

КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ АЛМАЗОВ В СИСТЕМЕ Mn-Ni-C-Mg(Cu)

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. Наличие в кристаллизационном расплаве для синтеза алмазов определенных добавок может изменять термодинамические характеристики процесса синтеза, степень взаимодействия компонентов расплава друг с другом и его вязкость. Некоторые добавки могут являться центрами кристаллизации алмазов и тем самым оказывать влияние на процесс алмазообразования [1].

В качестве исходных компонентов реакционной шихты использовалась смесь спрессованных порошков графита марки ГМЗ – ОСЧ (50 мас. %), металла – растворителя углерода марки ПРГН – 40 (чистотой 99,9 – 90,0 %) и порошков магния либо меди. Магний и медь недостаточно активно взаимодействуют с углеродом и не образуют карбидов. В тоже время известно, что образование неустойчивых карбидов и их распад благоприятно влияют на зарождение и рост алмазов. Синтез проводился при давлении 5,5 ГПа (с учетом термического прироста давления), температуры 1620 К и времени выдержки при заданных параметрах 60 и 180 с.

Результаты и их обсуждение. Введение в исходную реакционную шихту магния или меди уменьшает степень α и скорость V фазового превращения графита в алмаз. Так наличие в шихте магния или меди до 10 мас. % уменьшает α_{Mg} от 48 до 30 % ($t = 180$ с) и от 37 до 23 % ($t = 60$ с), а α_{Cu} от 48 до 44 % ($t = 180$ с) и от 39 до 33 % ($t = 60$ с). При этом скорость фазового превращения также уменьшается: V_{Mg} от 0,27 до 0,17 %/с ($t = 180$ с) и от 0,62 до 0,38 %/с ($t = 60$ с) и V_{Cu} от 0,27 до 0,24 %/с ($t = 180$ с) и от 0,65 до 0,55 %/с ($t = 60$ с). Изменение α и V в случае использования в качестве добавки меди заметно ниже, чем при использовании магния. Это связано с тем, что медь более слабо взаимодействует с компонентами расплава, включая углерод.

Изучение фракционного состава алмазов (M) показало, что характер его изменения с увеличением в расплаве магния или меди для мелких зернистостей 63/50, 50/40 и -40 и крупных 160/125, 125/100 и 100/80 однотипен. Поэтому для установления общего характера их изменений проводилось усреднение по указанным фракциям.

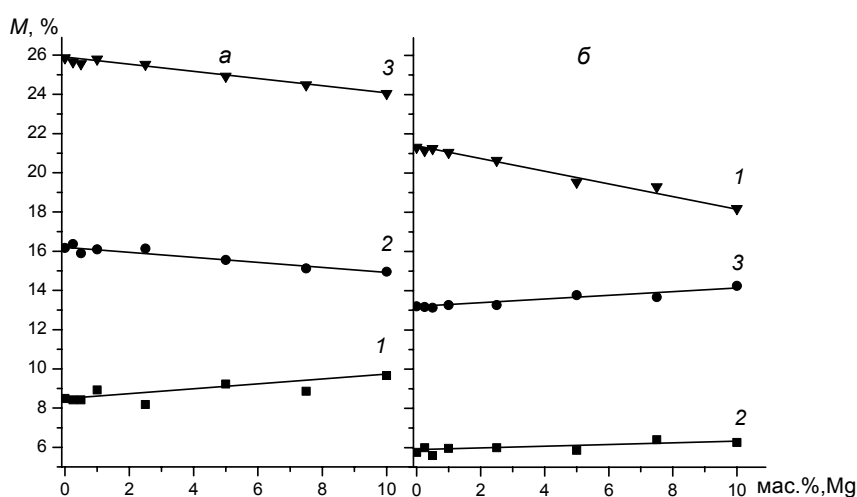


Рис. Зависимость усредненного фракционного состава алмазов от содержания в исходной шихте магния и времени синтеза ($a - 60$ с, $b - 180$ с) : 1 – крупные фракции; 2 – мелкие фракции; 3 – 80/63

Из рис. следует, что на первом этапе кристаллизации ($t = 60$ с, рис. *a*) в условиях повышенного пересыщения раствора углерода в расплаве металла наблюдается рост крупных фракций (кривая 1) и снижение мелких (кривая 2), а также основной фракции 80/63 (кривая 3) с увеличением содержания в шихте магния (Mg). В случае использования меди, наоборот, с увеличением содержания Cu до 10 мас. % имеет место снижение содержания крупных зернистостей от 12,0 до 10,8 % и увеличение мелких от 12,2 до 13,2 %, а также фракции 80/63 от 25,4 до 26,6 %.

На втором этапе кристаллизации ($t = 180$ с) характер изменений фракционного состава алмазов с увеличением содержания в шихте Mg и Cu меняется на противоположный по сравнению с первым этапом.

Противоположный характер зависимостей M от содержания в шихте Mg и Cu мелких и крупных фракций алмазов в рассматриваемых системах на первом и втором этапах кристаллизации указывает на взаимосвязь указанных фракций между собой (увеличение либо падение одной из зернистостей вызывает падение либо рост противоположной) и их чувствительность к пересыщению системы и виду вводимой в расплав добавки.

Добавки магния и меди, находящиеся в расплаве, вызывают изменение концентрации в алмазах марганца C_{Mn} и никеля C_{Ni} и их прочность. При увеличении в шихте магния до 10 мас. % C_{Mn} уменьшаются от 0,54 до 0,26%, а C_{Ni} – от 0,3 до 0,15 %. В случае введения в расплав меди до 10 мас. %, C_{Mn} уменьшается от 0,43 до 0,20 %, а C_{Ni} – от 0,26 до 0,11%. При временах синтеза 60 и 180 с изменений в примесном составе алмазов не было обнаружено. Таким образом, наличие в расплаве меди приводит к уменьшению концентрации в алмазах Mn и Ni, что связывается, как было указано выше, с уменьшением скорости превращения, а следовательно, и скорости роста алмазов. Различная концентрация в алмазах Mn и Ni также указывает, что состав расплава изменяется с введением в него добавки. Как было отмечено ранее [2], прочность алмазов зависит от концентрации в них Mn и Ni, как источников образования трещин. Поэтому и алмазы, синтезированные в системе Mn-Ni-C-Cu обладают несколько более высокой прочностью, по сравнению с алмазами, полученными в системе Mn-Ni-C-Mg. Причем прочность алмазов выращенных при $t = 180$ с выше, чем при $t = 60$ с. Так максимальное значение прочности алмазов при $t = 180$ с синтезированных в системе Mn-Ni-C-(10 мас.%Cu) составляет 7,3 Н, а синтезированных в системе Mn-Ni-C-(10 мас.%Mg) – 6,2 Н

Заключение. Установлено, что введение в расплав Mn-Ni-C магния или меди уменьшает степень и скорость фазового превращения графита в алмаз из-за изменения его состава, снижающего растворимость углерода в расплаве металлов. Показано, что характер изменения фракционного состава алмазов с увеличением в расплаве магния или меди зависит от вида вводимых добавок и пересыщения системы. Установлено, что наличие в кристаллизационном расплаве Mn-Ni-C магния или меди уменьшает концентрацию в алмазах марганца и никеля из-за уменьшения скорости превращения и изменения состава расплава. Показано, что с увеличением содержания в расплаве магния или меди прочность алмазов возрастает из-за уменьшения содержания в них марганца и никеля.

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, Н.В. Шипило, А.Г. Дутов, В.А. Комар. Весці НАН Беларусі. Ср. фіз.-мат. навук. 3, 82 (2002).