

- технология его изготовления и применения. Вып. 19. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2016. – С. 343–352.
6. Весна В. Т., Маслов В. П. Взаимодействие кубического нитрида бора с иодидами титана // Порошковая металлургия – 1984. – № 10. – С. 57–59.
 7. Дуда Т. М. Металлизированные никелем, медью и титаном алмазные и кубонитовые шлиф- и микропорошки // Инструментал. світ. – 1999. – № 4-5. – С. 28–29.
 8. Дуда Т. М. Эффективные покрытия для порошков алмаза и КНБ, их структурные особенности и области промышленного применения // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. – К.: ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2005. – С. 86–95.
 9. Фазовый состав поликристаллов, полученных при реакционном спекании кубического нитрида бора с алюминием / Н. П. Беженар, С. А. Божко, Н. Н. Белявина и др. // Сверхтвердые материалы. – 2002. – № 1. – С. 37–48.
 10. Перестройка деформационной субструктуры поликристаллов при спекании в условиях высоких давлений микронных и субмикронных порошков КНБ / Н. П. Беженар, А. А. Шульженко, С. А. Божко и др. // Сверхтв. материалы. – 2002. – № 4. – С. 24–34.

Надійшла 17.07.17

УДК 548.211.55

Т. В. Коваленко, В. А. Каленчук¹, В. Н. Квасница, д-р геол.-мин. наук²;
С. А. Ивахненко, член-корр. НАН Украины; **Е. М. Супрун¹, А. В. Бурченя¹**

¹Институт сверхтвёрдых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

²Институт геохимии, минералогии и рудообразования им. М. П. Семененка
НАН Украины, г. Киев

МОРФОЛОГИЯ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА, ВЫРАЩЕННЫХ В СИСТЕМЕ Fe–Co–Mg

Методом температурного градиента в системе Fe–Co с добавлением 5 и 10 мас.% Mg были выращены монокристаллы алмаза. Изучена их морфология: на кристаллах, полученных в системе Fe–Co с 5 мас.% Mg развиты грани октаэдра, куба, ромбододекаэдра и тетрагон-триоктаэдра {311}; при увеличении содержания магния в сплавах-растворителях до 10 мас.% при тех же условиях роста грани тетрагон-триоктаэдра {311} на кристаллах алмаза отсутствуют. Топография граней изученных форм кристаллов алмаза, выращенных в разных системах, свидетельствует, что октаэдр и куб являются формами активного роста со своими пирамидами нарастания, а ромбододекаэдр и тетрагон-триоктаэдр {311} – формами пассивного роста.

Ключевые слова: алмаз, морфология, простые формы, топография, метод температурного градиента

Исследование кристаллизации алмаза в различных системах при высоких давлениях и температурах представляет большой интерес в связи с изучением механизмов зародышеобразования и роста кристаллов и возможностью получения монокристаллов с различными свойствами в лабораторных условиях. Большинство исследований при этом выполнено в ростовых системах с применением растворителей на основе переходных металлов (Fe, Co, Ni) [1–3]. В последнее время значительное внимание уделяется поиску новых растворителей, содержащих магний [4, 5]; как установлено ранее в системах с магнием возможно выращивать монокристаллы алмаза типа Пв, обладающие полупроводниковыми

свойствами со скоростями роста, превышающие скорости роста алмазов в системах на основе переходных металлов в 8–10 раз.

