

УДК 666.3/7:621.931

**В. И. Бугаков**, докт. техн. наук; **А. А. Поздняков**; **В. В. Давыдов**, кандидаты техн. наук

*Институт физики высоких давлений им. Л.Ф. Верещагина РАН, г.Троицк, Россия*

## **ВЛИЯНИЕ БОРА НА ПРОЦЕСС СИНТЕЗА И СВОЙСТВА АЛМАЗА**

*Experimental data on the dependence of diamond yield, fraction composition and compression strength diamond powder on the concentration boron in the starting mixture has been obtained. It has been shown that there is the possibility of using  $Ni_2B$  stoichiometric composition as source boron.*

Процесс кристаллизации алмаза в системе металл – графит достаточно хорошо изучен. Известно, что основными параметрами, влияющими на рост кристалла алмаза, являются давление и температура. Кроме того, на кинетику кристаллизации, средний размер кристаллов, габитус и их физико-механические свойства влияют различные добавки в шихту, но механизм данного влияния пока полностью не изучен [1]. Одной из таких легирующих добавок является бор, который может входить в решетку алмаза в ограниченном количестве. При этом концентрация бора в алмазе зависит от его концентрации в исходной шихте в определенном интервале [2]. Авторами работ [3, 4] установлено изменение степени и скорости превращения графита в алмаз, фракционного состава полученных порошков, а также прочности алмаза от количества бора в исходной шихте. В работе [5] рассмотрено влияние примеси бора (в интервале концентраций 0,05 – 4 %) на габитус кристаллов синтетического алмаза. Алмазы, выращенные в присутствии бора, имеют кубические и кубооктаэдрические формы. Такие кристаллы часто обладают идеальной формой, и искажения ее наблюдаются только при концентрациях, превышающих 2 %. При концентрации бора не более 1 % искажения минимальны.

Анализ приведенных выше работ показал, что небольшие до 1 % добавки бора в металл (сплав) – растворитель приводят к увеличению выхода кристаллов алмаза, обладающих минимальными искажениями формы. Введение такого небольшого количества легирующей добавки равномерно распределенной по всему объему металла (сплава) – растворителя связано с определенными трудностями. Поэтому применяется перемешивание компонентов шихты с легирующими добавками в среде поверхностно-активных жидкостей. При приготовлении шихты с добавками легирующих компонентов традиционным способом (перемешиванием в специальном смесителе) недостаточно полно разбиваются комочки легирующей примеси (аморфного бора), которые образуются вследствие высокой склонности мелких частиц к коагуляции [5]. Кроме того, при использовании аморфного бора в качестве легирующей добавки следует строго контролировать его чистоту, так как он может содержать до 10% примесей.

В связи с вышеизложенным, авторами данной работы проведены исследования процесса кристаллизации алмаза в системе графит–никель–марганец с использованием боридов металлов–растворителей в качестве источника бора.

В марганце при температуре 1000 °С растворяется до 20 % аморфного бора и образуются четыре боридные фазы –  $Mn_4B$ ,  $Mn_2B$ ,  $MnB$ ,  $Mn_3B_4$ . Но бориды марганца легко разлагаются не только кислотами, но даже холодной и особенно горячей водой [6].

С никелем бор образует следующие бориды  $Ni_3B$ ,  $Ni_2B$ ,  $NiB$  и  $Ni_2B_3$ . На рис. 1, по данным П. Т. Коломыцева, показан современный вид участка диаграммы от Ni до  $Ni_2B$  [6].

