

УДК 666.233

Н. Т. Лоладзе, канд. техн. наук, М. П. Церодзе, канд. хим. наук

Грузинский технический университет, г. Тбилиси

НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МАССОВОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА В СИСТЕМЕ Me – C

The influence of such factors as the value and geometry of the metal graphite contact surface, the density and concentration of formed crystallization centers on the final result of diamond synthesis is studied. The relation between the value of the Me – C contact surface and the number of crystallization centers is evaluated quantitatively on the basis of experimental data; also, the properties of synthesized diamonds are studied for various schemes of arrangement of reagents in the high pressure chamber. Detailed consideration is given to the physical meaning of such values as the specific concentration of crystallization centers N/V and the specific density of crystallization centers N/S . It is shown that the specific concentration of nuclei depends on the Me-C contact surface value, while their density is determined by the physical and chemical properties of metal and graphite reagents. It is established that by varying the geometry and value of the Me-C contact surface and also by choosing appropriately a scheme of reagents arrangement it is possible to improve essentially the technological parameters of synthesis processes in one and the same P-T conditions.

Кинетика кристаллизации алмаза при каталитическом синтезе в условиях высоких значений p и T зависит от многих факторов, основными из которых являются пересыщение системы, структура исходного углерода, состав металла-катализатора, площадь контактной поверхности Me – C, схема снаряжения. При известных закономерностях влияния этих факторов на процесс алмазообразования возможен синтез алмазов определенных марок и зернистости. Широко применяемые в практике синтеза гомогенная и послойная схемы расположения реагентов – Me и C_{zp} – имеют как преимущества, так и недостатки.

Качественная оценка факторов, влияющих на кинетику кристаллизации алмазов при различных схемах расположения графита и металла, приведена в [1– 4]. Одним из важнейших параметров, определяющих процесс кристаллизации, является площадь поверхности раздела между графитом и металлом-катализатором.

Формулы для определения соответственно массовой и линейной скорости роста алмазной фазы имеют вид [3]

$$\frac{dM_{\alpha}}{dt} = \frac{K_{\beta}K_{\alpha}S_{\beta}S_{\alpha}(C_{\beta} - C_{\alpha})}{K_{\beta}S_{\beta} + K_{\alpha}S_{\alpha}} \quad (1)$$

$$\frac{dR}{dt} = \frac{K_{\beta}K_{\alpha}S_{\beta}(C_{\beta} - C_{\alpha})}{\rho(K_{\alpha}4\pi R^2N + K_{\beta}S_{\beta})} \quad (2)$$

где M_{α} – масса образовавшегося алмаза, $M_{\alpha} = \frac{4}{3}\pi R^3\rho N$; K_{α} и K_{β} – константы скорости соответственно роста алмаза и растворения графита; S_{β} и S_{α} – площадь межфазной поверхности соответственно графит–металл и алмаз–металл, $S_{\alpha} = 4\pi R^2N$; C_{β} и C_{α} – равновесная концентрация углерода соответственно над графитом и алмазом; ρ – плотность алмаза; R – радиус кристаллов условно имеющих форму шара; N – количество зародышей алмаза.

На начальной стадии процесса кристаллизации алмаза при $S_{\alpha} \ll S_{\beta}$ массовая скорость роста алмаза $\frac{dM_{\alpha}}{dt} = K_{\alpha}S_{\alpha}(C_{\beta} - C_{\alpha})$, зависит от количества зародышей и не зависит от

величины контактной поверхности металл–графит S_β . Линейная скорость роста и размер кристаллов алмаза

$$\frac{dR}{dt} = K_\alpha (C_\beta - C_\alpha) / \rho. \quad (3)$$

$$R = [K_\alpha (C_\beta - C_\alpha) / \rho] t. \quad (4)$$

Два последних показателя также не зависят от S_β и определяются только константой скорости роста алмаза и пересыщением; к тому же радиус R прямопропорционален продолжительности синтеза.

На более поздней стадии кристаллизации алмаза при $S_\alpha \gg S_\beta$ массовая скорость кристаллизации алмаза не зависит от площади поверхности алмазных кристаллов и их количества, однако она прямо пропорциональна площади контактной поверхности

$$\frac{dM_\alpha}{dt} = K_\beta S_\beta (C_\beta - C_\alpha) \quad (5)$$

При этом линейная скорость роста алмаза

$$\frac{dR}{dt} = K_\beta S_\beta (C_\beta - C_\alpha) / \rho N 4\pi R^2 \quad (6)$$

обратно пропорциональна количеству зародышей и повышается с увеличением отношения S_β / N .

