

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗОВ В СИСТЕМЕ Mn-Ni-C-Al(AlO)

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

При синтезе алмазов в качестве добавки в систему Mn-Ni-C использовали алюминий и его оксид. Это обусловлено тем обстоятельством, что Al и AlO в условиях высоких давлений и температур могут взаимодействовать с компонентами расплава шихты, образуя ряд соединений с марганцем (Mn_xAl_y), никелем (Ni_xAl_y) и углеродом (Al_4C_3) [1] и тем самым изменять количественный и качественный состав расплава.

В работе [2] было показано, что процесс спонтанной кристаллизации алмазов в системе Mn-Ni-C происходит в два этапа – этап интенсивного алмазообразования (до $t \approx 90$ с) при наибольшем пересыщении раствора углерода в расплаве металла (первый этап) и этап кристаллизации в более равновесных условиях кристаллизации при сравнительно небольших пересыщениях системы при $t > 100$ с (второй этап).

Результаты и их обсуждение. Из экспериментальных данных следует, что введение в исходную реакционную шихту Mn-Ni-C системы алюминия и оксида алюминия уменьшает степень α и скорость V фазового превращения графита в алмаз. Наличие в шихте до $\sim 0,5$ мас. % Al либо Al_2O_3 слабо влияет на α и V как при времени выдержки 60 с, так и при 180 с. Однако более высокое содержание указанных веществ в шихте приводит к более существенным изменениям α и V . При этом различие вида добавки (Al либо Al_2O_3) начинает проявляться более заметным образом. Например, при $t = 60$ с и 5 мас. % добавки: $\alpha = 30$ % и $V = 0,5$ %/с (Al); $\alpha = 20$ % и $V = 0,33$ %/с (Al_2O_3), а при $t = 180$ с и 5 мас. % добавки: $\alpha = 52$ % и $V = 0,29$ %/с (Al); $\alpha = 28$ % и $V = 0,16$ %/с (Al_2O_3).

Уменьшение степени и скорости превращения графита в алмаз от вводимых в шихту Al и Al_2O_3 , по предположению, можно связать с уменьшением растворимости углерода в расплаве металла вследствие изменения состава кристаллизационного расплава в процессе его выдержке при заданных параметрах синтеза. Состав расплава может изменяться, как указывалось выше, из-за взаимодействия алюминия и его оксида с марганцем, никелем и углеродом. Более низкая степень и скорость превращения при увеличении содержания в шихте добавки и также в случае использования Al_2O_3 вместо Al указывает на увеличение при этом химического взаимодействия между компонентами расплава.

Изменение состава кристаллизационного расплава вызывает изменение фракционного состава M образующихся алмазов. Было установлено, что характер изменения фракционного состава мелких 63/50, 50/40 и -40 и крупных 160/125, 125/100 и 100/80 фракций в зависимости от вводимых добавок одинаков.

С увеличением содержания алюминия в шихте при $t=60$ с наблюдается уменьшение выхода крупных фракций и увеличение мелких. При этом также увеличивается выход фракций 80/63.

При $t=180$ с характер изменения M такой же, как и при $t=60$ с. Однако выход крупных фракций существенно выше, а мелких ниже.

Общие закономерности изменения фракционного состава алмазов от содержания в шихте Al_2O_3 такой же, как и для алюминия (таблица 1).

Таблица 1. Зависимость усредненного фракционного состава мелких и крупных фракций, а также основной фракции 80/63 от содержания в шихте Al_2O_3

t, с	60					
Al_2O_3 , мас.%	0	0,25	0,5	1	2,5	5
крупные	10,4	10,4	10,3	10,2	10	9,5
мелкие	12,7	12,8	12,8	13,0	13,5	14
80/63	25,8	25,8	26	26,2	26,5	27,4
t, с	180					
крупные	19,2	19	19	18,6	18	16,8
мелкие	6,5	6,6	6,8	7	7,8	9,2
80/63	20	20	20	20,2	20,5	21

Исследование концентрации в алмазных порошках фракции 80/63 марганца и никеля показало, что несмотря на снижение скоростей превращения графита в алмаз в зависимости от содержания в шихте алюминия, наблюдается небольшое их увеличение (рис. 1). Так концентрация марганца увеличивается от 0,2 до 0,22 %, а никеля – от 0,1 до 0,13 %. Увеличение в алмазах исследуемых элементов приводит к снижению их прочности. Алмазы фракции 80/63, синтезированные на втором этапе кристаллизации имеют более высокую прочность, по сравнению с алмазами полученными на первом этапе, поскольку, как указывалось выше, они получились в более равновесных условиях (рис. 2).

