

Н. Т. Лоладзе, М. П. Церодзе (г. Тбилиси, Грузия)

**О влиянии поверхностных свойств  
металлического расплава на процесс  
алмазообразования в системе Me—C**

*Представлены результаты изучения контактного взаимодействия расплава Ni—Mn с пирографитом в зависимости от содержания в нем добавок Si и Cr. Определены такие физико-химические параметры, как величина поверхностного натяжения жидких расплавов Ni—Mn—Si и Ni—Mn—Cr и угол смачивания ими графита. Рассчитана поверхностная энергия на границе раздела фаз металл—графит и предполагаемая межфазная энергия на границе раздела фаз алмаз—металлический расплав. Установлено влияние этих величин в условиях высоких  $p$ ,  $T$  параметров на процесс алмазообразования в системах Ni—Mn—Si—C и Ni—Mn—Cr—C.*

**Ключевые слова:** *металлический расплав, жидкий расплав, алмаз, графит, алмазообразование, поверхностные свойства, поверхностное натяжение, межфазная энергия.*

Метод спонтанной кристаллизации при высоких давлениях и температурах до настоящего времени широко применяют для получения алмазных порошков и монокристаллов.

Имеющиеся литературные данные свидетельствуют о значительной корреляции между физико-химическими, в частности, контактными свойствами металлов-растворителей и протеканием процесса алмазообразования [1—6]. Сказываются свойства растворителей углерода и на внешнем виде и качестве кристаллов алмаза [7, 8]. В зависимости от состава растворителей определяют диапазон давлений и температур, в пределах которого возможна кристаллизация алмаза из раствора углерода в расплаве металла [9]. Размер критического алмазного зародыша зависит как от величины переохлаждения расплава по отношению к линии равновесия графит—алмаз при данном давлении, так и от величины межфазной энергии на границе раздела кристалл—ростовая среда. Состав металла-растворителя определяет коэффициенты диффузии углерода в расплаве, лимитирующие доставку “строительного материала” к растущей поверхности кристалла, а вместе с ней и скорость роста кристалла в диффузионном режиме, при котором встраивание атомов углерода в поверхность кристалла не является лимитирующей стадией.

В [10—13] обсуждены два возможных механизма образования зародышей алмаза — гомогенная и гетерогенная нуклеация. При синтезе алмаза в непосредственной близости от линии равновесия пересыщения незначительны и, как показано в [13, 14], вероятность гомогенной нуклеации алмаза ничтожна. Чтобы она достигла приемлемой величины, необходимо уменьшить поверхностную энергию границы раздела алмаз—металл на два порядка.

Особенности зародышеобразования и роста алмаза при высоких давлениях наиболее полно позволяют объяснить так называемая коллоидная теория нуклеации [15—17], находящаяся в хорошем согласии с многочисленными

экспериментальными данными в этой области. Она основывается на известном факте, что при растворении поликристаллических графитовых материалов в растворе металла в расплавленный металл переходят не только атомы углерода, но и кристаллиты графита. Эти кристаллиты путем флуктуационного или мартенситного перехода в твердой фазе, или по какому-либо другому механизму [18] способствуют образованию зародышей алмаза. Металлы и сплавы, применяемые для синтеза, должны растворить углерод для образования коллоидного раствора кристаллитов графита в расплавленном металле. Кроме того, металлы должны понижать поверхностную энергию на границе раздела фаз графит—металл и алмаз—металл. Как известно [12, 19], наименьшие значения поверхностной энергии на границе с алмазом и графитом характерны для никеля, железа, марганца, широко применяемых при синтезе.