Радиус кристаллов алмаза

$$R = [3 K_\beta S_\beta (C_\beta - C_\alpha) t / 4\pi \rho N]^{1/3} \quad (7)$$

также увеличивается с увеличением отношения S_β / N .

Таким образом, на начальной стадии процесса кристаллизации алмаза решающую роль играет собственно кинетика роста алмаза, тогда как при увеличении площади поверхности алмазных кристаллов она определяется скоростью растворения углеродистого материала и зависит от отношения S_β / N , т. е. от площади контактной поверхности, приходящейся на один зародыш алмаза – величины, обратной плотности зародышей. Плотность зародышей можно изменять различными методами: применением углеродистых материалов различной структуры, изменением значений T и p в процессе синтеза, а также геометрии и площади контактной поверхности S_β .

Формулы (1–7) эмпирические и поэтому не позволяют полностью оценить влияние термодинамических и кинетических факторов на процесс спонтанной кристаллизации алмазов в системе $Me-C$. В научной литературе такие данные ограничены.

Цель настоящей работы – количественно оценить влияние таких факторов, как величина, и природа контактной поверхности «графит–металл», плотность зародышей N / S , на процесс алмазообразования.

Эксперименты при высоком давлении и температуре проводили на камерах высокого давления реакционным объемом около 20 см³. Соответствующий контейнер изготовили из литографского (Алгетского) камня. Синтез осуществляли при $p = 4,3$ ГПа, $T = 1500$ К и продолжительности выдержки 11 мин. В качестве исходного сырья использовали графит марки МГ-осч, металлом-катализатором служил сплав 50% Ni – 50% Mn в виде дисперсного порошка. Применяли как гомогенную схему снаряжения (рис.1, а), так и схему послойного расположения реагентов (рис.1, б, в).

При гомогенной схеме графит использовали в виде смеси порошков зернистостью 1600/1000, 1000/800, 800/630, 630/500 мкм в различных процентных соотношениях. При изменении фракционного состава графитового порошка изменялась площадь контактной поверхности $Me-C$. Гомогенное снаряжение контейнера рабочей смесью $Gr+Me$ проводили так, что по всему объему порошка металла равномерно распределялись частицы графита. Соот-

ношение состава было взято 79% Me -21% C, что обеспечило при высоком давлении наличие между частицами графита прослоек металла толщиной 0,5–1 мм. При такой схеме расположения компонентов не менее 95% площади поверхности каждого графитового зерна соприкасались с металлом и участвовали в создании суммарной площади контактной поверхности Me–C (S_p).