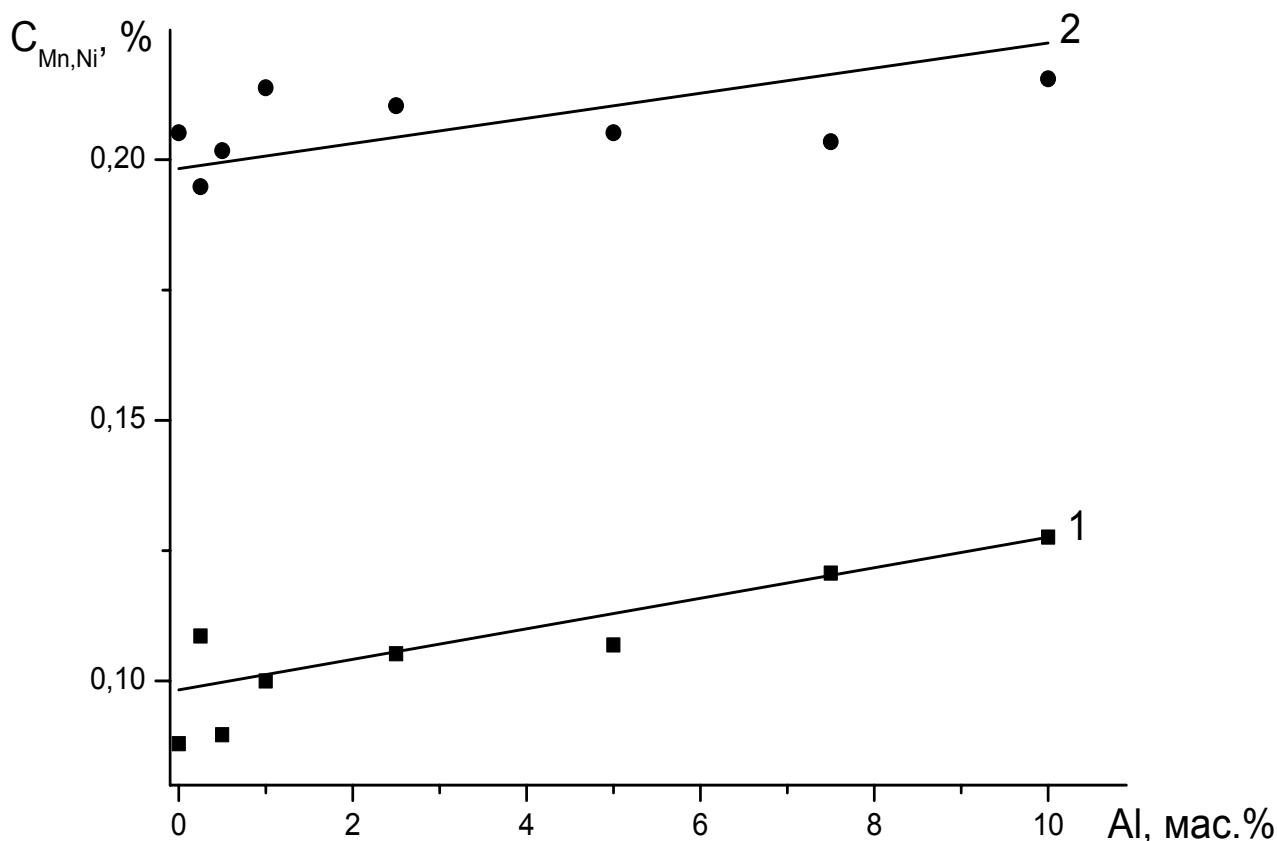


Рис. 1. Зависимость концентрации в алмазах фракции 80/63 марганца C_{Mn} и никеля C_{Ni} от содержания в шихте алюминия: 1 – C_{Ni} , 2 – C_{Mn}

