

# ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ

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

## Часть 1

Известно [1], что металлы VIII группы и некоторые другие катализируют синтез алмаза, т.е. существенно ускоряют фазовый переход графит–алмаз, уменьшают энергию активации. Позднее были предложены некоторые механизмы, как будто бы, подтверждаемые опытом [2 -10].

Многочисленные эксперименты с различными металлами [11, 12], различными соотношениями графит – металл [13-17], исследования кинетики превращений [17-23] так и не дали однозначного ответа на вопрос каким образом металлы катализируют процесс.

Более того, высокий выход алмазов ( $\alpha \sim 1$ ) в синтезе без металла-катализатора [24 – 26], а также способы выращивания кристаллов на затравку и из газовой фазы методом CVD еще более усилили сомнения в каталитической активности металлов. Прямое превращение [27, 28] сознательно опускаем, поскольку оно происходит при более высоких температуре и давлении и механизм которого также неизвестен.

В данной работе показано, что металлы никоим образом не ускоряют переход графит-алмаз, а просто являются наиболее подходящей средой для сохранения кластеров алмазной фазы и роста кристаллов.

Это утверждение основывается на экспериментальных выходах кристаллов и распределения их по размерам и свойствах – прочности, содержания парамагнитных примесей (азот и никель), содержания в кристаллах случайной примеси и добавок. Рассматривались также данные по кинетике синтеза.

**Эксперимент.** Синтез кристаллов алмазов осуществлялся из шихты, представляющей собой спрессованную смесь порошков никель-марганцевого сплава ПРГН-40 и равного количества графита ГМЗ-ОСЧ с насыпной плотностью 0,87 г/см<sup>3</sup>, а также одной добавки: либо металлического порошка титана (0,25 – 10,0 мас.%) Запорожского титаномагниевого комбината (Fe – 0,1; Si – 0,03; Ni – 0,06; C – 0,04; Cu+V+Al – 0,15 мас.%), либо порошка карбида кремния, размером  $\leq 1$  мкм в тех же концентрациях, либо порошка никеля марки ПНЭ-1 в количестве 0,12-15,0 мас.%. Добавки вводились в шихту таким образом, что отношение графита к металлу оставалось равным 1:1.

**Результаты.** Некоторые данные приведены в таблице 1.

*Таблица 1. Выходы «а» алмазной фазы, зернистость кристаллов с наибольшим относительным выходом  $\alpha_i$  в партии*

Состав металла в синтезе	Выход алмазов, %		Зернистость, мкм		Наибольший относительный выход, %	
	60с	180с	60с	180с	60с	180с
<b>Mn-Ni</b>	26,2	43,2	80/63	80/63	25,2	19,7
Добавка Ni 9%	30,0	44,2	80/63	80/63	26,9	19,7
15%	34,4	40,0	80/63	80/63	26,1	18,6
25%	34,2	35,2	80/63	80/63	23,3	20,0
40%	26,6	28,2	80/63	80/63	24,8	17,7

Добавка Al	0%	23,8	37,0	80/63	125/100	27,5	20,5
	1%	24,8	38,0	80/63	100/80	28,6	22,2
	10%	19,2	30,8	80/63	80/63	24,6	20,9
Добавка Mg	0%	36,4	45,8	80/63	125/100	26,0	19,4
	1%	36,0	48,0	80/63	160/125	25,1	22,4
	10%	24,0	22,8	80/63	160/125	23,4	23,7
Добавка SiC	0%	35,6	49,0	80/63	160/125	23,3	22,7
	1%	35,6	48,0	80/63	80/63	28,1	22,2
	10%	24,8	14,8	80/63	80/63	27,1	26,1
Добавка Ti	0%	31,2	47,6	100/80	100/80	23,0	20,4
	1%	34,4	39,0	80/63	160/125	24,2	23,7
	10%	32,0	33,8	80/63	80/63	29,2	23,8

Обращает на себя внимание, что для металлов различных составов: сплав ПРГН-40, ПРГН-40 + (0,25-10,0%)Ti или добавка (0,25-10,0%)SiC или (0,2-11,0%)Ni и др. выход алмазов и относительный выход зернистостей, определяющих средний размер кристаллов в партии, приблизительно одинаковы, (таблица 1).

Обратившись к таблице 2 и [16] увидим, что всегда в меньших зернистостях содержится большее количество примеси: азота, никеля, титана и др. элементов.