В [14, 16], основываясь на механизме образования алмазных зародышей из коллоидного раствора углерода в расплавах металлов, получены выражения для расчета размера  $r_{кр}$  критического зародыша алмаза и работы  $A$  его образования:

$$r_{кр} = \frac{2\sigma_{\alpha}M}{\rho\Delta\mu}; \quad (1)$$

$$A = \frac{16\pi\sigma_{\alpha}^3V_{\alpha}^2}{3(\Delta\mu)^2}. \quad (2)$$

где  $\sigma_{\alpha}$  — поверхностная энергия границы раздела алмаз—металл;  $M$  — молекулярная масса образующегося зародыша;  $\rho$  — его плотность;  $V_{\beta}$  и  $V_{\alpha}$  — атомные объемы графита и алмаза;  $\Delta\mu$  — разность химических потенциалов алмаза и графита. Она может быть представлена в виде следующего выражения:

$$\Delta\mu = \int_{p_e}^p (V_{\alpha} - V_{\beta}) dp. \quad (3)$$

Здесь  $p$  — давление, приложенное к системе;  $p_e$  — равновесное давление при данной температуре.

В настоящей работе сделана попытка количественно оценить влияние поверхностных свойств расплавов металла по отношению к углероду на такие кинетические параметры процесса, как работа образования и величина критического размера зародыша алмаза.

Объектом исследования был выбран сплав Ni—Mn состава 50—50 % (ат.), широко применяемый в процессе выращивания алмазов. В качестве добавки использовали Cu — инактивный по отношению к углероду металл, не смачивающий графит, и Cr — обладающий высокой химической активностью к углероду и хорошо смачивающий графит и алмаз. Исходными компонентами для приготовления сплавов были порошки никеля марки ПНЭ-2, марганца — МР-1, меди — ПМС-2 и хрома — ПХ 99. Порошки перемешивали в требуемых соотношениях. Шихта для получения алмазов представляла собой смесь металлических порошков заданного состава и графита зернистости 1000/400. Соотношение металл—графит было подобрано таким образом, что для указанного размера графитовых зерен обеспечивалась максимальная контактная площадь с металлом. При исследовании характера взаимодействия на границе Me—C был использован пирографит. Металлические навески готовили

смешением порошков в требуемых соотношениях с дальнейшим прессованием для придания им определенной формы.

Эксперименты по определению плотности  $\rho$  и поверхностного натяжения расплавов  $\sigma_{ж-г}$  выполнены методом большой капли в чашках из окиси алюминия в гелиевой среде при  $p = 10^5$  Па. Исследовали  $\sigma$  сплава Ni—Mn эквивалентного состава 50 % (ат.) Mn, легированного 5, 10 и 15 % (ат.) Cr и Cu при  $T = 1220$  °С. Эксперименты по определению контактного угла  $\theta$  проводили методом лежащей капли при совместном нагреве металлической навески и подложки пирографита до достижения равновесия, т. е. когда угол  $\theta$  во времени переставал меняться. Поверхностное натяжение расплава Ni—Mn эквивалентного состава было равным 1246 мДж/м<sup>2</sup> при плотности  $\rho = 6,78$  г/см<sup>3</sup>.

Известно [1—3, 5, 8], что углы смачивания алмаза и графита расплавами металлов Fe, Ni, Co, Mn, Cr или их сплавов незначительно отличаются. В зависимости от кристаллографического направления контактные углы смачивания металлическими расплавами графита (грань призмы ( $hkl$ ) и грань базиса (002)) и алмаза (грань (111) и грань (100)) также различны [8, 20, 21]. В некоторых случаях величина угла смачивания пирографита находится между величинами углов смачивания различных граней (кубических или октаэдрических) алмаза. Кроме этого, известно, что углы смачивания графита и алмаза под воздействием высоких давлений в области термодинамической стабильности алмаза изменяются незначительно (несколько уменьшаются) по сравнению с вакуумом [22, 23], соответственно, не существенно изменится значение  $\sigma_{гр-ме}$  и  $\sigma_{а-ме}$ . Авторами данной работы сделано допущение: определенные в вакууме углы смачивания  $\theta$  пирографита расплавами Ni—Mn—Cu и Ni—Mn—Cr были использованы в выражении Юнга для расчета натяжения на границе раздела пирографит—металл а также предполагаемого натяжения на границе раздела алмаз—металл:

$$\sigma_{т-ж} = \sigma_{т-г} - \sigma_{ж-г} \cos \theta, \quad (4)$$

где  $\sigma_{т-г}$  — поверхностная энергия пирографита  $\sim 2580$  мДж/м<sup>2</sup> или алмаза  $\sim 3760$  мДж/м<sup>2</sup> [4, 12],  $\sigma_{ж-г}$  — установленное поверхностное натяжение расплавов различного состава.