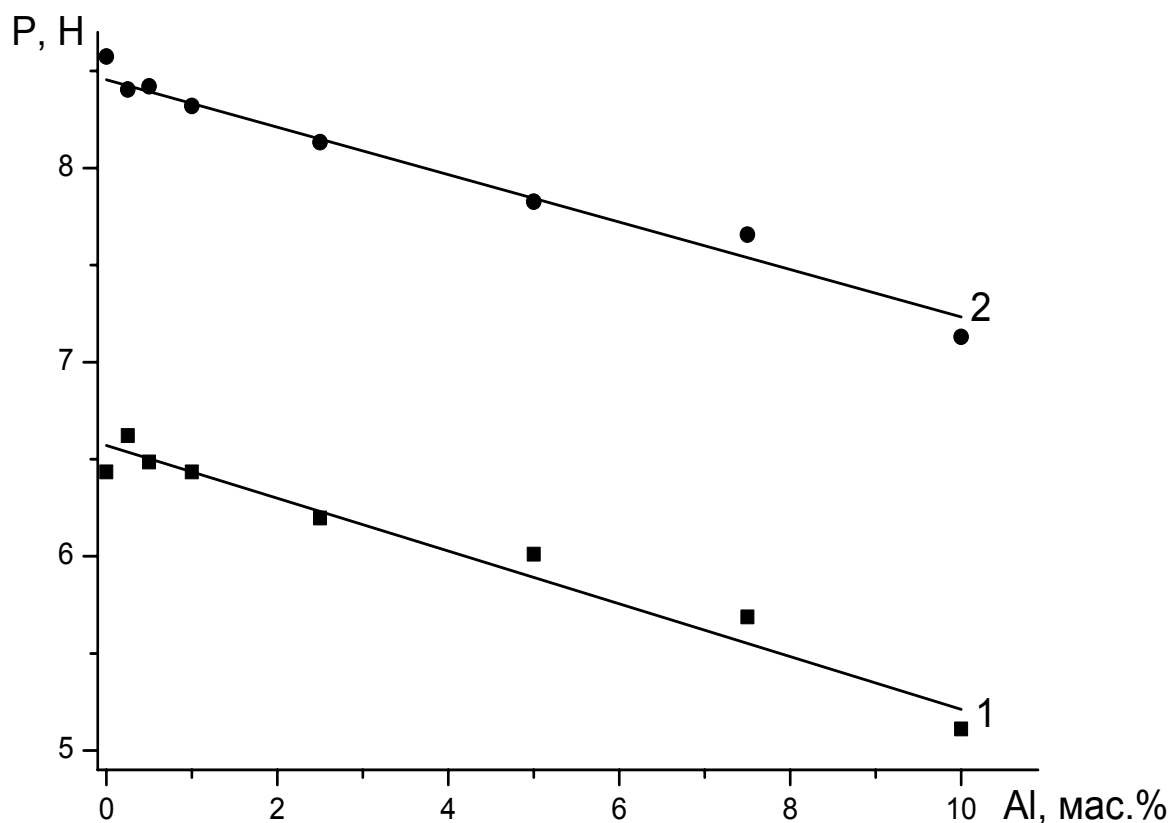


Рис. 2. Зависимость прочности алмазов фракции 80/63 от содержания в шихте алюминия: 1 – $t = 60$ с, 2 – $t = 180$ с

Алмазы, синтезированные в системе Mn-Ni-C-Al₂O₃ имеют более низкую прочность, чем в системе Mn-Ni-C-Al, которая уменьшается от ~ 4,5 до 3,2 Н с увеличением содержания в шихте Al₂O₃. При этом концентрация в алмазах Mn увеличивается от 0,30 до 0,39 % и никеля от 0,18 до 0,21 % при увеличении в шихте оксида алюминия до 5 мас. %.

Заключение. Установлено, что введение в кристаллизационный расплав металлов системы Mn-Ni-C алюминия или оксида алюминия уменьшает степень и скорость фазового превращения графита в алмаз из-за изменения его состава в процессе синтеза, снижающего растворимость углерода в расплаве металлов. В системе Mn-Ni-C-Al имеет место более высокий выход алмазов по сравнению с системой Mn-Ni-C-Al₂O₃. Показано, что характер изменения фракционного состава алмазов в системах Mn-Ni-C-Al и Mn-Ni-C-Al₂O₃ с увеличением в них содержания Al или Al₂O₃ близок друг к другу и зависит от времени синтеза (пересыщения системы). Установлено, что с увеличением содержания в расплаве шихты Al или Al₂O₃ прочность алмазов уменьшается из-за увеличения в их составе марганца и никеля. Алмазы, синтезированные в системе Mn-Ni-C-Al, имеют более высокую прочность по сравнению с алмазами, синтезированными в системе Mn-Ni-C-Al₂O₃.

Литература

1. Г.В. Самсонов. Свойства элементов. Физические свойства. Часть 2. Металлургия, М. (1976).
2. В.Б. Шипило, Н.В. Шипило, А.Г. Дутов, В.А. Комар. Весці НАН Беларусі. Ср. фіз.-мат. навук. 3, 82 (2002).