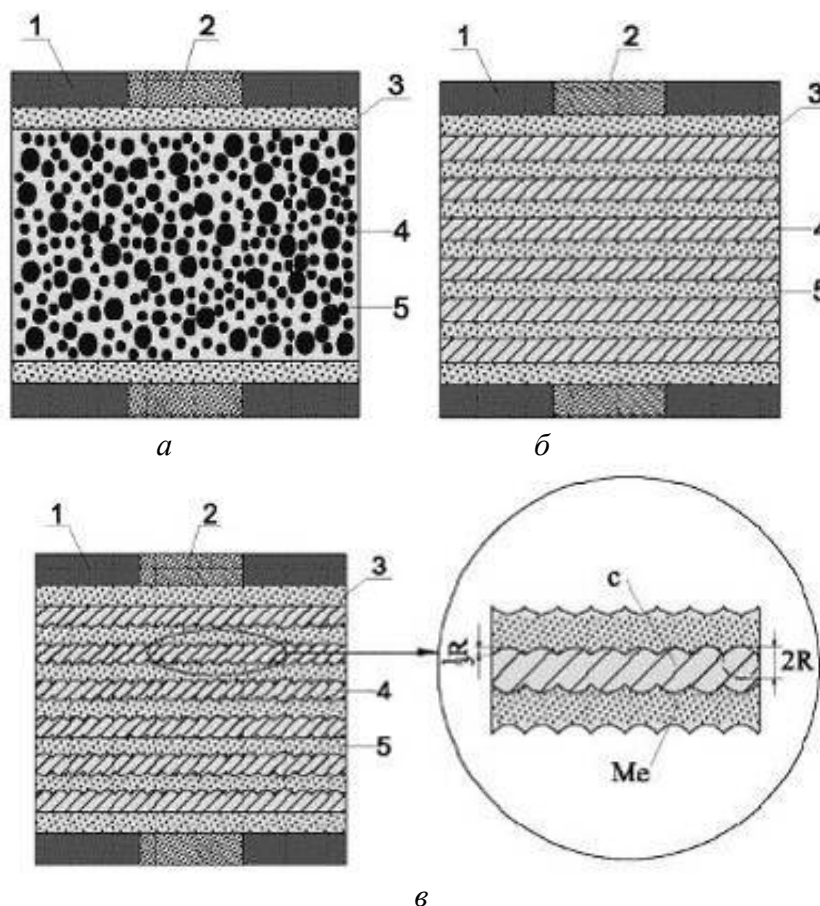


Рис.1. Используемых в опытах схемы снаряжения контейнеров: а – однородная схема снаряжения; б – послойная схема снаряжения (графитовые шайбы с плоской поверхностью); в – послойная схема снаряжения (графитовые слои с развитой шероховатой поверхностью); 1 – тепло- и электроизоляционные крышки из камня; 2 – электроконтакты; 3 – теплоизоляционные прокладки; 4 – графит; 5 – металл-катализатор

При послойной схеме снаряжения графит имел вид круглых дисков диаметром $\varnothing 30$ мм (диаметр рабочей зоны контейнера) и толщиной 2 мм с различной геометрией поверхности. В одних случаях поверхность графита была гладкой, в других – шероховатой. Метод приготовления графитовых изделий большой площади поверхности рассматривать в данной работе не будем.

При однородной схеме снаряжения рабочей зоны контейнера (рис. 1, а) площадь контактной поверхности в системе Me–C была равна сумме площадей поверхностей каждого находящегося в зоне реакции графитового зерна. Было принято, что каждое графитовое зерно со всех сторон соприкасается только с металлическим порошком и графитовые частицы различных заданных фракций имеют определенную геометрическую форму, например, сферическую или кубическую радиуса (или ребра) r . При этом площадь поверхности одного зерна составила $4/3 \pi r^3$ или $6r^2$.

В случае послойной схемы снаряжения площадь контактной поверхности Me–C $S_p = S_0 \cdot (K - 2)$, где S_0 – площадь графитовой шайбы с плоскими торцевыми поверхностями

(рис. 1, б); K – количество графитовых слоев в схеме. При этом $S_0 = \pi R^2$, где R – радиус графитовой шайбы. В исследуемом случае $R = 15$ мм. Как отмечалось, для увеличения площади контактной поверхности Me–C в случае применения послойной схемы расположения реагентов в качестве углеродного слоя применяли специальные графитовые изделия с различной заданной геометрией поверхности (рис. 1, в). Площадь поверхности рассчитывали с помощью моделирования и компьютерной графики: $S_p = S_x(K - 2)$, $S_x = \pi R_x^2$, где $R_x = (R+x)$; x – прирост воображаемого радиуса графитового слоя за счет повышенной шероховатости поверхности.

Количество центров кристаллизации определяли по расчетной методике, описанной в [5]. Экспериментальная кривая зависимости образованных в единице объема (мм^3) центров кристаллизации от площади контактной поверхности системы Me–C, приходящейся на 1 г металла-катализатора показана на рис. 2. В этом случае привязка к единице массы металла, а не графита оправдана в целях исключения влияния толщины графитового слоя, не участвующего в реакции (послойная схема), на площадь удельной поверхности. Кроме того, для послойной схемы снаряжения сделана поправка на общий объем реакционной зоны (рабочий объем контейнера) вычитанием определенного объема графита, не участвующего в реакции (середина графитовой шайбы по высоте).