**Таблица 2. Содержание узловых примесей азота P1, никеля Ni<sup>-</sup> (спин/г), выход алмазной фазы  $\alpha$  (%), прочность (Н), концентрация примеси титана в кристаллах по отношению к содержанию добавки в шихте; отношение концентрации марганца к никелю в расплаве, захваченном кристаллами, синтезированных в течение 60с и 180с с добавками титана.**

Средний размер кристалла, мкм	Синтез 60с											
	Концентрация P1, 10 <sup>18</sup> спин/г								Концентрация Ti, отн.ед.			
	Добавка титана, %											
	0	0,25	0,5	1	2,5	5	7,5	10	0,25	0,5	1	7,5
35	2,00	2,36	3,83	1,50	0,49	0,29	0,19	0,18	0,9	1,5	0,8	3,2
45	2,06	6,21	1,96	1,74	0,31	0,22	0,18	0,07	0,7	1,4	0,8	1,9
56,5	1,76	10,4	1,67	1,34	0,62	0,16	0,15	0,06	1,2	1,2	0,8	1,7
71,5	1,78	8,43	1,27	1,33	0,57	0,18	0,19	0,04	1,2	1,1	0,9	0,9
90	1,75	3,56	1,28	1,10	0,22	0,20	0,16	0,04	0,7	0,7	0,5	0,6
112,5	1,84	3,10	1,75	1,39	0,23	0,35	0,18	0,04	0,7	0,9	0,6	0,6
142,5	1,67	2,20	1,45	1,46	0,22	-	0,30	0,08	0,7	0,9	0,5	0,4
180	1,19	2,15	1,57	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Концентрация Ni <sup>-</sup> , 10 <sup>17</sup> спин/г								Отношение Mn/Ni, отн.ед.			
	Добавка титана, %											
	0	0,25	0,5	1	2,5	5	7,5	10	0	0,25	1	5
	35	-	8,84	11,22	3,73	2,98	2,15	0,61	0,59	2,1	2,11	1,80
45	6,14	8,53	5,79	4,58	3,39	1,51	0,33	0,47	2,42	2,60	1,25	1,50
56,5	6,87	13,76	5,17	4,37	2,79	1,42	0,33	0,67	2,10	2,40	1,46	1,53
71,5	6,09	12,86	6,70	4,37	3,14	1,67	0,40	0,53	2,0	1,93	1,62	1,43
90	5,76	10,07	6,44	4,90	2,81	1,41	0,29	0,77	1,76	2,10	1,36	1,35