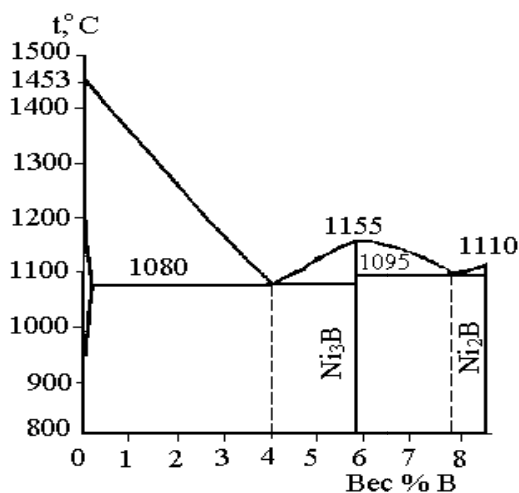


Рис. 1. Участок диаграммы от Ni до Ni<sub>2</sub>B

сплав, легированный бором, полученный вакуумной плавкой. Исходные компоненты сплава растворителя Ni, Mn и Ni<sub>2</sub>B подбирались с учетом соотношения Ni/Mn 40/60 % и содержанием бора 0,15 (1,8 % Ni<sub>2</sub>B), 0,3 (3,6 % Ni<sub>2</sub>B), 0,5 % (6 % Ni<sub>2</sub>B). Источник углерода графит марки МГ-ОСЧ.

Анализ полученных алмазных порошков включал в себя исследование выхода алмаза, фракционного состава порошков, определение их прочности, а также исследование морфологии кристаллов.

На рис. 2 представлена зависимость выхода алмаза от содержания бора в исходной шихте.



Рис. 2. Зависимость выхода алмаза от содержания бора в исходной шихте.

Обычно выход алмазов рассчитывается как отношение массы графита к массе полученных алмазов, в данном случае проценты выхода алмазов рассчитывались по отношению к выходу алмазов в аналогичных образцах без добавок.

Из рисунка видно, что добавление небольших количеств бора до 0,5 % по бору (или 6 % по Ni<sub>2</sub>B) приводит к увеличению выхода алмаза.

Фракционный состав партий с содержанием бора в шихте: 0,15 % (1,8 % Ni<sub>2</sub>B); 0,3 % (3,6 % Ni<sub>2</sub>B); 0,5 % (6 % Ni<sub>2</sub>B) и нелегированной представлен на рис. 3.

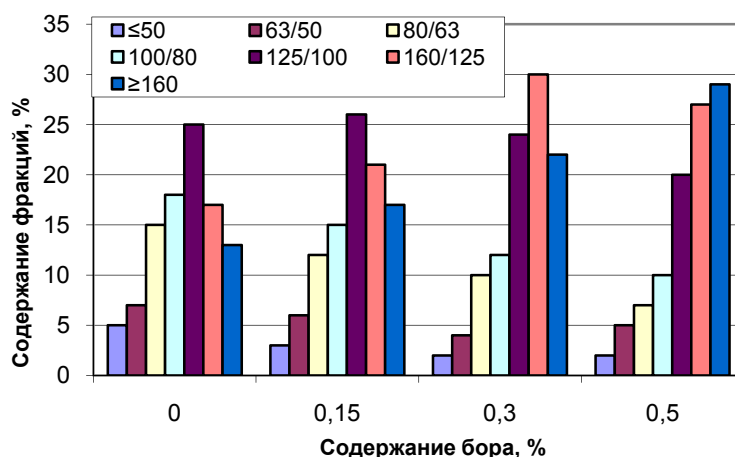


Рис. 3. Влияние содержания бора в шихте на фракционный состав порошков.

Исследования показали, что при увеличении концентрации бора в исходной шихте происходит смещение состава в сторону более крупных фракций. Если в контрольной нелегированной партии основной состав приходился на фракции 125/100 (25 %), 100/80 (18 %) и 160/125 (17 %), то уже при добавлении 0,15 % бора на фракции 125/100 (26 %), 160/125 (21 %) и  $\geq 160$  (17 %), а при 0,5 % максимум сместился на фракции  $\geq 160$  (29 %), 160/125 (27 %) и 125/100 (20 %).