Полученные данные представлены на рис. 1. Установлено, что добавление к сплаву Ni—Mn меди марки ПМС-2 приводит к некоторому снижению  $\sigma_{ж-г}$ , увеличению угла смачивания  $\theta$  пирографита этими расплавами и, соответственно, значений  $\sigma_{гр-ж}$  и  $\sigma_{а-ж}$ . Присутствие Cr способствует резкому снижению величин  $\theta$  и  $\sigma_{ж-г}$  по мере возрастания концентрации последнего в расплаве (см. рис. 1, 1—4).

Полученные значения  $\sigma_{ж-г}$  на границе алмаз—металл-растворитель (см. рис. 1, 4) были приняты для высоких давлений (второе допущение) и использованы для расчета значений работы образования алмазного зародыша и радиуса критического зародыша.

Для расчета использовали выражения (1) и (2). Присутствующий в этих выражениях член  $\Delta\mu$  — пересыщение — меняется в зависимости от удаления от линии равновесия графит—алмаз. Его значения зависят от  $p$ ,  $T$  условий процесса кристаллизации, в частности, от  $\Delta p$ : при  $\Delta p = 10^8$  Па  $\Delta\mu = 10^2$  Дж/моль. Добавление к сплаву Ni—Mn меди, хрома и углерода, вероятнее всего, меняет температуру плавления сплавов Ni—Mn—Cu—C и Ni—Mn—Cr—C по мере увеличения концентрации Cu, Cr, а также углерода. Для проведения процесса кристаллизации в максимально равных условиях ( $\Delta p$ ) в

зависимости от используемого растворителя авторами были определены минимальные параметры алмазообразования. Здесь уместно отметить, что в условиях проведения эксперимента по алмазообразованию существенной разницы в температурах плавления (начало алмазообразования) используемых металлов-растворителей различного состава зафиксировать не удалось. Вероятно, различия в  $T_{пл}$  находятся в пределах ошибки методики определения температур ( $\pm 10\text{--}20\text{ }^\circ\text{C}$ ) в камере высокого давления с помощью термопар. Опыты проводили при равном удалении от линии равновесия ( $\sim 10^8\text{ Па}$ ), поэтому предполагали, что  $\Delta\mu$  составляло вышеуказанную величину.

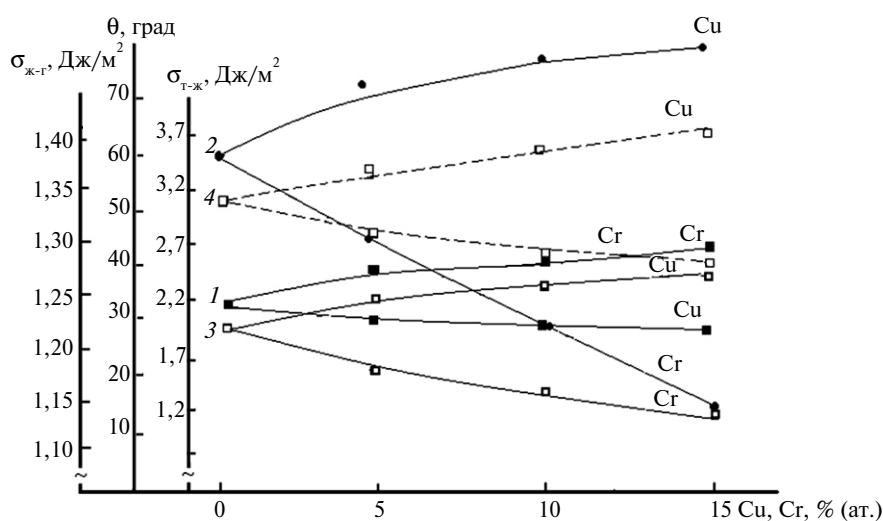


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения сплавов на границе раздела фаз жидкость—газ (1), угла смачивания пирографита расплавами Ni—Mn—Cu и Ni—Mn—Cr (2), поверхностного натяжения на границе раздела фаз графит—металл (3) и алмаз—металл (4) от содержания Cu и Cr в сплаве Ni—Mn.