112,5	4,81	11,61	6,34	5,94	2,98	1,76	0,30	0,75	1,55	2,00	1,69	1,50
142,5	3,89	5,93	5,43	5,46	2,66	-	0,39	1,22	1,45	2,00	1,5	1,58
180	3,93	3,86	3,70	-	-	-	-	-	-	-	-	-
282,5	-	1,76	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Выход <math>\alpha</math>, %</b>	31,2	22,0	31,4	34,4	25,8	36,4	25,8	32,0				
<b>Прочность зернистост и 80/63, Н</b>	7,0	7,0	6,2	8,6	6,6	5,2	5,2	5,5				
	<b>Синтез 180с</b>											
	<b>Концентрация P1, 10<sup>18</sup> спин/г</b>								<b>Концентрация Ti, отн.ед.</b>			
	<b>Добавка титана, %</b>											
	<b>0</b>	<b>0,25</b>	<b>0,5</b>	<b>1</b>	<b>2,5</b>	<b>5</b>	<b>7,5</b>	<b>10</b>	<b>0,25</b>	<b>0,5</b>	<b>1</b>	<b>7,5</b>
35	1,47	1,54	1,46	1,00	0,52	0,15	0,25	0,26	1,1	1,1	4,7	1,5
45	1,72	1,40	1,57	0,95	0,33	0,12	0,17	0,24	1,2	1,0	2,2	0,7
56,5	1,43	1,94	1,53	1,43	0,37	0,14	0,13	0,22	1,2	1,4	2,0	0,7
71,5	1,50	1,75	1,34	0,99	0,37	0,25	0,13	0,26	1,2	1,3	1,8	0,6
90	1,48	1,94	1,27	1,61	0,51	0,18	0,16	0,25	1,1	1,3	1,5	0,4
112,5	1,50	1,51	1,44	1,19	0,58	0,15	0,18	0,25	1,1	1,2	1,0	0,3
142,5	1,67	2,03	1,67	1,24	0,51	0,17	0,38	0,47	1,3	1,3	1,0	0,3
180	1,94	2,00	1,26	1,26	0,45	0,20	0,36	0,60	1,5	1,5	1,0	0,3
225	1,68	1,99	0,94	1,09	0,32	0,17	0,39	0,57	-	-	-	-
282,5	-	2,09	-	0,88	-	-	-	-	-	-	-	-
	<b>Концентрация Ni, 10<sup>17</sup> спин/г</b>								<b>Отношение Mn/Ni, отн.ед.</b>			
	<b>Добавка титана, %</b>											
	<b>0</b>	<b>0,25</b>	<b>0,5</b>	<b>1</b>	<b>2,5</b>	<b>5</b>	<b>7,5</b>	<b>10</b>	<b>0</b>	<b>0,25</b>	<b>1</b>	<b>7,5</b>
35	5,58	5,07	-	3,43	-	1,87	-	-	1,72	1,67	1,80	1,78
45	4,94	6,27	-	3,10	-	1,68	-	-	1,56	1,85	1,57	1,35
56,5	4,30	6,26	-	4,94	-	1,25	-	-	1,61	1,41	1,53	1,52
71,5	3,62	4,64	-	2,45	-	1,12	-	-	1,27	1,73	1,43	1,30
90	2,67	4,48	-	3,90	-	1,69	-	-	1,40	1,50	1,42	1,31
112,5	3,13	2,94	-	1,84	-	1,02	-	-	1,41	1,56	1,43	1,28
142,5	1,15	1,48	-	2,63	-	0,62	-	-	1,48	1,69	1,52	1,54
180	0,47	0,39	-	1,42	-	0,74	-	-	1,70	1,55	1,73	1,48
225	0,20	0,16	-	0,90	-	0,48	-	-	1,76	1,69	1,65	1,46
282,5	-	0,10	-	1,50	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Выход <math>\alpha</math>, %</b>	47,6	35,0	39,4	39,0	34,0	45,0	38,6	33,8				
<b>Прочность зернистост и 80/63, Н</b>	7,7	7,0	7,0	9,5	7,4	6,1	4,5	5,8				

Из рис. 1 а, следует, что даже при малых временах синтеза наибольшее число кристаллов в партии относится к зернистости 80/63 и 125/100. С увеличением добавки Ti (аналогичная ситуация и для SiC) относительное содержание большей зернистости уменьшается, рис. 1б.

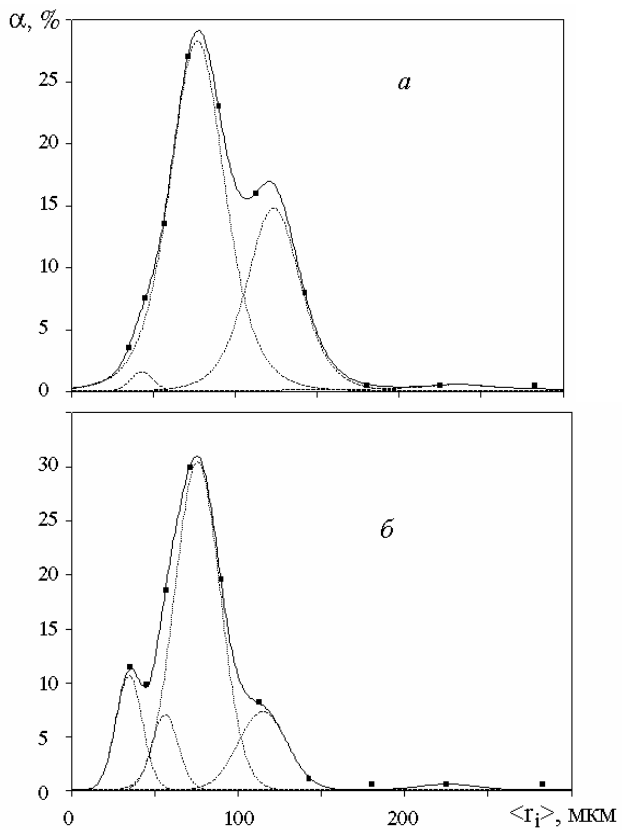


Рис. 1. Изменение выхода среднего размера кристаллов в синтезе  $\langle r_i \rangle$  в зависимости от содержания в реакционной смеси добавки Ti при времени синтеза 60 с: а – без добавки Ti, б – 7,5 % Ti.

