

## СПОНТАННАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗОВ В НИКЕЛЬ – МАРГАНЦЕВОЙ СИСТЕМЕ С ДОБАВКОЙ ЧУГУНА

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

**Введение.** Представляет определенный интерес введение в реакционный расплав чугуна – сплава железа с углеродом, содержащего в качестве основных примесей Si, Mn, P, S. (Тпл. чугуна ~1440К). В условиях высоких давлений и температур происходит частичное разложение чугуна на составляющие, которые могут оказывать комплексное влияние на зарождение и рост алмазов.

В работе [1] были исследованы кинетические зависимости степени и скорости фазового превращения графита в алмаз, а также формирование фракционного и примесного состава алмазов и их прочности в системе Mn-Ni-C добавка (смесь порошков чугуна 0,25 мас.% и цемента 0,10 мас.%). Показано, что процесс кристаллизации алмазов происходит в два этапа – этап интенсивного алмазообразования (до  $t \approx 90$ с) при наибольшем пересыщении раствора углерода в расплаве металла и этап кристаллизации вблизи линии термодинамического равновесия графит $\leftrightarrow$ алмаз ( $t > 100$ с) в более равновесных условиях кристаллизации при сравнительно небольших пересыщениях.

**Методика эксперимента.** Исследования спонтанной кристаллизации алмаза проводились с использованием твердосплавной камеры высокого давления типа «наковальня с лункой» [2] и доломитовых контейнеров при давлении 5,0 – 5,5 ГПа (с учетом термического прироста давления), температуры 1620 К и времени выдержки при заданных параметрах 60 и 180 с. Реакционная шихта состояла из смеси порошков графита марки ГМЗ-ОСЧ (50 мас.%), катализатора – растворителя марки ПРГН-40 (99,9 – 90,0 мас.%) и серого чугуна (0,1 – 10,0 мас.%). Для каждой выдержки брали среднее значение не менее 50 опытов.

Степень ( $\alpha$ ) и скорость ( $V$ ) фазового превращения графита в алмаз определяли по формулам:  $\alpha = m_a / m_r \cdot 100\%$  и  $V = da/dt$ , где  $m_a$  и  $m_r$  массы синтезированных алмазов и исходного графита,  $t$  – время кристаллизации в секундах.

Содержание марганца и никеля в порошках алмаза определяли методами нейтронно – активационного и рентгенофлуоресцентного анализов. Концентрация ЭПР-активных центров: P1-узельный азот, PP- микродефекты сложного состава и Ni<sup>+</sup> ионы узельного никеля, расположенные в узлах кристаллической решетки алмаза, регистрировали на спектрометре «Varian E-112».

**Результаты и их обсуждение.** Исследования кинетических зависимостей процесса кристаллизации алмазов в рассматриваемой системе Mn-Ni-C-чугун (0,25 мас.%) и в системе Mn-Ni-C-чугун, цемент [1] показали, что характер указанных выше кинетических зависимостей и особенности процесса кристаллизации в указанных системах близки друг к другу.

Из рис. 1 а следует, что степень превращения графита в алмаз с увеличением содержания чугуна в исходной реакционной шихте, а следовательно, и в расплаве металла, изменяется с 54 до 46 % ( $t = 180$  с) и с 46 до 40 % ( $t = 60$  с). При этом уменьшается и скорость превращения графита в алмаз от  $V = 0,3$  до  $0,26$  %/с ( $t = 180$  с) и от  $V = 0,77$  до  $0,67$  %/с ( $t = 60$  с). Изменение скорости  $V$  может происходить вследствие уменьшения растворимости углерода в расплаве металла за счет изменения состава кристаллизационного расплава и его свойств.