Морфология монокристаллов алмаза, выращенных в системах с магнием различна и значительно зависит от состава ростовой системы [6–9]. Наблюдается два основных габитусных типа – кубический и кубо-октаэдрический. Грани форм $\{111\}$ и $\{100\}$ являются главными для кристаллов, выращенных в системах Mg–Cu–C, Mg–Ni–C, Mg–Cu–Ni–C, Mg–Ag–Ni–C при давлении 6,3 ГПа и температуре 1550–1650 °С [9]; при содержании магния 40–45 ат. % рост кристаллов происходит в условиях подавления граней $\{100\}$ и образования антискелетных кристаллов. Грани тетрагон-триоктаэдра $\{311\}$ формируются при полном выклинивании граней $\{111\}$ и $\{100\}$; уменьшение содержания магния в таких системах и повышение температуры выращивания приводит к тенденции снижения подавления граней. В системе Mg–Si–C [10] с содержанием кремния 1 мас. % наблюдается приблизительно одинаковое развитие граней $\{100\}$ и $\{111\}$ и рост кубо-октаэдрических кристаллов, при добавлении в ростовую систему 2 мас. % Si и более морфология кристаллов определяется доминирующими гранями $\{111\}$.

С целью получения информации о кристаллизации алмаза в ростовых системах на основе магния была исследована система Fe–Co–Mg–C с различным содержанием магния. Были проведены эксперименты с использованием сплавов-растворителей на основе Fe–Co с 5 мас.% и 10 мас.% Mg при давлении 6,0–6,5 ГПа и температуре 1420–1500 °С.

Эксперименты проводили на шестипуансоном аппарате высокого давления $6 \times 2,8 \cdot 10^4$ МН с использованием кубического контейнера с размерами 58×58×58 мм. В экспериментах применяли предварительно выплавленные сплавы Fe–Co, графит марки ГСМ 1 и порошок Mg чистоты 99,99% с фракцией 30–40 мкм. Графит с Mg смешивали на протяжении 2 часов с использованием специального смесителя, затем предварительно смешанный состав прессовали при давлении $\approx 0,15$ ГПа. Процесс выращивания проводили методом температурного градиента [11, 12], при давлении в диапазоне 6,0–6,5 ГПа и температуре 1420–1500 °С. Продолжительность цикла выращивания составляла до 96 часов. Образцы, полученные после проведения процесса выращивания, подвергались химической обработке в концентрированной кислоте HCl при температуре 100 °С для извлечения выращенных монокристаллов.

После очистки кристаллы исследовали с помощью оптического микроскопа, гониометра ГД-1 и растрового электронного микроскопа. На рис. 1 изображены кристаллы алмаза, полученные в системе Fe–Co–Mg с разным содержанием магния.

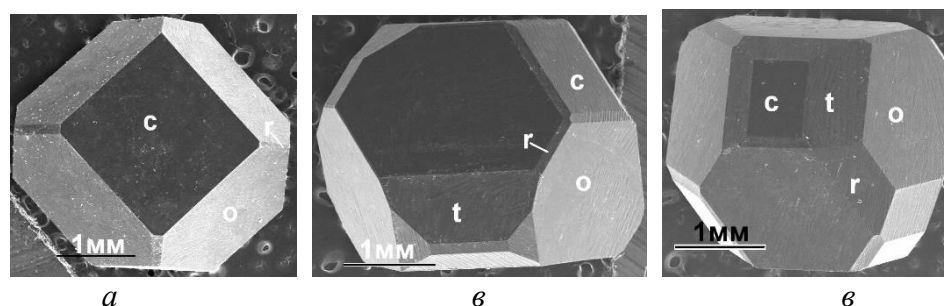


Рис.1. REM-изображения кристаллов алмаза (o – октаэдр, c – куб, t – тетрагон-триоктаэдр $\{311\}$, r – ромбододекаэдр), полученных в системе Fe–Co–Mg: а – Fe–Co с 10 мас. % Mg, масса 0,12 ct; б, в – Fe–Co с 5 мас. % Mg, масса 0,17 и 0,13 ct

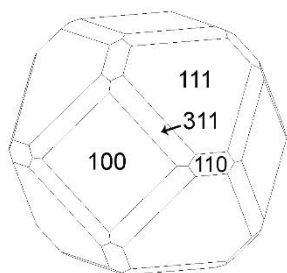


Рис. 2. Идеализированное изображение кристалла алмаза, полученного в системе Fe–Co с 5 мас. % Mg