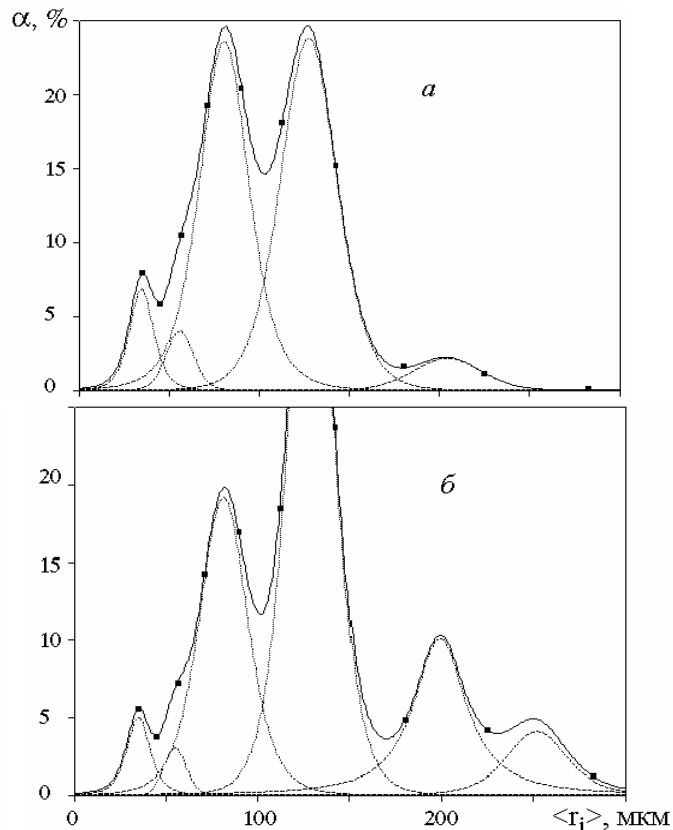


Рис. 2. Изменение выхода среднего размера кристаллов в синтезе  $\langle r_i \rangle$  в зависимости от содержания в реакционной смеси добавки Ti при времени синтеза 180 с: а – без добавки Ti, б – 1,0 % Ti.

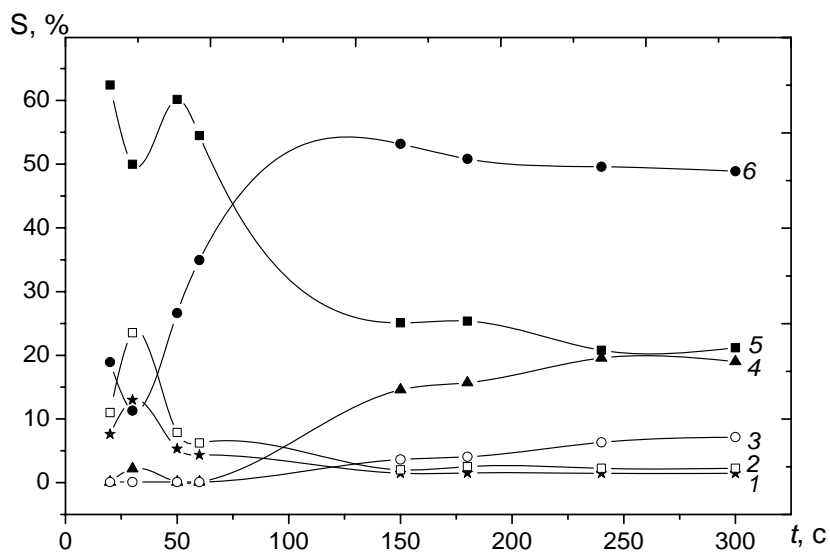


Рис. 3. Изменения относительных площадей пиков S, пропорциональных выходам соответствующих зернистостей алмазных кристаллов в партии, (пунктир рис. 1, 2) от

времени синтеза с добавкой 11% никеля: 1 - < 40, 2 – 63/50, 3 – 250/200, 4 – 200/160, 5 – 80/63, 6 – 125/100.