Полученные расчетные данные показали, что введение хрома в расплав Ni—Mn способствует уменьшению предполагаемого радиуса  $r_{кр}$  критического зародыша от значения  $216 \cdot 10^{-9}$  до  $173 \cdot 10^{-9}$  м при наличии Cr до 15 % (ат.). Существенно снижается и величина работы его образования. Присутствие меди при тех же условиях оказывает четко выраженное противоположное действие. Происходит увеличение значения  $r_{кр}$  и, соответственно, работы его образования (рис. 2, 1, 2).

Для подтверждения гипотезы о направленности влияния расчетных значений  $r_{кр}$  и  $A$  на реальный процесс алмазообразования исследуемые семь составов сплавов Ni—Mn—Cu и Ni—Mn—Cr (таблица) были использованы в качестве металлов-растворителей для получения алмазов. Условия процесса кристаллизации:  $p = 4,1\text{ ГПа}$  и  $T = 1220\text{ }^\circ\text{C}$  ( $\Delta p = 10^8\text{ Па}$ ), время процесса составляло 250 с, шихта — смесь порошков графита и металла-растворителя различного состава. Процесс проводили в твердосплавных камерах высокого давления с рабочим объемом контейнера  $V = 4 \cdot 10^{-6}\text{ м}^3$ . Определяли степень превращения графита в алмаз, фракционный состав полученных алмазов и на основании экспериментальных данных рассчитывали число образованных центров кристаллизации по методике, описанной в [24].

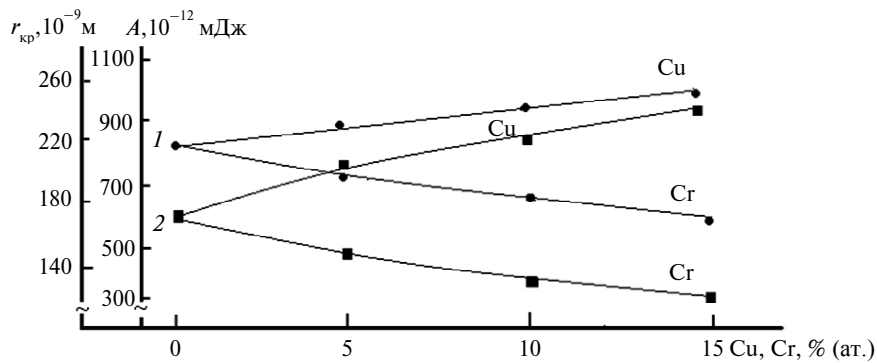


Рис. 2. Зависимость размера критического зародыша (1) и работы его образования (2) от состава сплава-растворителя.

Полученные данные показали четкую корреляцию между кинетикой процесса алмазообразования и такими физико-химическими параметрами, как поверхностное натяжение на границе раздела фаз алмаз—металлический расплав  $\sigma_{т-ж}$ , размер критического зародыша алмазной фазы и работа его образования. Так, присутствие в кристаллизационной среде хрома способствует увеличению числа центров кристаллизации. Это, в свою очередь, приводит к увеличению общего выхода  $\alpha$  алмазов (рис. 3, 2). Присутствие меди приводит к некоторому подавлению процесса нуклеации, что выражается в снижении числа центров кристаллизации (ЧЦК) и общего выхода алмазов в целом (см. рис. 3, 1, 2). Значительно меняется и фракционный состав получаемых алмазов (см. таблицу). Все это указывает на прямую корреляцию между значениями  $r_{кр}$ ,  $A$  и ЧЦК. С увеличением критических размеров предполагаемых зародышей и работы их образования ЧЦК уменьшается, а с уменьшением  $r_{кр}$  и  $A$  — увеличивается (см. рис. 3, 1).

