

УДК 669.162.252

**А. А. Поздняков<sup>1</sup>**, инженер; **В. И. Бугаков<sup>1</sup>**, докт. техн. наук;  
**Н. И. Полушин<sup>2</sup>**, **В. В. Давыдов<sup>1</sup>**, кандидаты техн. наук.

<sup>1</sup>Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Вережагина РАН, г. Троицк, Россия

<sup>2</sup>Московский государственный институт стали и сплавов, г. Москва, Россия

## ВАКУУМНАЯ ДЕАЗОТАЦИЯ МЕТАЛЛОВ – РАСТВОРИТЕЛЕЙ ДЛЯ СИНТЕЗА АЛМАЗА

*Methods of the vacuum denitration of solvent metals (Ni, Fe), used in the diamond synthesis, are suggested in the work. It has been experimentally determined that the given methods of the purification of Ni and Fe make it possible to reduce the concentration of nitrogen in metals up to 0,0002 % mass.*

Алмаз – типичный ковалентный кристалл, обладающий рядом уникальных свойств: твердостью и износостойкостью, большой теплопроводностью и оптической прозрачностью, высоким показателем преломления и сильной дисперсией, химической и радиационной стойкостью, а также возможностью его легирования электрически и оптически активными примесями. Но в полной мере его свойства проявляются лишь в так называемых «малоазотных» кристаллах (содержание азота менее  $10^{18}$  атом/см<sup>3</sup>). В процессе роста алмаза в системе металл – графит азот практически всегда присутствует в ростовой системе вследствие его адсорбции вместе с воздухом материалами реакционной ячейки и шихты. Азот также поступает из металлов – растворителей, где находится в виде твердых растворов. Для предотвращения вхождения атомов азота в решетку алмаза в ростовую среду вводят геттеры, связывающие азот в устойчивые нитриды. Однако при этом, как правило, происходят параллельное взаимодействие геттеров с углеродом и образование карбидов, которые активно захватываются растущим кристаллом в виде макро- и микровключений и ухудшают его качество.

Цель данной работы: разработка предварительных методов очистки металла-растворителя для синтеза алмаза от азота, что может привести к снижению концентрации вводимых геттеров.

Одним из основных методов дегазации металла является вакуумная плавка. Процесс удаления из металла двухатомных газов, например, азота можно описать в виде следующей схемы:

1. Перенос растворенных атомов газа к поверхности металлического расплава.
2. Диффузия их через пограничный слой на поверхность расплава.
3. Рекомбинация адсорбированных атомов в молекулу.
4. Удаление молекулы газа с поверхности в газовую фазу.

Термодинамическим условием данного процесса является:  $P_{21} < P_{22}$ , где  $P_{21}$  – давление газа над расплавом;  $P_{22}$  – давление, равновесное данному содержанию газа в расплаве [1, 2].

Скорость дегазации металла определяется скоростью лимитирующей стадии. Поэтому возможны два граничных варианта. При первом откачка происходит медленно и от нее зависит скорость дегазации. Этот случай в данной работе не рассматривается, так как полностью зависит от используемого оборудования. При втором, если откачка происходит быстро, то скорость удаления газа из печи не влияет на процесс дегазации металла. Поэтому лимитирующими факторами могут быть диффузия в металле, переход через границу фаз или рекомбинация.

Внутри металлического расплава в большинстве случаев происходят макроскопические процессы перемешивания, обусловленные различными причинами. Различают свободную конвекцию, происходящую вследствие разницы в плотности, и конвекцию, происходя-

щую благодаря вращению или процессам течения. Различия в плотности могут возникнуть, если из-за потерь тепла вследствие излучения поверхность верхних слоев расплава будет холоднее нижних. Вращательное действие может быть достигнуто индукционным нагревом или продувкой инертным газом. Схема потоков, приводящих к конвекции на поверхности расплава, представлена на рис. 1.