Более длительный синтез (рис. 2 а, б) однозначно показывает больший вклад в средний размер более крупных зернистостей, а также последовательное появление во времени все более и более крупных кристаллов. Рис. 3 представляет весь этот процесс во времени и кроме того он указывает, что первой появляется зернистость 80/63 – имеющая наибольший относительный выход в начале синтеза, а затем уже за счет нее появляются зернистости 125/100, 200/160 и 250/200 (кривые 6, 4, 3). Утверждать что – либо определенное относительно более мелких зернистостей: 63/50 и 50/40 трудно, поскольку размол сростков изменяет их содержание в наибольшей степени.

### Литература

1. F.P. Bundy, H.T. Holl, H.M. Strong, R.H. Wentorf. Nature. **V. 176**, 1471, 51 (1955).
2. Р.Г. Архипов, Г.Д. Варфоломеева, С.В. Попова. ДАН СССР. **199**, 1, 55 (1971).
3. Д.В. Федосеев, Б.В. Дерягин. ДАН СССР. **238**, 1, 91 (1977).
4. Д.В. Федосеев, А.С. Семенова-Тян-Шанская, Ю.А. Клюев. ДАН СССР. **281**, 5, 1192 (1985).
5. Д.В. Федосеев, Б.В. Дерягин. Коллоидный журнал. **51**, 4, 55 (1979).
6. Б.В. Дерягин, Д.В. Федосеев. Известия АН СССР. **6**, 102 (1979).
7. В.И. Касаточкин. ДАН СССР. **194**, 4, 801 (1970).
8. В.И. Фарафонов, Я.И. Калашников. ЖФХ. **50**, 4, 830 (1976).
9. Д.В. Королев, В.П. Бутузов, Г.Н. Безруков. Сб. физико – химические проблемы кристаллизации. Алма-Ата. **2**, 45 (1969).
10. А.В. Курдюмов, Н.Ф. Островская. Физика и техника высоких давлений. **2**, 3, 5 (1992).
11. P. Caunon, E.T. Conlin. J. of Phys. Chem. **75**, 14, 2158 (1971).
12. М.Я. Кацай, Ю.Н. Сакович. Сверхтвердые материалы. **1**, 15 (1989).
13. М.Я. Кацай, А.А. Шульженко, Е.П. Мясников и др. Сверхтвердые материалы. **1**, 3 (1984).
14. М.Я. Кацай, Г.Ф. Невструев, Е.П. Мясников. Сверхтвердые материалы. **2**, 3 (1985).
15. В.Б. Шипило, Н.В. Шипило, М.С. Целуевский и др. Сверхтвердые материалы. **6**, 24 (1999).
16. А.Г. Дутов, В.Б. Шипило, В.А. Комар и др. Порошковая металлургия. **32**, 31 (1998).
17. А.Г. Дутов, В.Б. Шипило, В.А. Комар и др. Порошковая металлургия. **23**, 19 (2000).
18. Г.Н. Безруков, В.П. Поляков, М. Кулова и др. Сверхтвердые материалы. **2**, 7 (1982).
19. Ю.А. Литвин, В.П. Бутузов. Сб. Рост кристаллов. Наука, М. **9**, 65 (1972).
20. Г.Н. Безруков, В.П. Бутузов, В.А. Лаптев. Докл. АН СССР. **200**, 5, 1088 (1971).
21. В.Б. Шипило, Н.В. Шипило, А.Г. Дутов и др. Весці НАНБ. Сер. фіз-мат. навук. **3**, 82 (2002).
22. В.Б. Шипило, А.Г. Дутов, Н.В. Шипило и др. Порошковая металлургия. **24**, 40 (2001).
23. В.Б. Шипило, А.Г. Дутов, Н.В. Шипило и др. Порошковая металлургия. **25**, 37 (2002).
24. А.М. Мазуренко, Г.В. Гатальский, Э.Б. Ракицкий и др. Неорганические материалы. **31**, 1, 51 (1995).
25. В.Б. Шипило, Л.И. Ракицкая, О.М. Косарев. Весці НАНБ. Сер. фіз-тэх. навук. **2**, 25 (2001).
26. Ю.Н. Пальянов. Рост кристаллов алмаза. Автореферат диссертации д.г.-м.н., ИМПСО АН СССР. Новосибирск. (1997).
27. F.P. Bundy. J.of Chem. Phys. **38**, 3, 631 (1963).
28. R.H. Wentorf. J.of Chem. Phys. **69**, 9, 3063 (1965).