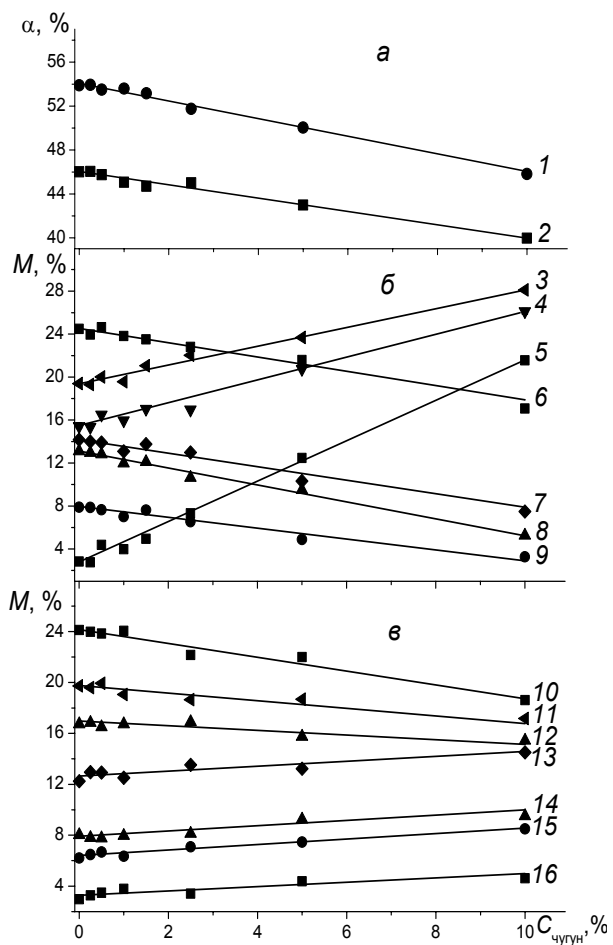


Рис. 1. Зависимости степени  $\alpha$  (а) фазового превращения графита в алмаза и фракционного состава  $M$  (б – 60 с, в – 180 с) алмазов от содержания в исходной шихте чугуна: 1 – 180 с; 2 – 60 с; 3, 4 и 5 – 100/80, 125/100 и 160/125 (60 с); 6, 7, 8 и 9 – 80/63, 63/50, -40 и 50/40 (60 с); 10, 11 и 12 – 160/125, 125/100 и 100/80 (180 с); 13, 14, 15 и 16 – 80/63, 63/50, -40 и 50/40 (180 с).

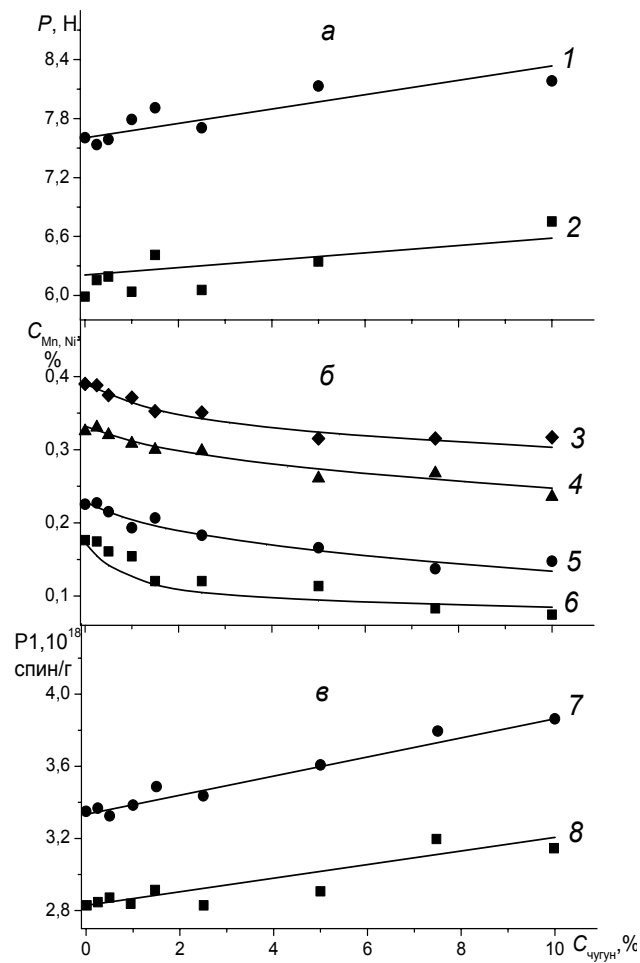


Рис. 2. Зависимости прочности алмазов  $P$  (а), содержания марганца  $C_{Mn}$  и никеля  $C_{Ni}$  (б) и концентрации узельного азота  $P1$  (в) во фракции алмазов 80/63 от содержания в исходной шихте чугуна: 1 – 180 с; 2 – 60 с; 3 – 60 с ( $C_{Mn}$ ); 4 – 180 с ( $C_{Mn}$ ); 5 – 60 с ( $C_{Ni}$ ); 6 – 180 с ( $C_{Ni}$ ); 7 – 180 с; 8 – 60 с

В тоже время пересыщение оказывает сильное влияние на фракционный состав алмазов (рис. 1 б и в). На первом этапе кристаллизации в условиях увеличенного пересыщения системы (рис. 1 б) с ростом содержания чугуна в шихте фиксируется достаточно сильное увеличение крупных фракций алмаза 100/80, 125/100 и 160/125 (кривые 3 – 5) и снижение мелких 80/63, 63/50, -40 и 50/40, (кривые 6, 7, 8 и 9). На втором этапе кристаллизации в условиях более устойчивого процесса кристаллизации т.е. в условиях меньшего пересыщения системы, с увеличением содержания чугуна в шихте выход крупных фракций алмазов (кривые 10 – 12) снижается, а мелких (кривые 13 – 16) растет.