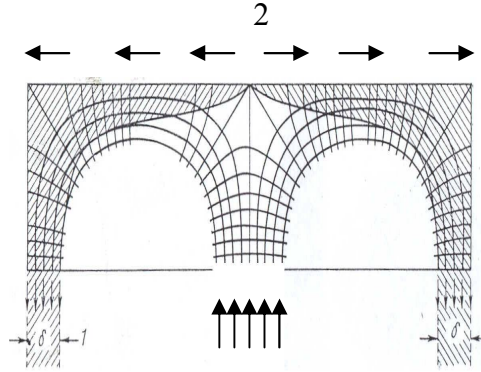


Рис. 1. Линии потока и диффузионный граничный слой (1) на свободной поверхности (2) металлического расплава.

При свободной конвекции потоки направляются из внутренних частей расплава к поверхности. Там они поворачиваются, текут параллельно ограничивающей поверхности, а потом устремляются в объем расплава. Согласно этой схеме параллельно поверхности движутся отдельные элементы объема расплава в течение известного времени  $t_s$ . При этом образуется граничный слой, через который происходит массообмен путем диффузии растворенных газов. Толщина диффузионного граничного слоя растет до максимального значения, которое определяется коэффициентом диффузии  $D$  растворенного компонента и временем пребывания  $t_s$ . Если процессы течения и время пребывания  $t_s$  можно описать математически, то возможно также рассчитать диффузию через граничный слой. Модельные представления о возможных процессах течения развиты Маклином, а также Краусом [3, 4]. В этом случае для диффузии через граничный слой толщиной  $\delta$  с учетом граничных условий  $c=c_{ms}$  для  $x=0$  (поверхность) и  $c=c_m$  для  $x>\delta$  (объем расплава) можно принять в квазистационарном состоянии линейное распределение концентрации между  $c_m$  и  $c_{ms}$  (рис. 2); при этом справедливо соотношение:

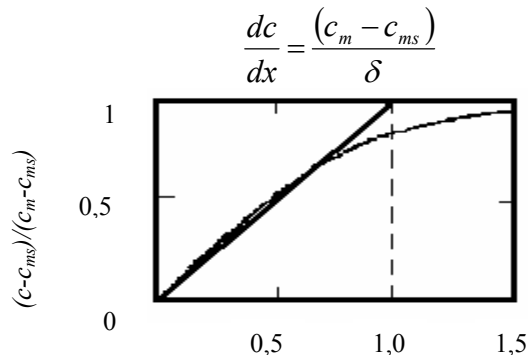


Рис. 2. Изменение концентрации в диффузионном граничном слое расплава ( $c_{ms}$  – концентрация на поверхности для  $x=0$ ,  $c_m$  – концентрация внутри расплава для  $x>\delta$ ,  $\delta$  – толщина эффективного граничного слоя).

С использованием первого закона Фика [5] для диффузионного потока через граничный слой получается выражение:

$$J = -\frac{D}{\delta}(c_m - c_{ms}) = -\beta(c_m - c_{ms}).$$

Средняя толщина граничного слоя возрастает пропорционально корню квадратному из времени пребывания  $t_s$  текущего элемента объема на поверхности расплава [4]:

$$\delta \approx \sqrt{Dt_s}.$$

В этом случае для коэффициента массопереноса  $\beta$  справедливо выражение:

$$\beta = \frac{D}{\delta} \approx \sqrt{\frac{D}{t_s}} = \sqrt{\frac{Du}{s}}.$$

где  $s$  – путь, который проходит элемент объема на поверхности расплава;  $u$  – скорость потока.

Рассмотренная выше кинетика дегазации расплава металла относится к выделению газа со свободной поверхности, кроме этого, при определенных условиях играет роль перенос газа пузырями, которые поднимаются из объема расплава к поверхности.

Для массопереноса из расплава в газовый пузырь имеют значение скорость подъема пузыря, а также потоки жидкости вдоль граничного слоя поверхностей. Потоки образуют так же, как и на поверхностях расплава, диффузионный граничный слой, через который растворенные компоненты диффузионным путем попадают в пузырь [1].

Анализ приведенных литературных данных показывает, что для проведения эффективной вакуумной дегазации металла необходимо обеспечивать постоянный подвод металла насыщенного газом к поверхности раздела. Данное условие выполняется при интенсивном перемешивании расплава.

Для выполнения указанного выше условия нами были применены два метода вакуумной плавки.