Процесс спонтанного алмазобразования при высоких давлениях может быть представлен двумя стадиями: зародышеобразованием и ростом. Количество центров кристаллизации зависит от состава растворителя, т.е. от соотношения карбидообразующих, графитизирующих и инертных к углероду компонентов и т. д. Бор относится к веществам, уменьшающим количество центров кристаллизации и увеличивающим скорость их роста. Так как бор – карбидообразующий элемент, то в его присутствии на стадии зародышеобразования идет конкурирующий процесс карбидообразования, на который расходуется какая-то часть графита, т. е. уменьшается степень пересыщения расплава углеродом. Соответственно количество алмазных зародышей уменьшается. Исследования морфологии алмазных порошков проводили на оптических микроскопах МБС-10 и Jenavert, а также на электронном сканирующем микроскопе Stereoscan 150

В присутствии бора алмазы имеют преимущественно кубоктаэдрический габитус во всем исследованном интервале. На рис. 4 представлены фотографии кристаллов, а на рис. 5 – общий вид шлифпорошка.

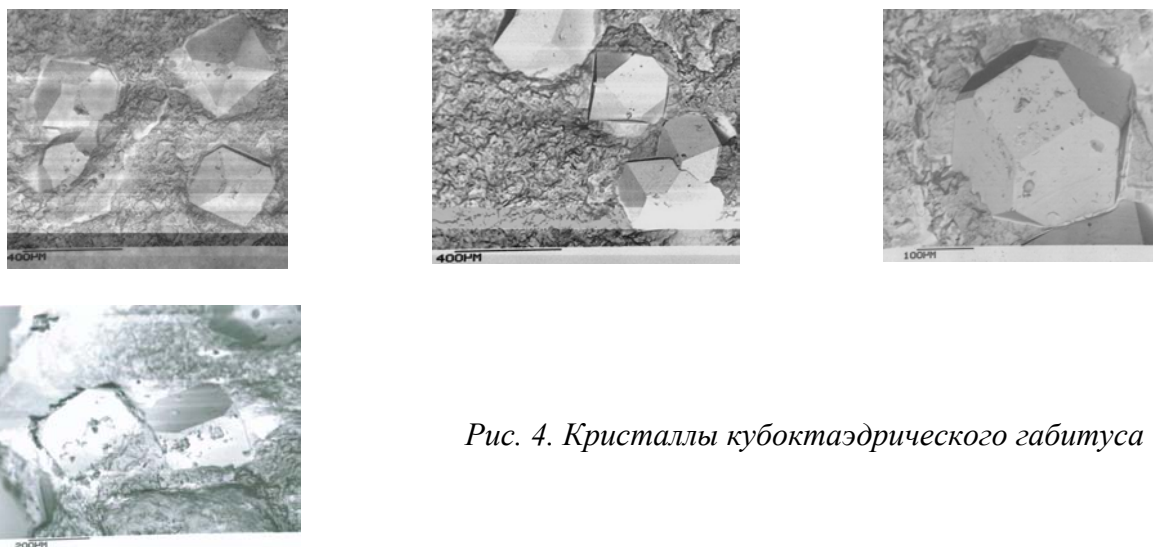


Рис. 4. Кристаллы кубоктаэдрического габитуса

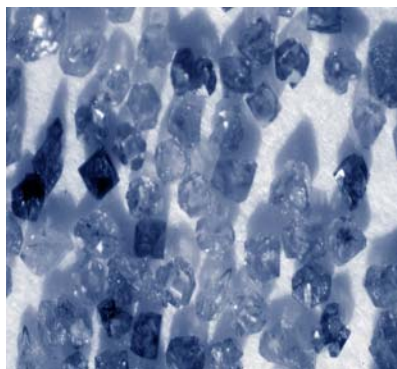


Рис. 5. Общий вид алмазного шлифпорошка

Цвет кристаллов с увеличением концентрации бора изменяется от полупрозрачного с фиолетовым оттенком до непрозрачного черного, и при превышении концентрации бора 0,3 % уже невозможно определить влияние бора на внутреннюю морфологию.

Испытания на прочность проводили для разных фракций порошка с различным количеством примеси бора на установке ДА-2МБЭМ методом определения статической нагрузки, разрушающей алмазные зерна, помещаемые между двумя параллельными пластинами. Результаты исследования представлены на рис. 6.