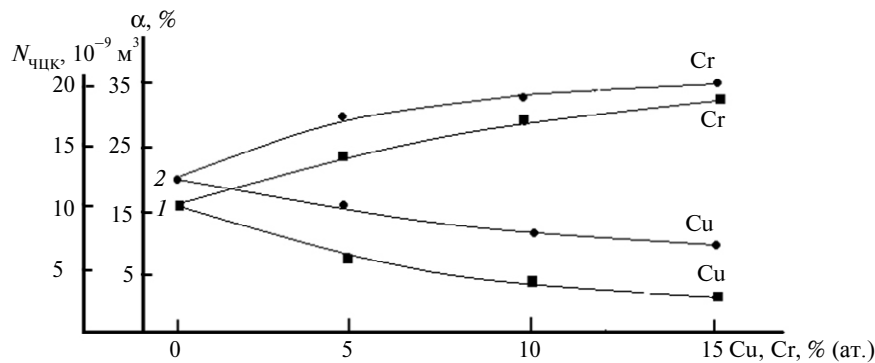


Рис. 3. Зависимость числа центров кристаллизации (1) и степени превращения графит  $\rightarrow$  алмаз (2) от состава сплава-растворителя.

Эти данные, по мнению авторов, находятся в соответствии с общими представлениями о механизме кристаллизации алмазов [1—8, 12] и свидетельствуют о важной роли межфазной поверхностной энергии границы раздела  $\sigma_{а-ме}$  в процессах зародышеобразования и роста кристаллов алмаза. Контактное взаимодействие расплавов металлов-растворителей с углеродом наряду с таким фактором, как исходная структура углеродного материала [25—

34], при прочих равных условиях ( $p$ ,  $T$ ) определяет кинетику нуклеации и роста кристаллов алмаза.

### Фракционный состав получаемых алмазных кристаллов

Сплав- растворитель	Фракция, % (по массе)						
	< 100	125/100	160/125	200/160	250/200	315/250	> 315
Ni—Mn	2	4	11	25	35	21	2
Ni—Mn + 5 Cu*	1	3	9	23	40	19	5
Ni—Mn + 10 Cu	1	2	7	19	37	26	8
Ni—Mn + 15 Cu	<1	2	6	11	38	29	13
Ni—Mn + 5 Cr	2	4	12	35	29	15	3
Ni—Mn + 10 Cr	2	5	18	41	25	8	1
Ni—Mn + 15 Cr	2	5	20	45	21	7	—

\* Здесь и далее в графе — добавка в % (ат.).

Представленные результаты находятся в хорошем согласии с имеющимися представлениями о механизме воздействия поверхностных свойств расплавов металлов на границе с графитом и алмазом на процесс кристаллизации последнего в системах Me—C [2—4, 6, 8].

*Наведено результати вивчення контактної взаємодії розплаву Ni—Mn з пірографітом в залежності від вмісту в ньому домішок Cu і Cr. Визначено такі фізико-хімічні параметри, як величина поверхневого натягу рідких розплавів Ni—Mn—Cu і Ni—Mn—Cr та кут змочування ними графіту. Розраховано поверхневу енергію на границі розподілу фаз метал—графіт і передбачувану міжфазну енергію на границі розподілу фаз алмаз—металічний розплав. Встановлено вплив цих величин в умовах високих  $p$ ,  $T$  параметрів на процес алмазоутворення в системах Ni—Mn—Cu—C і Ni—Mn—Cr—C.*

**Ключові слова:** металічний розплав, рідкий розплав, алмаз, графіт, алмазоутворення, поверхневі властивості, поверхневий натяг, міжфазна енергія.