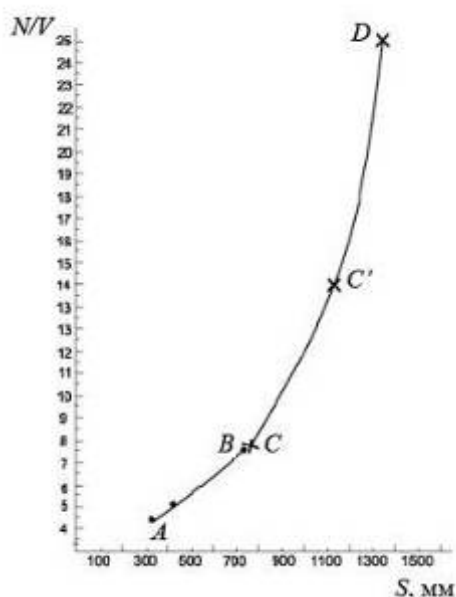


Рис. 2. Зависимость количества образованных центров кристаллизации в единице объема (мм^3) от приходящейся на 1 г металла-катализатора площади контактной поверхности в системе Me–C при схеме снаряжения: AB – послойной; CD – гомогенной

Такой подход правомерен, поскольку во всех используемых схемах масса металла практически одинакова (25–27 г), соответственно одинакова толщина металлических прослоек между рабочими поверхностями графита (диффузионный пробег).

Полученные данные (рис. 2) свидетельствуют, что при прочих равных условиях (p , T , химический состав, соотношение Me:C) увеличение площади контактной поверхности Me–C приводит к увеличению количества центров кристаллизации. Характерная особенность заключается в явном увеличении тангенса угла наклона кривой по мере увеличения площади контактной поверхности. Этот факт однозначно не объясняется. Вероятнее всего в этом случае действует ряд факторов. Одна из причин такова: когда центров кристаллизации мало (нижняя часть кривой), они беспрепятственно быстро растут и уже на начальных стадиях процесса сильно увеличиваются. В этом случае в зонах их «влияния» появление новых центров кристаллизации маловероятно. Поскольку пересыщение над крупными кристаллами выше, чем над зародышами (кривизна поверхности, уравнение Томсона), энергетически более вероятно осаждение диффундирующего потока углерода на грани

уже имеющегося кристалла определенного размера. С увеличением площади контактной поверхности увеличивается количество центров кристаллизации. За такое же (малое) время средний размер образованных кристаллов намного меньше, зона их влияния резко сужается, снимаются отмеченные препятствия для образования новых центров кристаллизации и т. д.

Еще одним фактором нелинейного увеличения концентрации центров кристаллизации при дальнейшем увеличении площади контактной поверхности в системе Me–C является

интенсификация процессов растворения и переноса углерода графита в расплаве Ni–Mn. Как указывалось ранее, регулирование контактной поверхности между реагентами Me–C связано с изменением фракции графитового порошка в исходной шихте (гомогенная набивка). Площадь контактной поверхности увеличивается в результате измельчения графитового порошка, т. е. увеличения кривизны поверхности. На основании формулы Томсона

$$\ln \frac{c_1}{c} = \frac{2\sigma_{\text{T-ж}}}{\rho_{\text{крист.}} RTr_1} \quad (8)$$

где c_1 , c растворимость кристаллов соответственно мелких и крупных; $\sigma_{\text{T-ж}}$ – поверхностное натяжение на границе раздела кристалл/раствор; $\rho_{\text{крист.}}$ – плотность кристаллов; r_1 – радиус мелкого кристалла, можно предположить существенное повышение скорости растворения графитовых частиц по мере уменьшения их радиуса вследствие разницы в предельной растворимости мелких и крупных частиц графита. Изменение в кинетике растворения исходного углерода-графита способствует количественному изменению в процессе алмазообразования. Так, в [6] показано, что при прочих равных условиях близкие по структуре (γ_{002}, L_a, L_c) углеграфитовые материалы, существенно различающиеся скоростью растворения в расплавах Ni–Mn, также значительно отличаются количеством образуемых центров кристаллизации алмаза в условиях синтеза. Зависимость имеет линейный характер: выше скорость растворения – большее количество центров кристаллизации.