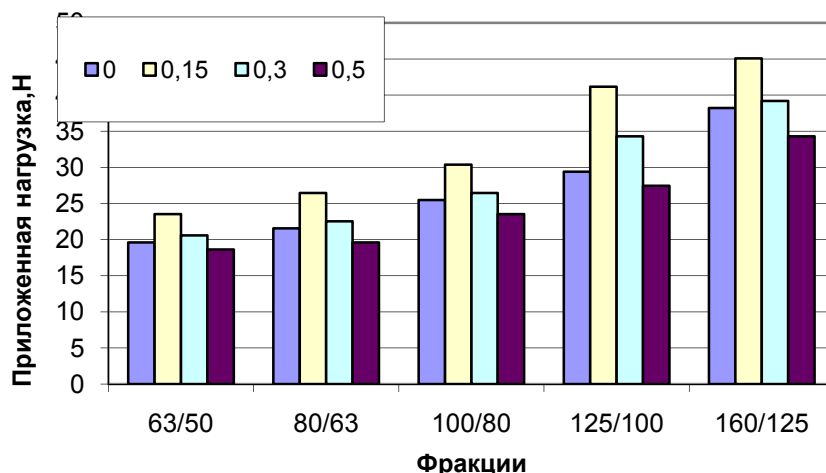


Рис. 6. Влияние концентрации бора в исходной шихте на прочность полученных фракций алмазных порошков

Анализ гистограммы показывает, что введение бора в количестве 0,15 % увеличивает прочность зерен алмазных порошков. Дальнейшее добавление бора приводит к ее снижению, а при 0,5 % прочность становится даже ниже, чем у нелегированных кристаллов. Бор увеличивает скорость роста кристаллов, что приводит к захвату металла-растворителя, и сам бор начинает входить в алмаз не только замещая атомы углерода в решетке, но и как включение. Поскольку прочностные характеристики зависят, в основном, от степени совершенства кристаллов, причиной снижения их прочности являются дефекты роста, отчетливо проявляющиеся в кристаллах, полученных в системе с исходной концентрацией бора 0,5 %.

### Выводы

1. Исследован процесс получения алмазных порошков легированных бором в системе графит–никель–марганец с использованием в качестве источника бора – полуборид никеля.

2. Установлено, что введение в исходную шихту полуборида никеля в количестве до 0,5% (по бору) приводит к увеличению выхода алмазов и смещению фракционного состава в сторону больших размеров зерна.

3. При концентрациях бора до 0,15 % в исходной шихте при данных параметрах синтеза прочность алмазных шлифпорошков возрастает. При дальнейшем увеличении концентрации бора прочность падает до состояния нелегированных порошков и ниже.

### **Литература**

1. Костиков В. И., Шипков Н. Н., Калашников Я. А. и др. Гравитация и алмазообразование. – М.: Металлургия, 1991. – 224 с.
2. Безруков Г. Н., Кирова Н. Ф. Влияние примесей на механическую прочность синтетических алмазов // Алмазы.– 1973.– Вып. 5.– С. 1–3.
3. Кирова Н. Ф., Колчеганов Н. А., Рывкин Ю. М. Влияние примеси бора на термическую стойкость монокристаллов синтетических алмазов // Синтетические алмазы.– 1974.– Вып. 2. – С. 17–21.
4. Шипило В. Б., Дутов А. Г., Шипило Н. В., Комар В. А., Азарко И. И. Влияние бора на кристаллизацию алмаза в марганцево-никелевой системе // Сверхтв. материалы. – 2005. – № 2. – С.12–16.
5. Синтез минералов: В 3 т. Т. 3 / Под ред. Б. А. Дороговина. – Александров: ВНИИСИМС, 2000. – 416 с.
6. Самсонов Г. В. Бориды. – М.: Атомиздат, 1975. – 375 с.

*Поступила 13.07.07.*