*The results of studying the contact interaction of the Ni-Mn melt with pyrographite depending on the Cu and Cr contents of the melt have been discussed. Physicochemical parameters like the surface tension of the Ni-Mn-Cu and Ni-Mn-Cr liquid melts and wetting angles on graphite for these melts have been determined. A surface energy at the metal-graphite and the supposed interfacial energy at the diamond-metal melt phase boundaries have been calculated. The effect of these values on the diamond formation process in the Ni-Mn-Cu-C and Ni-Mn-Cr-C systems under high  $p$ ,  $T$  parameters has been found.*

**Key words:** metal melt, liquid melt, diamond, graphite, diamond formation, surface properties, surface tension, interfacial energy.

1. Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Логинова О. Б., Шульженко А. А. Контактные свойства марганецсодержащих бинарных расплавов и их влияние на степень превращения графита в алмаз // Сверхтв. материалы. — 1979. — № 1. — С. 9—13.
2. Найдич Ю. В., Логинова О. Б., Перевертайло В. М., Шульженко А. А. Межфазные и капиллярные явления в процессе синтеза алмазов при высоких давлениях в присутствии металлических расплавов // Адгезия расплавов и пайка материалов. — 1981. — Вып. 7. — С. 12—20.
3. Перевертайло В. М., Логинова О. Б., Шульженко А. А. и др. Влияние капиллярных свойств и карбидообразующей способности металлических расплавов на степень перекристаллизации графита в алмаз // Сверхтв. материалы. — 1987. — № 3. — С. 16—19.
4. Андреев А. В. К вопросу о роли межфазной границы металл—графит (алмаз) в механизме синтеза алмазов // Там же. — 1988. — № 5. — С. 5—9.

5. Гетьман А. Ф., Андреев А. В., Витюк В. И. Синтез алмазов из различных углеродных материалов в присутствии металлических расплавов // Там же. — 1988. — № 6. — С. 6—8.
6. Перевертайло В. М., Логинова О. Б. Классификация добавок в ростовые среды по их действию на процесс кристаллизации алмаза // Там же. — 2002. — № 5. — С. 28—57.
7. Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Логинова О. Б. Влияние степени смачиваемости граней алмаза металлическими расплавами на форму его роста // Там же. — 1989. — № 6. — С. 3—6.
8. Перевертайло В. М., Островская Л. Ю., Логинова О. Б., Туркевич В. З. Анизотропия смачиваемости и форма кристаллов графита и алмаза, кристаллизующихся в системе Ni—Cr—Sn—C // Там же. — 1998. — № 2. — С. 22—29.
9. Ивахненко С. А. Диаграммный аспект выращивания монокристаллов алмаза // Там же. — 1997. — № 1. — С. 17—22.
10. Архипов Ф. Г., Ворфоломеева Т. Д., Попов С. В. К вопросу о возникновении зародышей и механизме действия металлов-катализаторов в процессе синтеза искусственного алмаза // ДАН СССР. — 1971. — **199**, № 1. — С. 55—57.
11. Отюков П. П., Ножкина А. В. Механизм образования алмаза из нестабильной карбидной фазы // Алмазы и сверхтвердые материалы. — 1970. — Вып. 5. — С. 1—7.
12. Munson R. A. Surface energies of liquid metal interfaces with carbon // Carbon. — 1967. — **5**. — P. 471—474.
13. Федосеев Д. В., Дерягин Б. В. О нуклеации алмаза // ДАН СССР. — 1978. — **238**, № 1. — С. 91—92.
14. Федосеев Д. В., Дерягин Б. В., Варшавская И. Г., Семенова-Тян-Шанская А. С. Кристаллизация алмаза. — М.: Наука, 1984. — 135 с.
15. Федосеев Д. В., Дерягин Б. В. Коллоидные аспекты в теории нуклеации алмаза // Коллоидный журнал. — 1979. — **XLI**, № 4. — С. 750—755.
16. Федосеев Д. В. Коллоидная теория нуклеации и роста алмаза при высоких давлениях // ДАН СССР. — 1986. — **286**, № 1. — С. 113—116.
17. Федосеев Д. В., Семенова-Тян-Шанская А. С. Нуклеация алмаза при коагуляции докритических зародышей // Сверхтв. материалы. — 1984. — № 3. — С. 3—7.
18. Жоголев Д. А., Федотов Ю. В. Исследование механизмов синтеза алмаза на основе квантовомеханических расчетов взаимодействия фрагмента графитового слоя с атомами металла // Там же. — 1979. — № 1. — С. 3—8.
19. Найдич Ю. В., Колесниченко Г. А. Взаимодействие металлических расплавов с поверхностью алмаза и графита. — Киев: Наук. думка, 1967. — 87 с.
20. Костиков В. И., Маурах М. А., Ножкина А. В. Смачивание алмаза и графита жидкими сплавами железо—титан // Порошк. металлургия. — 1971. — № 1. — С. 79—82.
21. Найдич Ю. В., Перевертайло В. М., Логинова О. Б., Полянская Н. Д. Смачиваемость разных граней алмаза металлами, химически инертными к углероду // Сверхтв. материалы. — 1985. — № 1. — С. 3—6.
22. Андреев А. В., Алешин В. Г., Шульженко А. А., Найдич Ю. В. Контактное взаимодействие сплава Ni—Mn с графитовой подложкой в условиях высоких давлений // Там же. — 1985. — № 34. — С. 17—18.
23. Найдич Ю. В., Шульженко А. А., Логинова О. Б. и др. Методика определения смачиваемости твердых тел металлическими расплавами в условиях сверхвысоких давлений // Заводская лаборатория. — 1986. — **52**, № 7. — С. 33—35.
24. Marvin D. Horton, Gary H. Peterson. Nucleation and growth of diamond // High Temp.-High Pres. — 1978. — **10**. — P. 339—345.
25. Wentorf R. H. (Jr.) The behaviour of some carbonaceous materials at very high pressures and high temperatures // J. Phys. Chem. — 1965. — **69**, N 9. — P. 3063—3069.
26. Касаточкин В. И., Штеренберг Л. Е., Слесарев В. Н. и др. Зависимость синтеза алмаза от природы исходного углерода // ДАН СССР. — 1970. — **149**, № 4. — С. 801—804.
27. Калашиников Я. А., Шалимов М. Д., Никольская И. В. Синтез алмазов из стеклоглерода // Там же. — 1974. — **219**, № 2. — С. 405—407.
28. Шалимов М. Д., Калашиников Я. А., Никольская И. В. и др. Синтез алмаза из графитизирующегося углеродного сырья, прошедшего термообработку // Алмазы и сверхтвердые материалы. — 1977. — Вып. 2. — С. 1—3.
29. Tsuzuki A., Hirano S., Naka S. Influencing factors for diamond formation from several starting carbons // J. Mater. Sci. — 1985. — **20**, N 4. — P. 2260—2262.

