

УДК 541.1:621.921.34:666.233:548,5

Т. В. Коваленко¹; С. А. Ивахненко¹, д-р техн. наук;
Н. Н. Белявина², канд. физ.-мат наук; **О. А. Заневский¹**, канд. хим. наук;
В. В. Лысаковский¹, М. А. Серга¹, кандидаты технических наук

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

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Украина

ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ МАГНИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ДО 2000 °С

The results of researches on growing of diamond single crystals in Mg-based growth systems by a temperature gradient method at a variation of structure of solvent are presented. It is proposed to isolate the growing volume of heating system to prevent pressure loss occurring in the interaction of alloy-solvent with a graphite heater.

Системы на основе магния привлекают внимание с точки зрения возможности выращивания в них кристаллов алмаза высокого структурного совершенства при высокой скорости роста по сравнению с известными системами [1–3]. Однако, высокие термобарические параметры, агрессивность компонентов реакции, значения градиента температуры и точность поддержания параметров обуславливают значительные экспериментальные трудности при выращивании монокристаллов алмаза в данных системах.

В настоящей работе выращивание монокристаллов алмаза в сплавах-растворителях углерода на основе магния проводили в аппарате высокого давления типа «тороид» ТС-20 (АВД) при давлении 7,7 ГПа и температуре 1800–2000 °С путем спонтанной кристаллизации, а также методом температурного градиента. Длительность циклов выращивания составляла 5–40 мин.

Дифрактограммы образцов были получены на автоматизированном рентгеновском аппарате «ДРОН-3» в медном фильтрованном излучении в дискретном режиме. Интерпретацию дифрактограмм выполнили с использованием автоматизированной системы сбора, обработки и интерпретации рентгеновских дифракционных спектров [4].

Основная сложность выращивания монокристаллов алмаза в системах с нетрадиционными растворителями углерода заключается в высокой температуре процесса выращивания. Одним из возможных способов сдвига границы образования алмаза в зону более низкой температуры является добавление более легкоплавкого металла. Исходя из анализа диаграмм состояния различных систем [5] выбрали системы Mg–Zn и Mg–Al.

Первые эксперименты по выращиванию алмазов с использованием растворителя Mg–Zn были проведены на сплавах из прессованных смесей порошков магния и цинка с содержанием компонентов заданного состава. Давление компактирования смесей задавали 0,2–0,3 ГПа. Недостаток этого способа приготовления образцов состоял в их высокой пористости (до 40 %), вследствие чего при выращивании снижается давление в ячейке АВД. В этой связи, для получения растворителей системы магний–цинк смесь исходных порошков заданного состава подвергали прессованию и последующей обработке при высоком давлении и температуре.

Результаты фазового анализа сплавов системы магний–цинк после обработки показал, что основной является фаза Mg₅₁Zn₂₀. После предварительной обработки под высоким давлением и при высокой температуре, сплавы-растворители использовали в экспериментах по выращиванию монокристаллов алмаза. Схема ячейки АВД для выращивания монокристаллов алмаза методом температурного градиента показана на рис. 1.

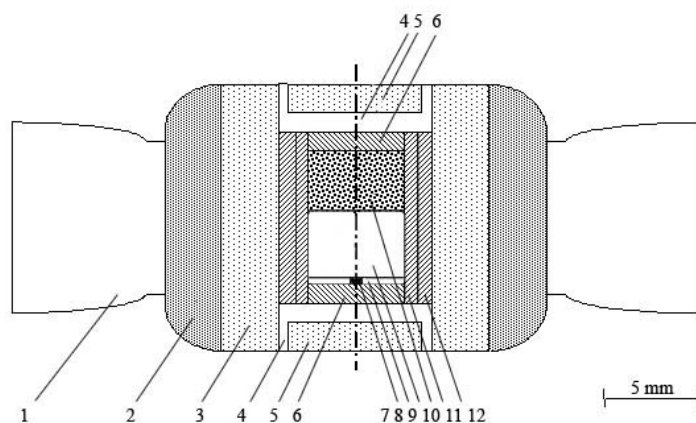


Рис. 1. Схема ячейки АД для выращивания монокристаллов алмаза методом температурного градиента: 1 – тороидальное кольцо; 2 – контейнер; 3 – изоляционная втулка (CsCl); 4 – графитовый нагревательный элемент; 5 – изоляционный диск (CsCl); 6, 11 – элементы изоляции реакционного объема; 7 – затравочный кристалл; 8 – затравочная система; 9 – сплав-растворитель; 10 – источник углерода; 12 – трубчатый нагреватель (графит)