Указанный факт объясняется так. При повышении скорости растворения графита в определенное короткое время (начальная стадия процесса) большее количество углеродной массы, способной трансформироваться в алмаз, перейдет в расплав металла-катализатора. Одновременно образуется большое количество близких по размерам конкурентоспособных зародышей алмаза, имеющих фактически идентичные стартовые условия для дальнейшего роста и выживания. При низкой скорости растворения графита переход углерода графита в расплав металла-катализатора и дальнейшее образование центров кристаллизации довольно продолжительные – в кристаллизационной среде будут находиться алмазные кристаллики, существенно различающиеся размерами. В таких условиях выживание и рост малых кристаллов или вновь образованных зародышей связаны с рассмотренными энергетическими трудностями. Приведенные факты и рассуждения объясняют резкое нелинейное увеличение концентрации центров кристаллизации (N/V) по мере увеличения площади контактной поверхности Me–C (зона $C^I D$ на рис. 2).

Смысл введенных терминов «концентрация» (N/V) и «удельная плотность» (N/S) центров кристаллизации различаются. Так, концентрация центров кристаллизации показывает количество центров кристаллизации в единице объема, которая кроме прочих факторов зависит от площади контакта реагентов в той же единице объема. Чем больше контактная площадь, тем больше продуктов реакции (см. рис. 2). Плотность центров кристаллизации N/S указывает на способность конкретных реагентов (графита, металла) при определенных термодинамических параметрах образовывать N -е количество центров кристаллизации на единицу площади контакта, поскольку, как известно, алмазообразование наблюдается именно на разделе фаз графит–металл. В свою очередь, N/S при идентичных p, T -условиях процесса зависит от структуры исходного углерода [7] и природы металла-катализатора [8], т. е. от таких величин как $K_\beta, C_\beta, \sigma_{\text{T-ж}}, r$ (см. (1) и (8)).

Подтверждением высказанных рассуждений служат данные, показанные на рис. 3.

Плотность центров кристаллизации не изменяется с увеличением площади контактной поверхности в единице объема (участок AC^I на рис. 3). Увеличение плотности центров кристаллизации наблюдается при таком измельчении исходного графитового порошка, когда размеры графитовых частиц начинают влиять на кинетику процесса растворения (K_β, C_β) последних (участок $C^I D$ на рис.3).

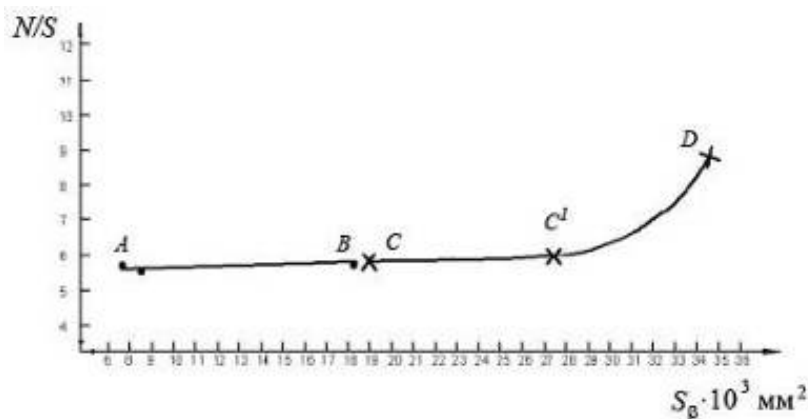


Рис. 3. Зависимость плотности центров кристаллизации N/S от площади контактной поверхности (S_p) в единице объема при схеме снаряжения: • – послойной; × – гомогенной

Изменение концентрации образованных в кристаллизационной среде зародышей существенно влияет на условия их дальнейшего роста. При этом изменяется фракционный состав синтезированных алмазов. Это подтверждает зависимость концентрации центров кристаллизации от среднего размера получаемых алмазных кристаллов (рис. 4).