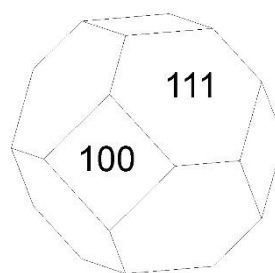
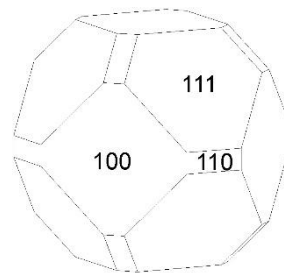


Рис. 3. Идеализированные изображения кристаллов алмаза, полученных в системе Fe–Co с 10 мас. % Mg



Кристаллы, выращенные в системе Fe–Co с 5 мас. % Mg, имеют следующий набор простых форм: $\{111\}$ – $\{100\}$ – $\{110\}$ – $\{311\}$ (рис. 1, 2); на всех кристаллах развиты грани куба и октаэдра. Ромбододекаэдр имеет часто неполногранное развитие, тогда как тетрагон-триоктаэдр $\{311\}$ – почти всегда полногранный. Обычно грани октаэдра доминируют на таких кристаллах: соотношение площадей граней октаэдра и куба примерно 3:1 (~65–85% и ~15–35%, соответственно). Грани ромбододекаэдра и тетрагон-триоктаэдра $\{311\}$ присутствуют в виде притупляющих ребра полос между гранями октаэдра и куба.

Набор простых форм кристаллов, полученных в системе Fe–Co с 10 мас.% Mg, и их развитие менее богато (рис. 1, 3) и может меняться в зависимости от условий выращивания. Кристалл кубо-октаэдрической формы был выращен при максимальной температуре (рис. 3 а), в остальных случаях при более низкой температуре наблюдались кубо-октаэдры со слабо развитыми гранями ромбододекаэдра, причем ромбододекаэдр обычно неполногранный.

В отличие от идеализированных изображений кристаллов алмаза (рис. 2, 3), грани разных форм реальных кристаллов имеют различное развитие (рис 1). У большинства кристаллов доминируют грани октаэдра: далее, по степени развития, идут куб, тетрагон-триоктаэдр $\{311\}$; менее всего развиты грани ромбододекаэдра.

С помощью растрового электронного микроскопа изучена топография граней кристаллов, выращенных в системе Fe–Co–Mg. Для кристаллов, выращенных в Fe–Co–Mg (5%), на гранях октаэдра и куба развиты вытянутые пластинчатые образования с переходом в параллельные штрихи (рис. 4).

Эти аксессуары роста имеют четкие формы и кристаллографически лучше оформлены, чем на кристаллах системы Fe–Co–Mg (10%) (рис. 5). На гранях октаэдра наблюдаются наборы пластинок под углом 60° один относительно другого. Грани ромбододекаэдра и некоторые грани тетрагон-триоктаэдра $\{311\}$ орнаментированы параллельными штрихами по плоскости (111), что есть свидетельством их пассивного роста.