30. *Лоладзе Н. Т., Поляков В. П., Федосеев Д. Ф.* Зависимость процесса алмазообразования от размера кристаллитов исходного материала // Коллоидный журнал. — 1987. — **XLIX**, вып. 2. — С. 352—353.
31. *Choi J. Y., K.Y. Eui, S.J. Kang.* Effect of carbon crystallinity on the nucleation and growth of diamond under high pressure and high temperature // *Diamond Relat. Mater.* — 1998. — N 7. — P. 1196—2000.
32. *Skury A. L. D., Bobrovnichii G. S., Monteiro S. N.* Influence of the graphitization process on the synthesis of diamonds from a C—Ni—Mn system // *Сверхтв. материалы* — 2001. — № 5. — С. 3—8.
33. *Skury A. L. D., Bobrovnichii G. S., Monteiro S. N.* Effect of the graphite perfection on the HP-HT diamond synthesis in a Ni—Mn—C system // *Diamond Relat. Mater.* — 2004. — N 13. — P. 1725—1730.
34. *Лоладзе Н. Т.* Зависимость процесса синтеза алмаза от структуры исходного углерода // III межд. науч.-техн. конф. “Проблемы сварки, металлургии и родственных технологий”, г. Тбилиси, Грузия, 15—18 дек. 1998 г. — Тбилиси, 1998. — С. 160—169.

Грузинский технический ун-т  
Научный центр “Алмазы  
и композиционные материалы”

Поступила 19.01.09