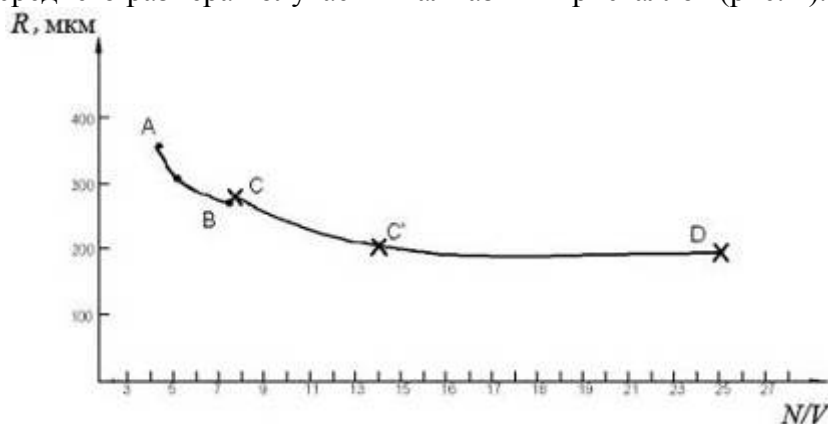


Рис. 4. Зависимость концентрации центров кристаллизации от среднего размера синтезированных алмазных кристаллов при схеме снаряжения: • – послойной; × – гомогенной

Большая концентрация центров кристаллизации свидетельствует о малых размерах кристаллов и наоборот. Зависимость закономерна как для послойной схемы снаряжения (AB на рис. 4), так и для гомогенной набивки (CD на рис. 4). Анализ кривой показывает, что зависимость не имеет линейного характера. При наиболее высоких концентрациях центров кристаллизации (участок $C'D$ на рис. 3) в результате большой площади контакта между металлов и графитов, влияние этого обстоятельства на средний размер синтезированных кристаллов нивелируется. Это явление объясняется рядом причин:

Подавляющее большинство центров кристаллизации образуется на начальных стадиях процесса (1–2 мин). В дальнейшем наблюдаются процессы роста и перекристаллизации образованных кристаллов алмаза. По мере увеличения продолжительности процесса перекристаллизации наблюдается снижение пересыщения системы за счет большого количества образованных кристаллов (снимают пересыщение), а также в результате снижения p в камере высокого давления при продолжительности процесса более 10 мин. Следует также отметить уменьшение площади контактной поверхности реакции $Me-C$ за счет покрытия алмазами части графитной поверхности.

Все приведенные обстоятельства способствуют протеканию процесса перекристаллизации – растворению одних кристаллов и рост за их счет других. Растворению и перекристаллизации подвержены прежде всего мельчайшие кристаллы, поскольку равновесная кон-

центрация углерода над ними выше, чем над «крупными» алмазами. Наблюдается процесс укрупнения кристаллов. Эти рассуждения основываются на результатах предыдущих исследований кинетики процессов зародышеобразования и роста кристаллов. В результате было установлено, что S-образный ход кривых образования центров кристаллизации и степени превращения в алмаз характерны для графитовых материалов [7, 9].

Изменения, происходящие в кристаллизационной среде, влияют на процесс формирования кристаллов. Форма и габитус синтезированных кристаллов содержат информацию об тех условиях, в которых они росли. Особенно это относится к сравнительно крупным кристаллам, поскольку можно предположить, что они участвовали в этих процессах на протяжении всего опыта. Это подтверждают результаты исследования алмазов, полученных с использованием различных геометрических схем расположения исходных реагентов. Далее определяли процентное содержание по фракциям высококачественных изометричных монокристаллов ($K < 1,15$) с зеркальными гранями без видимых дефектов.

Высокая изометричность формы кристаллов является результатом равномерного их роста по всем кристаллографическим направлениям. Это наблюдается при создании соответствующих условий в кристаллизационной среде – равномерной подпитки со всех сторон растущего кристалла. Данные рис. 5 показывают следующую закономерность: независимо от схемы расположения реагентов шихты по мере увеличения площади контактной поверхности Me–C максимум кривых по содержанию высококачественных монокристаллов смещается в сторону мелких фракций. Это объяснимо с учетом того, что такое происходит на фоне резкого увеличения количества центров кристаллизации. При этом уменьшается средний размер кристаллов (рис. 4), что обусловлено снижением пересыщений системы за счет увеличения количества растущих кристаллов. При этом снижается средняя скорость роста и увеличивается выход качественных кристаллов по мере уменьшения их среднего размера. Полученные данные хорошо согласуются с результатами работы [10].

Кривые 3 и 4 (рис. 5) характеризуют качество синтезируемых алмазов, когда стартовые кинетические характеристики процесса очень близки и площадь контактной поверхности Me–C составляет соответственно 730 и 760 мм²/г. При этом реализуются плотности центров кристаллизации 7,5/мм³ и 7,7/мм³, средний размер получаемых кристаллов – соответственно 270 и 280 мкм. Различие состоит лишь в схеме снаряжения – в первом случае она послойная (кривая 3 на рис. 5), а во втором – гомогенная (кривая 4 на рис. 5).