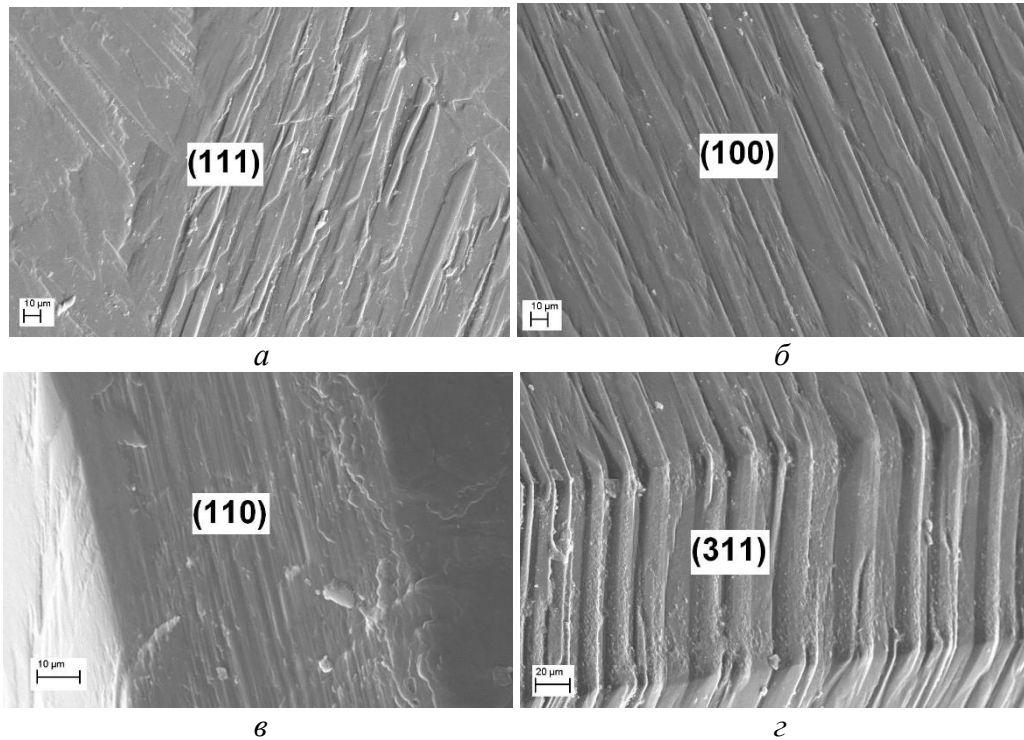


Рис. 4. Топография граней кристаллов алмаза, выращенных в системе Fe–Co с 5 мас.% Mg (а, б – грани форм $\{111\}$ и $\{100\}$ имеют четкие вытянутые пластинчатые образования с переходом в параллельные штрихи, в, г – грани форм $\{110\}$ и $\{311\}$, орнаментированные параллельными штрихами по плоскости октаэдра)

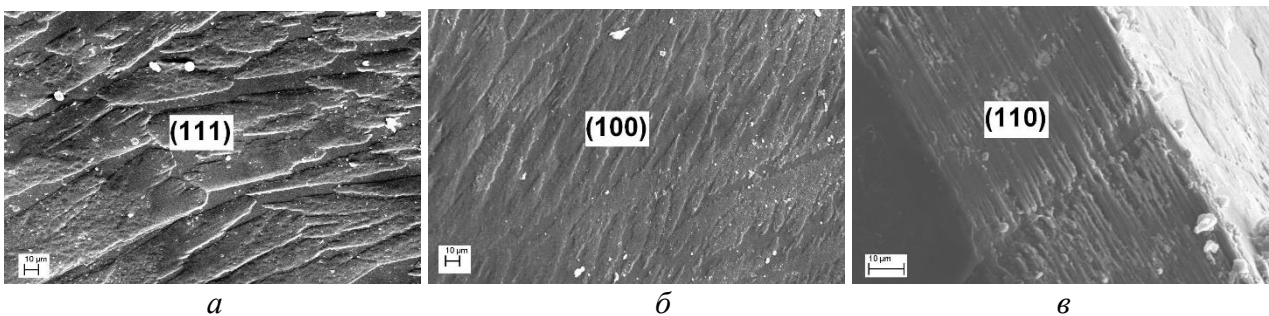


Рис. 5. Топография граней разных форм кристаллов алмаза, выращенных в системе Fe–Co с 10 мас. % Mg, на которых грани формы $\{311\}$ отсутствуют