Результаты фазового анализа металла-растворителя после проведения процесса выращивания засвидетельствовали, что при высоком давлении и температуре разлагается исходная фаза $Mg_{51}Zn_{20}$ и образуется стабильная фаза $MgZn_2$. Дифрактограммы сплавов до и после процесса выращивания показаны на рис. 2.

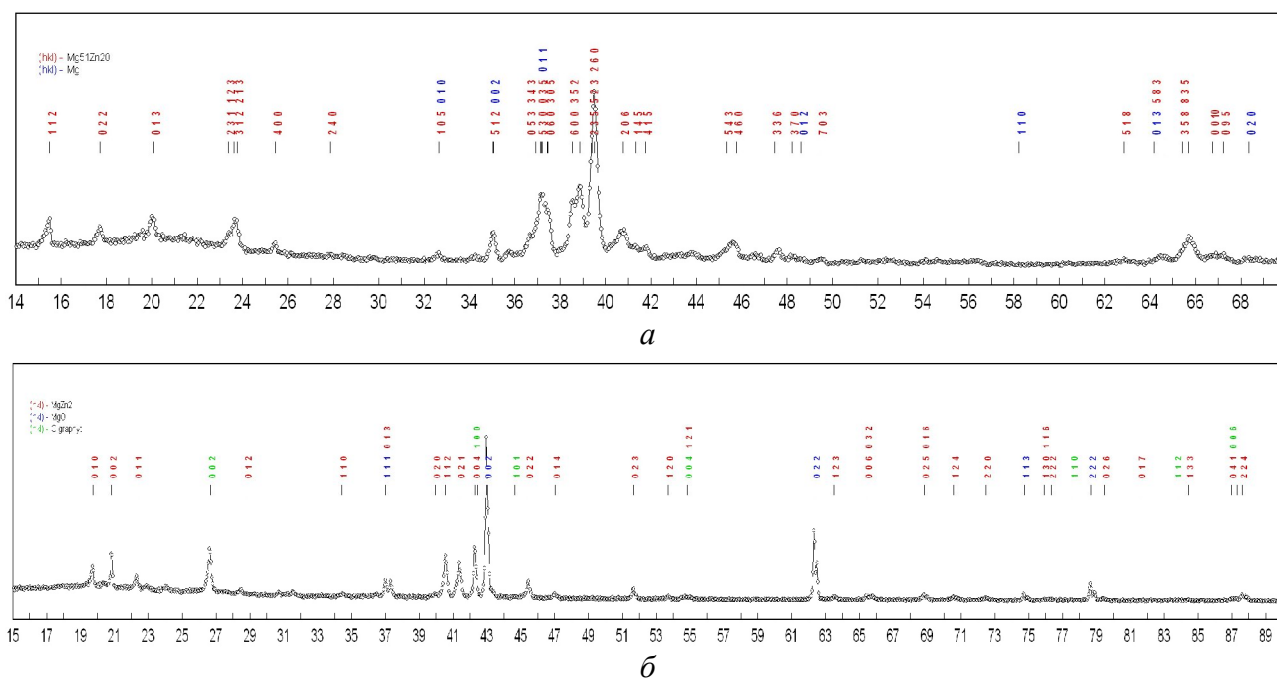


Рис. 2. Дифрактограммы сплава Mg–Zn после предварительной обработки (а) и после проведения эксперимента (б)

Для выращивания монокристаллов в системе Mg–Al использовался сплав состава Mg – 50 % Al. При давлении 7,7 ГПа и температуре 1700 °С образуется фаза состава $Mg_{17}Al_{12}$. При повышении температуры на 10 % образуется сложный карбид Al_2MgC_2 (табл. 1) Дифракционные отражения фазы индицируются в решетке с периодом $a = 0,3386$ нм, $b = 0,3386$ нм, $c = 0,5816(3)$. Симметрия и значение периода решетки, а также соотношение интенсивностей отражения позволяют предположить, что полученная фаза имеет структуру типа $P\bar{3}m1$.