Заметное увеличение выхода качественных монокристаллов в случае послойного расположения по сравнению с гомогенным подтверждают предыдущие рассуждения об определяющей роли анизотропии физико-химических характеристик кристаллизационной среды на кинетику роста алмазного кристалла. Вероятно послойное заведомо симметричное расположение реагентов позволяет легче достичь наиболее благоприятных условий роста кристаллов.

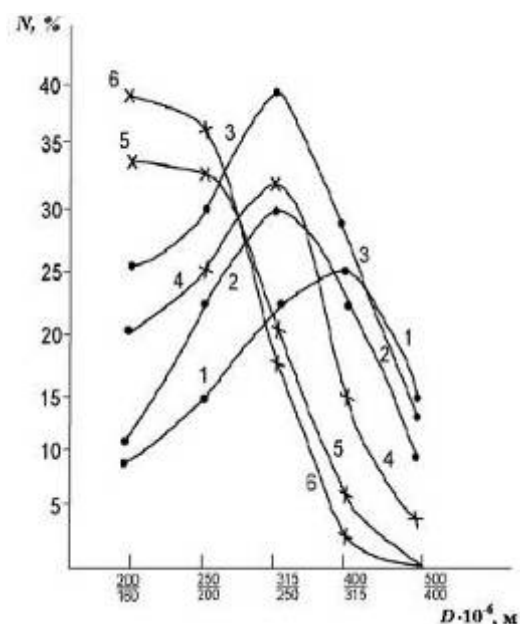


Рис. 5. Зависимости выхода изометричных кристаллов по фракциям от площади контактной поверхности в реакционной зоне при схеме снаряжения: ● – послойная (1 – $S_{\beta} = 337$ мм²/г; 2 – $S_{\beta} = 406$ мм²/г; 3 – $S_{\beta} = 760$ мм²/г); × – гомогенная (4 – $S_{\beta} = 730$ мм²/г; 5 – $S_{\beta} = 1120$ мм²/г; 6 – $S_{\beta} = 1380$ мм²/г)

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют, что при прочих равных условиях (P , T , γ_{002} , σ_{T-J} , C_{β}) изменение только одного такого параметра, как площадь удельной контактной поверхности (S_{β}) в системе Me–C, приводит к существенным изменениям термодинамических и кинетических условий и, соответственно, меняет интенсивность одновременно протекающих процессов, таких как растворение углерода, зародышеобразование и рост кристаллов алмаза в системе Ni–Mn–C при высоких значениях p и T в условиях термодинамической стабильности алмаза. Изменения термодинамических и кинетических условий в кристаллизационной среде влияют на процесс формирования кристаллов и отражаются на их габитусе и морфологии.

Процесс алмазообразования состоит из совокупности отдельных процессов, протекающих одновременно и тесно взаимосвязанных. В этой связи полноценное количественное описание процесса спонтанной кристаллизации алмаза требует применения сложного математического аппарата и прежде всего дополнительных термодинамических и кинетических данных о протекающих в системе Me–C реакциях в условиях высоких значений p и T .

Выводы

1. Влияние величины площади контактной поверхности Me–C на концентрацию образованных центров кристаллизации носит нелинейный характер. Причиной этого явления является участие фактора геометрии поверхности раздела Me–C, изменяющего кинетические и термодинамические величины (K_{β} , C_{β}) реакции взаимодействия реагентов.

2. Удельная концентрация центров кристаллизации N/V зависит от площади контактной поверхности S_{β} в объеме V , которая возрастает с увеличением объема и плотности центров кристаллизации. Плотность центров кристаллизации N/S , в свою очередь, зависит только от термодинамических условий процесса, структуры и физико-химических свойств исходного углерода и металла-катализатора процесса синтеза.

3. При идентичных термодинамических (p – T) и стартовых кинетических N/V параметрах процесса наиболее симметричное расположение реагентов (Me–C) позитивно влияет на формирование изометричных высококачественных кристаллов алмаза.