Результаты топографических наблюдений свидетельствуют, что кристаллы обеих систем росли послойно по (111) и (100), с преимущественным развитием плоскостей (111). Это объясняется тем, что октаэдр и куб имеют различные собственные пирамиды роста. Грани ромбододекаэдра и тетрагон-триоктаэдра $\{311\}$, по-видимому, не имеют собственных пирамид роста и образованы за счет вырождения граней октаэдра и куба. Признаков спирального роста граней октаэдра и куба не наблюдается. Обращает на себя внимание тот факт, что рельефы граней октаэдра и куба для кристаллов, полученных в растворителях с различным содержанием Mg (5 и 10 мас. %), рис. 4 и 5, существенно отличаются друг от друга. Грани октаэдра и куба (рис. 5) покрыты различными по размерам и форме субпараллельно ориентированными пластинчатыми фигурами, тогда как грани ромбододекаэдра орнаментированы параллельными штрихами по плоскости (111).

При больших увеличениях зафиксированы как скульптуры роста, так и растворения: на гранях октаэдра типичные для кристаллов алмаза узоры треугольных и шестиугольных впадин (в том числе превращение первых во вторые), а также скульптуры полицентрического и дендритного роста; на гранях куба узоры четырехугольных впадин и скульптуры дендритного роста. Впадины на гранях октаэдра вскрывают очень тонкое наслоение по (111).

Выводы

1. Увеличение содержания магния в ростовой системе на основе Fe–Co от 5 до 10 мас. % приводит к изменению степени развития граней монокристаллов алмаза, получаемых при выращивании методом температурного градиента; для кристаллов, полученных с большим содержанием магния наблюдается выклинивание граней тетрагон-триоктаэдра {311};

2. По-видимому, некоторое увеличение количества магния в ростовой системе стабилизирует рост граней октаэдра и куба, замедляя их нарастание и способствует их площадному развитию;

3. Микрорельеф граней алмаза, выращенных в системе Fe–Co–Mg, свидетельствуют о том, что механизм роста кристаллов является послойным, с зарождением граней как у ребер и вершин, так и полицентрически.

Методом температурного градиента в системі Fe–Co з додаванням 5 і 10 мас. % Mg були вирощені монокристали алмазу. Вивчена їх морфологія: на кристалах, які були отримані в системі Fe Co з 5 мас. % Mg, розвинуті грані октаедра, куба, ромбододакедра і тетрагон-триоктаедра {311}; при збільшенні вмісту магнію в сплавах-розчинниках до 10 мас. % при аналогічних умовах росту грані тетрагон-триоктаедра {311} на кристалах алмазу відсутні. Топографія граней вивчених форм кристалів алмазу, які вирощені в різних системах, свідчить, що октаедр і куб є формами активного росту зі своїми пірамідами росту, а ромбододакедр та тетрагон-триоктаедр {311} – формами пасивного росту.

Ключові слова: алмаз, морфологія, прості форми, топографія, метод температурного градиента

MORPHOLOGY OF DIAMOND CRYSTALS GROWN IN THE Fe–Co–Mg SYSTEM

Diamond single crystals in a Fe–Co system with addition of 5 and 10 wt.% Mg by temperature gradient method were grown and their morphology was studied. For crystals obtained in the Fe–Co system with 5 wt.% Mg, the faces of octahedron, cube, rhombic dodecahedron and trapezohedron {311} were observed. When the magnesium content in the solvent-alloy increase to 10 wt.% under the same growth conditions the faces of trapezohedron {311} on diamond crystals were absent. The topography of the studied diamond crystals faces grown in different systems indicates that octahedron and cube are active growth forms with their growth pyramids, and rhombic dodecahedron and trapezohedron {311} are forms of passive growth.

Keywords: diamond, morphology, simple forms, topography, temperature gradient method.