Таблица 1. Результаты фазового анализа сплава системы Mg–Al

$I_{\text{эксп}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}$	Фазовый состав											
			MgO			C			Al ₂ MgC ₂			Mg		
			I	$d_{\text{расч}}$	hkl	I	$d_{\text{расч}}$	hkl	I	$d_{\text{расч}}$	hkl	I	$d_{\text{расч}}$	hkl
100,0	26,582	3,3649				100,0	3,3746	002						
4,2	28,182	3,1766												
2,2	33,155	2,7090												
5,7	34,317	2,6195							5,7	2,6184	011			
14,6	37,070	2,4305	0,9	2,4324	111							13,7	2,4312	101
5,9	37,713	2,3904												
5,5	38,384	2,3500												
14,8	42,990	2,1076	14,8	2,1066	002									
3,6	43,898	2,0659							3,5	2,0649	102			
1,5	46,946	1,9383							0,7	1,9388	003			
2,3	54,252	1,6927							2,6	1,6930	110			
4,8	54,746	1,6786				5,5	1,6807	004						
7,3	62,385	1,4897	10,0	1,4896	022									
2,8	78,712	1,2162	2,1	1,2162	222									

Предельной температурой выращивания для исследуемой ростовой ячейки, разработанной для выращивания монокристаллов на затравке, является 2000 °С. Максимальная продолжительность выращивания – 40 мин из-за перегрева сжимаемой прокладки.

Для предотвращения потери давления при взаимодействии сплава-растворителя с графитовым нагревателем было предложено дополнительно изолировать ростовой объем от системы нагрева (элементы 6, 11 на рис. 1). При этом материалы изоляции не должны взаимодействовать с растворителем и не иметь фазовых превращений при высоком давлении и высокой температуре. Наличие фазовых превращений в материалах ячейки приводит к снижению давления вследствие уменьшения объема, что может существенно изменять Т, Р–условия выращивания.

В качестве изоляции ростового объема использовали хлорид цезия, оксид магния и диоксид циркония. Хлорид цезия оказался непригодным, поскольку при температуре выращивания 1600–1700 °С монокристаллов алмаза наблюдается реакция восстановления хлорида цезия магнием.

Таблица 2. Результаты фазового анализа изоляции ростового объема ячейки АД

$I_{\text{эксп}}$	$2\theta_{\text{эксп}}$	$d_{\text{эксп}}$	Фазовый состав										
			MgO			Mg(OH) ₂			C _{graphite}				
			I	$d_{\text{расч}}$	hkl	I	$d_{\text{расч}}$	hkl	I	$d_{\text{расч}}$	hkl		
4,7	18,603	4,7678				2,5	4,7732	001					
36,1	26,559	3,3544							36,1	3,3505	002		
10,0	36,955	2,4309	5,9	2,4308	111								
1,7	38,080	2,3616				1,7	2,3592	01 $\bar{1}$					
0,5	39,433	2,2836											
100,0	42,935	2,1051	100,0	2,1051	002								
1,2	50,919	1,7921				0,7	1,7922	012					
2,3	54,691	1,6771							3,9	1,6752	004		
0,4	55,741	1,6479											
61,5	62,334	1,4885	67,3	1,4886	022	0,2	1,4887	111					
0,7	68,284	1,3726				0,2	1,3726	013					
6,5	74,722	1,2694	5,9	1,2694	113								
14,3	78,660	1,2154	13,9	1,2154	222								
6,4	94,083	1,0526	4,0	1,0526	004								

