расплаве по наружной, наиболее дефектной части и за счет растворяющегося материала в условиях уменьшающегося пересыщения идет рост более крупных фракций алмазов. Вводимая добавка N-H-P-O способствует протеканию указанных процессов.

Процесс кристаллизации алмазов сопровождается уменьшением концентрации марганца ( $C_{Mn}$ ) и никеля ( $C_{Ni}$ ) в алмазах доминирующей фракции 160/125 (рис. 3) при всех температурах синтеза (1580 – кривые 1; 1620 – кривые 2 и 1670 К – кривые 3). Причем с ростом температуры уровень в алмазах  $C_{Mn}$  и  $C_{Ni}$  и скорость их изменения со временем увеличиваются. По-видимому, составляющие добавки N-H-P-O активно участвуют в образовании в кристаллизационном расплаве соединений марганца и никеля и их последующего вытеснения из зерен [4].

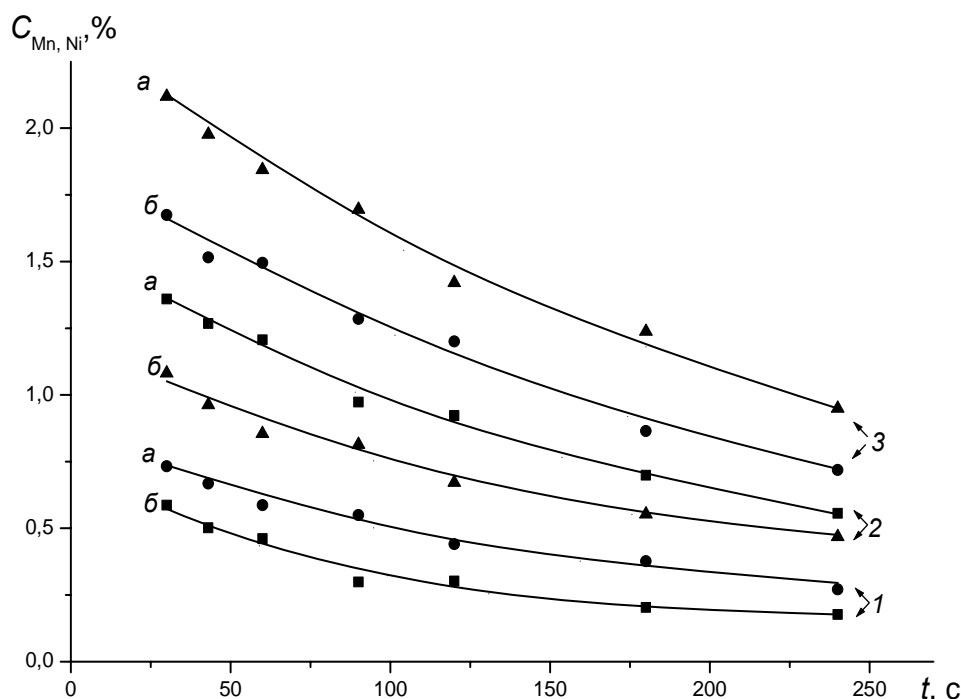


Рис. 3. Зависимость концентрации в алмазах фракции 160/125 марганца  $C_{Mn}$  (а) и никеля  $C_{Ni}$  (б) от времени синтеза при различных температурах: 1 – 1580, 2 – 1620 и 3 – 1670К.

Наименьшим концентрациям в алмазах  $C_{Mn}$  и  $C_{Ni}$  соответствует более высокая их прочность порядка 36 Н, так как марганец и никель, по-видимому, являются наиболее активными центрами образования трещин в алмазах, снижающих их прочность [2].

**Закключение.** Установлено, что введение в расплав металла системы Mn-Ni-C добавки на основе азота, водорода, фосфора и кислорода изменяет степень фазового превращения графита в алмаз, что связывается с изменением растворимости углерода в меняющемся составе расплава металлов. Показано, что в условиях увеличенного пересыщения системы преимущественно образуются мелкие фракции алмазов (-40÷125/100), а в области вблизи линии равновесия графит↔алмаз образование крупных фракций (200/160÷315/250) происходит за счет растворяющихся мелких фракций. Вводимая добавка способствует протеканию указанных процессов. Установлено, что процесс кристаллизации алмазов сопровождается уменьшением концентрации в алмазах марганца и никеля и увеличением их прочности вследствие активного взаимодействия составляющих добавок с марганцем и никелем – основных центров зарождения трещин в алмазах.

### Литература

1. В.И. Костиков, Н.И. Шипков, Я.А. Калашников, Б.К. Дымов, В.П. Шевяков, И.А. Бубиенков. Графитизация и алмазообразование. Металлургия, М. (1991).
2. В.Б. Шипило, Е.В. Звонарев, А.М. Кузей, А.С. Старовойтов, В.А. Зайцев, А.Г. Горлач, под. редакцией П.А.Витязя. Получение, свойства и применение порошков алмаза и кубического нитрида бора. Бел. Наука, Мн. (2003).
3. В.Б. Шипило, Н.В. Шипило, М.С. Целуевский и др. Сверхтвердые материалы. 6, 29 (1999).
4. В.Б. Шипило, Дутов А.Г., Шипило Н.В., Комар В.А. Сверхтвердые материалы. 4, 68 (2001).