Литература

1. Bundy F. P., Hall H. T., Strong H. M., Wentorf J. R. Man-made diamonds // Nature. – 1955, – 176. – N 4471. – P. 51–55.
2. Preparation of diamond / H. P. Bovenkerk, F. P. Bundy, H. T. Hall // Nature. – 1959. – 184. – N 4693. – P. 1094–1098.
3. Kanda, H. Classification of the catalysts for diamond growth. In Advances in New Diamond Science and Technology; Saito, S., Fujimori, N., Fukunaga, O., Kamo, M., Kobashi, K., Yoshikawa, M., Eds.; MYU. Tokyo, Japan, 1994. – P. 507–512.

4. Novikov N. V., Shul'zhenko A. A. The increase of synthetic diamond growth rate // Science and Technology of New Diamond [ed. by S. Saito, O. Fukunaga]. – Terra Scientific Publishing Company, 1990. – P. 217–219.
5. Коваленко Т. В., Ивахненко С. А. Свойства алмазов, выращенных на затравке в системе магний–углерод // Сверхтвердые материалы. – 2013. – № 3. – С. 3–10.
6. Diamond crystallization from an Mg–C system at high pressure high temperature conditions / Y. N. Palyanov, Y. M. Borzdov, I. N. Kupriyanov et al. // Cryst. Eng. Comm. – 2015. – 17. – P. 4928–4936.
7. Palyanov Y. N., Kupriyanov I. N., Borzdov Y. M., Bataleva Y. V. High-pressure synthesis and characterization of diamond from an Mg–Si–C system // Cryst. Eng. Comm. – 2015. – 17. – 7323–7331.
8. High-pressure synthesis and characterization of Ge-doped single crystal diamond / Y. N. Palyanov, I. N. Kupriyanov, Y. M. Borzdov et al. // Cryst. Growth Des. – 2016. – 16. – P. 3510–3518.
9. Morphology of diamond crystals grown in magnesium-based systems at high temperatures and high pressures / A. F. Khokhryakov, A. G. Sokol, Y. M. Borzdov, Y. N. Palyanov // Journal of Crystal Growth. – 2015. – № 426. – P. 276–282.
10. HPHT diamond crystallization in the Mg–Si–C system: effect of Mg/Si composition / Y. Palyanov, I. Kupriyanov, Y. Borzdov et al. // Crystals. – 2017. – №7(5). – P. 119–132.
11. Strong H. M., Wentorf R. H. The growth of large diamond crystals // J. Naturwissenschaften. – 1972. – 59. – N 1. – P. 1–7.
12. Wentorf R. H. Some studies of diamond growth rates // J. Phys. Chem. – 1971. – 75, N 12. – P. 1833–1837.

Поступила 21.07.17

УДК 621.762.922.02

Е. А. Пашенко, В. И. Лавриненко, Г. А. Петасюк, доктора технических наук,
Г. Д. Ильницкая, В. В. Шатохин, Л. А. Романко, И. Н. Зайцева,
О. О. Пасичный, В. В. Смоквина, А. А. Девицкий, кандидаты технических наук¹;
Е. В. Ищенко, д-р хим. наук, **С. В. Гайдай**, канд. хим. наук²

¹Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ШЛИФПОРОШКОВ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Приведены результаты исследования качества покрытий металлизированных шлифпорошков алмаза зернистостью 100/80. Установлено, что из совокупности морфометрических характеристик исследуемых шлифпорошков наиболее чувствительна к металлизации относительная доля светлой части проекции в общей ее площади, которую возможно использовать при разработке критериев оценивания качества покрытия. Показано, что создание металлизированных композиционных покрытий Ni–Al и Si–Al способствует образованию большего количества режущих кромок на поверхности зерен алмаза. На основании термодесорбционных исследований установлено, что при создании на поверхности шлифпорошков металлизированных композиционных покрытий Ni–Al и Si–Al увеличивается их удельная площадь поверхности.

Ключевые слова: шлифпорошки синтетического алмаза, термодесорбционные исследования, площадь проекции зерна, морфометрические характеристики.