Оксид магния позволил изолировать ростовой объем от системы нагрева при температуре 1800–1850 °С. При такой температуре оксид магния не взаимодействует с реакционным объемом. Однако, результаты фазового анализа образцов, полученных при более высокой температуре выращивания, показали, что образец содержит продукты разложения карбида магния – $Mg(OH)_2$ (табл. 2), что указывает на взаимодействие сплава-растворителя с материалом изоляции в результате восстановления оксида магния углеродом и последующее взаимодействие магния с системой нагрева ячейки АД с дальнейшим образованием неустойчивого на воздухе карбида магния MgC_2 и его разложением на $Mg(OH)_2$ и углеводороды.

Зоны взаимодействия схематично показаны на рис. 3. Дифракционный спектр материала изоляции после выращивания – рис. 4.

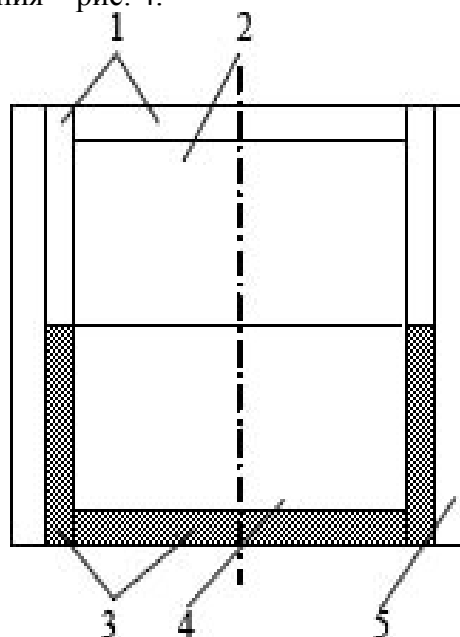


Рис. 3. Области взаимодействия изоляции ростового объема с металлом-растворителем: 1 – элементы изоляции реакционного объема; 2 – источник углерода; 3 – элементы изоляции реакционного объема, в которых сплав-растворитель взаимодействует с материалом изоляции; 4 – металл-растворитель; 5 – графитовый нагреватель

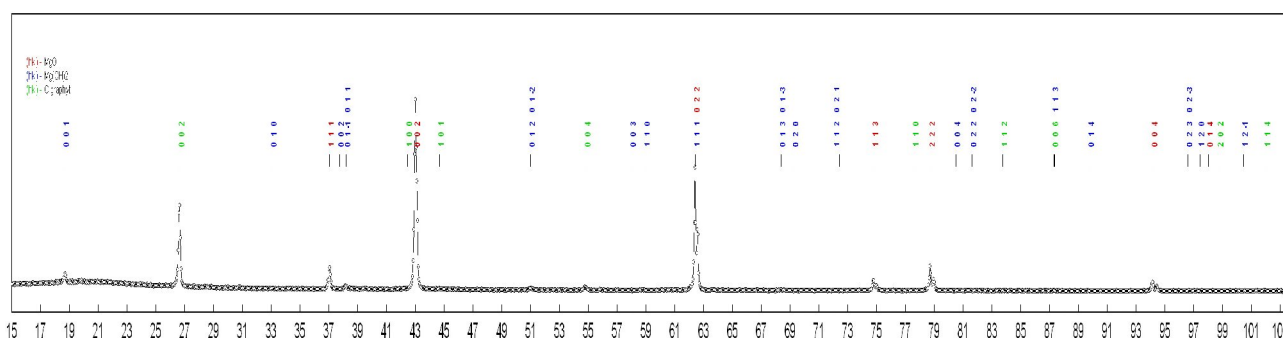


Рис. 4. Дифракционный спектр изоляции реакционного объема из оксида магния

Результаты исследований по выращиванию монокристаллов алмаза с использованием в качестве изоляции ростового объема диоксида циркония показали, что в условиях выращивания диоксид циркония взаимодействует с графитовым нагревателем, в результате чего образуется ZrC , а при взаимодействии материала изоляции с ростовым объемом образуется оксид магния MgO (рис. 5).