4. Варьируя схемой расположения реагентов, площадью контактной поверхности и его геометрией, можно существенно изменять условия кристаллизационной среды и тем самым влиять на технологические параметры процесса синтеза в целом.

Литература

1. Федосеев Д. В., Дерягин Б. В., Варшавская И. Г., Семенова-Тян-Шанская А. С. Кристаллизация алмаза. – М.: Наука, 1984. – 135с.
2. Федосеев Д. В., Семенова-Тян-Шанская А. С., Ключев Ю. А. Массовая кристаллизация алмаза в области его термодинамической стабильности // ДАН СССР. – 1985 – т. 281, № 5 – с. 1192 – 1195.
3. Федосеев Д. В., Семенова-Тян-Шанская А. С., Оконов Л. М., Шадиев. А. Ш. Кинетика массовой кристаллизации алмаза // Журнал Физической Химии. – 1986 – т. LX., №10 – с. 2422 – 2424.
4. Елютин В. П., Поляков В. П., Федосеев Д. В., Лоладзе Н. Т. Влияние аморфного углерода на зародышеобразование и рост кристаллов алмаза // ДАН СССР – 1987 – т. 297, №4 – с. 854 – 857.
5. Marvin D. Horton, Gary H. Peterson // Nucleation and growth of diamond. High temperatures – High Pressures. – 1978 – v. 10, №4 – с. 339 – 345.
6. Loladze N., Tserodze M. and Berdzenishvili I. The Influence of the Dissolution Kinetics of Various forms of Carbon in Ni-Mn Melts of the Diamond Formation Process. //Georgian Engineering News. – 2007 – N 2, p. 63 – 65.

7. Лоладзе Н. Т. Влияние структуры исходного углеродсодержащего вещества на кинетику процесса алмазообразования. Проблемы сварки, металлургии и родственныз технологии // III межд. научно-техническая конференция, Проблемы сварки, металлургии и родственных технологий посв. 80-летию Патона Б.Е., Тбилиси, 15 – 18 декабря 1998, сб. докл. – Тбилиси: Ассоциация сварщиков Грузии, 1998 – с. 170 – 177.
8. Munson R.A. Surface Energies of Liquid Metal Interfaces with Carbon. // Carbon. – 1967 – v.5 – p.471 – 474.
9. Безруков Г. Н., Поляков В. П., Лоладзе Н. Т., Мухаметкулова М. М.. Исследование кинетики каталитического превращения графита в алмаз при различных термодинамических условиях синтеза // Сверхтвердые материалы. – 1982 – № 2 – с. 7 – 10.
10. Кацай М. Я., Невструев Г. Ф., Мясников Е. П. Влияние концентрации углерода в сплаве на процессе синтеза и свойства алмазов // Сверхтвердые материалы – 1985 – № 2 – с. 3 – 7.

Поступила 05.06.09

УДК 621.921:661.65

И. А. Боримский

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

СИНТЕЗ КРИСТАЛЛОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ – АЛМАЗА И ГРАФИТА

It is shown, that introduction of carbon materials - diamond and graphite in a reactionary charge mixture for cBN synthesis reduces the fractional conversion $hBN \rightarrow cBN$ and influences a habitus of formed crystals. It is shown, that crystals of diamond with sizes more than 10 microns are not the crystallization centers at a cBN synthesis.

Введение

Высокотвердые и термостойкие кристаллы кубического нитрида бора (cBN) [1] широко применяются при изготовлении различных инструментов, используемых при абразивной и лезвийной обработке широкого класса труднообрабатываемых материалов, таких как закаленные углеродистые, конструкционные и легированные стали, жаропрочные сплавы, высокотвердые наплавленные и напыленные покрытия, высокопрочные и износостойкие чугуны и др. [2].

cBN является синтетическим материалом, который получают из бор- и азотсодержащей реакционной шихты при высоких p, T -параметрах в области термодинамической стабильности [3; 4].

При синтезе cBN в зависимости от состава применяемой реакционной шихты, p, T -параметров, продолжительности синтеза, а также других факторов одновременно получают кристаллы, различающиеся формой, размерами и физико-механическими свойствами [4].

На характеристики синтезируемых кристаллов cBN существенно влияют дополнительные центры кристаллизации. В качестве последних обычно применяют кристаллы cBN, которые вводят в реакционную шихту [5; 6].