Первый метод – плавка в индукционной печи. В процессе такой плавки происходит интенсивное перемешивание металла, что позволяет добиться высокой степени очистки.

Второй метод – восстановительная вакуумная плавка в печи марки СШВ-1,25/25-И1 с одновременным введением в исходную шихту окисла металла и восстановителя для осуществления интенсивного процесса барботирования расплава пузырьками СО. При использовании второго метода дегазация металла происходит как за счет перемешивания расплава, так и за счет переноса газа пузырями.

Исследования проводили с применением следующих металлов: Ni – ПНЭ-1; Ni – гальванический электродный; Fe – ПЖОК1.

В табл. 1 представлены данные о содержании азота в исходных металлах.

Таблица 1. Количество азота, содержащегося в исходных металлах

№	Металл	[N], % (по весу)
1	Ni – ПНЭ-1	0,0012
2	Ni – гальванический электродный	0,0005
4	Fe – ПЖОК1	0,0020

Определение содержания азота проводили на приборе LECO TC-36.

Характерная зависимость концентрации азота в исследуемых металлах от времени обработки расплава в индукционной печи приведена на рис. 3.

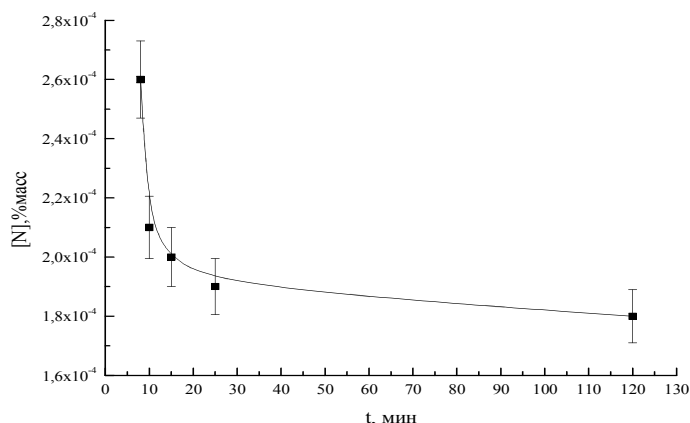


Рис. 3. Зависимость концентрации азота в металле от времени обработки расплава в вакуумной индукционной печи.

Из рис. 3 видно, что после 15-минутной обработки расплава содержание азота в металлах составило около 0,0002 % (по массе) и с увеличением времени выдержки существенно не изменялось. Следует отметить, что представленная зависимость справедлива для используемой нами печи с ее геометрией тигля и объемом обрабатываемого расплава. При использовании индукционной печи с другими параметрами время выдержки может измениться как в большую, так и в меньшую сторону, но характер зависимости не изменится.

Отдельно нами были проведены эксперименты по очистке железа от азота в вакуумной печи СШВ-1,25/25-И1 с одновременным введением в исходную шихту оксида железа ( $Fe_2O_3$ ) и восстановителя углерода (C) для осуществления интенсивного процесса барботирования расплава пузырьками CO. Они позволили определить влияние количества вводимого реагента, его форму и местоположение в шихте на интенсивность газовыделения, и как следствие, на степень деазотации металла. Результаты анализа полученных образцов железа представлены в табл. 2. В сериях экспериментов (1, 2, 3, 5) реагент ( $Fe_2O_3+C$ ) располагался под исходным материалом в виде таблеток. Смесь с исходным металлом использовалась в сериях (4 и 6).

Таблица 2. Влияние количества реагента и температурный режим обработки, на конечное содержание азота в железе

№	Реагент % (по массе)	Температурный режим, °C				[N], доля, % (по массе)
		Время выдержки, мин.				
1	2,5	600 5	1000 5	1200 5	0,00095±0,00005	
2	2,5	900 7	1000 7	1200 7	1400 14	0,00051±0,00005
3	2,5	900 6	1000 6	1200 2	1400 12	0,00032±0,00005
4	2,5	900 7	1000 7	1200 7	1400 14	0,00049±0,00005
5	6	800 5	1000 5	1200 7	1400 7	0,00044±0,00005
6	18	1000 2	1200 2	1400 17		0,00016±0,00005

На рис. 4 приведены скорости газовыделения, рассчитанные для серий экспериментов 3, 4, 6.