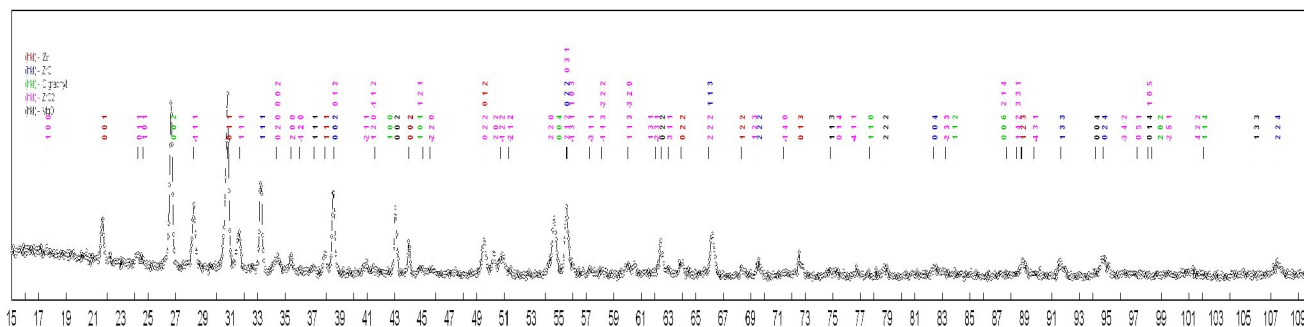


Рис. 5. Дифракционный спектр образца изоляции реакционного объема из диоксида циркония

Таким образом, в работе предложено усовершенствовать ячейку АД путем изоляции ростового объема от системы нагрева. Выбраны материалы для изоляции ростового объема АД при выращивании монокристаллов алмаза методом температурного градиента в области термодинамической стабильности. Показано, что оксид магния в качестве изоляции можно использовать при температуре до 1800–1850 °С.

Литература

1. Пат. 1315778 Великобритания, Int. С 01 В 31/06. Способ синтеза алмазов // А. А. Шульженко, А. Ф. Гетьман. – Оpubл. 12.08.71.
2. Пат. 954019 Канада, Int. С 01 В 31/06. Способ синтеза алмазов // А. А. Шульженко, А. Ф. Гетьман. – Оpubл. 03.09.74.
3. Шульженко А. А., Новиков Н. В., Чипенко Г. В. Особенности роста алмаза в системах на основе магния // Сверхтвердые матер. – 1988. – № 3. – С. 10–11.
4. Марків В.Я., Білявина Н.Н. Аппаратно-програмний комплекс для дослідження полікристалічних речовин за їх рентгенівськими дифракційними спектрами: Тез. доп. другої міжнар. конф. „Конструкційні та функціональні матеріали” (КФМ’97), 14–16 жовтня 1997 р.,– Львів. – Л.,1997 – С. 260–261.
5. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов: В 2 т. – М.: Металлургиздат, 1962. – Т. 1. – 608 с.

Поступила 25.06.10

УДК 621.921.34-2:622.24.05

Н. Т. Лоладзе, Д. С. Буцхрикидзе, кандидаты технических наук;
М. П. Церодзе, канд. хим. наук; Ю. Г. Дзидзишвили

Грузинский технический университет, г. Тбилиси, Грузия

ВЛИЯНИЕ ГАБИТУСА И МОРФОЛОГИИ АЛМАЗНЫХ КРИСТАЛЛОВ НА РЕЖУЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ШЛИФОВАЛЬНЫХ КРУГОВ

The influence of the geometrical characteristics such as diamond crystals habitués and morphology on the working capacity of diamond grinding wheels is experimentally revealed. The possibility to synthesis diamond crystals of predetermined geometry and as a result with raised cutting ability is demonstrated.

Износ инструмента зависит прежде всего от качества используемых алмазов и прочности их удержания связкой. Известно, что силы алмазоудержания складываются из сил ме-