Допуская, что рост алмазов может происходить путем разложения образующихся в процессе синтеза метастабильных карбидов металла, можно объяснить полученные результаты (рис. 1 б, в) следующем модельным представлением. Основанием указанного представления является образование карбидов железа, марганца и никеля в процессе синтеза и их разложение [3].

При введении в марганец-никелевый расплав чугуна, который в условиях высоких давлений и температур может частично разлагаться на составляющие, происходит в первую очередь взаимодействие металлов с образующимися неустойчивыми мелкими и дефектными фракциями алмазов. В результате этого взаимодействия образуются карбиды металлов и продукты их разложения: металл – углерод, которые стимулируют рост крупных фракций алмазов. Доминирующая роль в этом процессе принадлежит железу, входящему в состав чугуна.

На втором этапе кристаллизации (рис. 1 в) в изменившихся термодинамических условиях близких к равновесным, процесс карбидообразования происходит преимущественно на более дефектных наружных частях крупных зерен, что уменьшает их фракционный состав. Продукты разложения образованных карбидов способствуют росту вновь возникающих зародышей алмаза (рис. 1 в).

Сказанное подтверждается данными по зависимости прочности алмазов и содержания в них марганца и никеля, от количества чугуна в исходной шихте (рис. 2 а и б). Видно, что при времени синтеза 180 с (кривая 1) прочность алмаза выше, чем при  $t = 60$  с (кривая 2), а содержание в порошках алмаза марганца и никеля ниже (кривые 3 – б) независимо от уровня чугуна в кристаллизационном расплаве. Уменьшение Mn и Ni в алмазах можно связать с уменьшением скоростей превращения графита в алмаз, т.е. с уменьшением пересыщения системы.

По-видимому, уменьшение в алмазах общего содержания никеля приводит к уменьшению концентрации парамагнитного никеля  $Ni^{\cdot}$  с 6 до  $5,4 \cdot 10^{17}$  спин/г. При этом концентрация микродефектов PP также уменьшается (с 5,5 до  $3,5 \cdot 10^{17}$  спин/г). Концентрация же узельного азота P1 увеличивается со временем синтеза и содержания чугуна в расплаве (рис. 2 в). Установленная корреляция зависимости прочности алмазов  $P(t)$  и концентрации P1 от времени синтеза и содержания в расплаве чугуна ранее [4] нами наблюдалось на кинетических зависимостях  $P(t)$  и  $P1(t)$  в системе Mn-Ni-C- оксиды. Изменение концентрации парамагнитных дефектов в алмазах с увеличением содержания чугуна в расплаве и времени синтеза дополнительно подтверждает высказанное предположение об изменении состава кристаллизационного расплава в процессе его взаимодействия с кремнием в условиях высоких давлений и температур.

**Заключение.** Показано, что наличие в кристаллизационном расплаве чугуна уменьшает степень и скорость превращения графита в алмаз вследствие уменьшения растворимости углерода в расплаве металла изменяющегося состава. Существенные изменения фракционного состава алмазов от времени синтеза и добавки чугуна связываются с образованием карбидов металлов и с их разложением в условиях высоких давлений и температур. Установлено, что прочность алмазов и концентрация узельного азота увеличиваются со временем синтеза и содержания чугуна в расплаве, а содержание марганца и никеля при этом уменьшается вследствие изменения состава расплава.

### Литература

1. В.Б. Шипило, Н.В. Шипило, А.Г. Дутов, В.А. Комар. Весці НАН Беларусі. Ср. фіз.-мат. навук. 3, 82 (2002).
2. Патент 1392 (РБ). В07 3/06. Устройство для создания высокого давления / В.Б. Шипило. – Заявл. 08.07.1994г.
3. Н.М. Strong, R.E. Hanneman. The J. Of Chem. Phys. **V46**, 9, 3668 (1967).
4. 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).