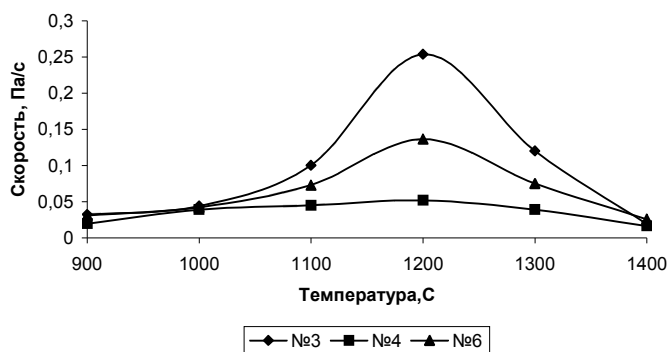


Рис. 4. Зависимость скорости газовыделения  $dP/dt$  от температуры.

Максимальная скорость газовыделения имеет место при температуре 1200 °C (рис. 4), соответствующей переходу смеси Fe-C в жидкое состояние. Использование реагента в виде таблеток (см. рис. 4, кривая № 3) или увеличение его количества (см. рис. 4, кривая № 6) повышает скорость газовыделения. Из полученных данных видно, что условием максимальной деазотации металла являются длительные выдержки расплава при температуре 1400 °C в присутствии необходимого для удаления азота количества реагента.

Для проверки предположения о возможности снижения концентрации геттеров азота, авторами были проведены работы по синтезу алмазных порошков с использованием деазотированного и недеазотированного сплава – растворителя Ni-Mn. В этом сплаве Ni-Mn эвтектического состава, переплавленном в вакуумной индукционной печи содержание азота не превышало 0,0002 % (по массе). Работы проводились на многопуансонной установке DS6×800: диапазон параметров синтеза составлял  $P=4,1-4,5$  ГПа и  $T=1200-1300$  °C при длительности выдержки 5 мин. Использовали реакционную ячейку прямого нагрева с послойной загрузкой соотношение металл/графит – 1/1. Все элементы сборки подвергались вакуумному отжигу для уменьшения количества адсорбированных газов. В алмазах, полученных с использованием неочищенного сплава – растворителя, концентрация азота составила  $(2-5) \times 10^{19}$  атом/см<sup>3</sup>. При применении деазотированного сплава – растворителя анализ полученных порошков показал содержание азота в алмазе, равное  $(5-8) \times 10^{18}$  атом/см<sup>3</sup>.

## Выводы

В результате проведения работы установлено:

1. Предложенные методы очистки Ni и Fe позволяют уменьшить концентрацию растворенного в металлах азота до 0,0002 % (по массе).
2. При использовании метода восстановительной плавки необходимым условием эффективной деазотации является интенсивное барботирование расплава пузырями CO при температурах 1200–1400 °C.
3. Для получения сплавов на основе железа с минимальным содержанием азота большое значение имеет длительность выдержки металла при 1400 °C.
4. Использование при синтезе алмаза очищенных металлов–растворителей в совокупности с предварительной вакуумной дегазацией элементов реакционной ячейки приводит к снижению концентрации азота в получаемых кристаллах.

**Литература**

1. Фромм Е., Гебхардт Е. Газы и углерод в металлах. – М.: Металлургия, 1980. – 420 с.
2. Минаев Ю. А., Яковлев В. В. Физико – химия в металлургии. – М.: МИСИС, 2001. – 320 с.
3. Kraus T. // Schweiz. Arch. Angew. Wiss. Tech. – 1962. – **28**.. – P. 452.
4. Fromm E., Jehn H. // Vacuum. – 1969. – **19**. – P. 191.
5. Buchler A., Berkowitz – Mattuck J. B.: In R.A. Rapp(Hrsg.): Techniques of Metals Research, **4**, Pt.1, Physicochemical Measurements in Metals Research, New York: Willy – Interscience, 1970. – 161 p.

*Поступила 04.07.2006 г.*