

7. Новиков Н. В., Богатырева Г. П., Петасюк Г. А. К вопросу повышения информативности морфологических характеристик порошков из сверхтвердых материалов, определяемых на видеокомпьютерных диагностических комплексах // Сверхтвердые матер. – 2005. – № 3. – С. 73 – 85.
8. Методика определения показателей однородности порошков синтетического алмаза на основе системно-критериального подхода /Н. В. Новиков, Г. П. Богатырева, Ю. И. Никитин, Г. А. Петасюк // Инструмент. світ. – 2006. – № 3(31). – С. 4 – 6.
9. Оценка однородности высокопрочных алмазных шлифпорошков по статической прочности и термостойкости / Н. В. Новиков, Г. П. Богатырева, Р. К. Богданов, Г. Д. Ильницкая // Матер. 3-й международной конф. “Породоразрушающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения”. – К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 2000. – С. 17 – 18.
10. Влияние катализаторов на взаимодействие алмазов с газовыми и жидкими средами /А. П. Руденко, И. И. Кулакова, В. О. Скворцова и др. // Взаимодействие алмазов с газовыми и жидкими средами: Сб. научн. тр. / Под ред. Н.В. Новикова. – К.: Изд-во ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины, 1984. – С 58 – 73.

Поступила 22.05.09

УДК 541.1:621.921.34:666.233:548,5

А. Н. Катруша, канд. техн. наук, **О. А. Заневский**, канд. хим. наук, **С. Н. Шевчук**,
А. Н. Соколов, кандидаты технических наук; **С. А. Ивахненко**, д-р техн. наук

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

ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА АГРЕГАЦИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИМЕСИ АЗОТА В МОНОКРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА

The impact of pressure value on the aggregation of nitrogen impurity was studied at the process of high pressure high temperature treatment of synthetic diamond single crystals type Ib. Different high pressure apparatus were used to achieve the pressure range 5 to 12 GPa, temperature up to 2100 C. The selected temperature itself was confirmed as a primary factor influencing the kinetic of nitrogen aggregation in synthetic diamond crystals.

Изучению влияния давления и температуры при термобарической обработке на трансформацию (агрегацию, распад или формирование) оптически активных примесных центров в алмазе уделяется много внимания [1–3]. С учетом использования таких данных для геофизических расчетов возраста природных алмазов различных месторождений (например, по степени агрегации азота в непарамагнитные комплексы) важно понять воздействие на указанные процессы различных факторов. В большинстве как теоретических, так и экспериментальных исследований приведены данные о воздействии только температуры обработки. При этом давление выбирается в основном для области термодинамической стабильности алмаза. В работе [4] сообщается о наблюдаемом экспериментально существенном повышении (в 10 раз) постоянной скорости реакции распада азотных непарамагнитных центров *A* на одиночные центры *C* в природных монокристаллах типа Ia при термобарической обработке ($T \sim 2300$ °С, $p = 5,0$ ГПа–8,5 ГПа). В то же время значительный интерес представляет изучение влияния давления на обратный процесс – агрегацию парамагнитных центров *C* в непара-

магнитные комплексы. Этот аспект частично обсуждается в [5], однако использование предварительного облучения исследуемых образцов электронами для ускорения реакции агрегации не позволяет сделать однозначный вывод о реальном механизме агрегации примесного азота. Кроме того, в [5] эксперименты проведены при максимальной температуре 1500 °С, что недостаточно для определения количественных характеристик процесса агрегации.

В связи с изложенным – цель настоящей работы изучить количественные характеристики процесса агрегации азота на крупных монокристаллах синтетического алмаза, выращенных методом спонтанной кристаллизации.

Эксперименты по термобарической обработке монокристаллов были выполнены с использованием аппаратов высокого давления (АВД) двух типов – «тороид» ТС 40 [6] и «наковальня-цветочек» с диаметром полости высокого давления 10 мм [7], позволяющих достичь давления соответственно 6 и 12 ГПа. Температура обработки образцов составляла 2100 °С для всех экспериментов; при такой температуре начинается процесс распада центров *A* [3]. Обработанные таким образом образцы алмаза позволяют изучать преимущественно процесс агрегации примеси азота. Эксперименты проводили путем нагружения в АВД образцов, помещенных в капсулу из графита; реакционную ячейку нагревали путем пропускания электрического тока через резистивную систему, обеспечивающую необходимую температуру. Калибровочными измерениями с использованием платино-родиевых термопар определяли зависимость температуры от мощности электрического тока до $T=1930$ °С; при большей температуре проводили экстраполяцию полученной зависимости $T=f(W_{эл})$ до 2100 °С. Точность измерения температуры для диапазона $T = 1700–2100$ °С составила ± 30 °С.

После термобарической обработки образцов алмаза проводили их ИК-спектроскопию; спектры ИК-поглощения были получены на установке фирмы «Bruker Optik», включающей ИК-Фурье-спектрометр VECTOR 22-MIR и ИК микроскоп «Bruker IRscope I A590» с детектором МСТ (D326), охлаждаемым жидким азотом. Апертура составляла 50-100 мкм, диапазон измерений – 4000–500 см^{-1} . Измерения проводили при комнатной температуре. Концентрацию азота в центрах *A* и *C* определяли компьютерным разложением ИК-спектра в однофонной области на соответствующие компоненты с последующим расчетом их концентраций по известным коэффициентам поглощения [4]. Интенсивность измеряли методом внутреннего стандарта. Интенсивность полосы собственного решеточного поглощения алмаза была принята 1992 см^{-1} ; $\alpha_{1992} = 12,3 \text{ см}^{-1}$ [8]. При этом размер, форма и состояние поверхности образца не имели существенного значения. Точность вычисления концентрации по экспериментальному спектру зависит от точности определения интенсивности аналитической полосы и полосы при 1992 см^{-1} .

Для экспериментов отобрали три синтетических монокристалла алмаза типа Ib по физической классификации (полосы поглощения при 1130 и 1344 см^{-1} – одиночный парамагнитный атом азота), которые обработали при температуре ~ 2100 °С и давлении $p = 5,6$ и 12 ГПа, время выдержки на максимальной температуре составило 1 мин (см. таблицу). Давление и температура для экспериментов 1 и 2 находились в зоне термодинамической стабильности графита, эксперимента 3 – стабильности алмаза. Общая концентрация примесного азота в исходном состоянии во всех трех образцах была одинаковой.

Степень агрегации азота:

$$(N_A/(N_A + N_C)) \cdot 100 \%,$$

где N_A – концентрация азота в центрах *A*; N_C – концентрация азота в центрах *C*.

По результатам ИК-спектроскопии в исходных образцах агрегация азота – до 5 %.

Исследование поверхности образцов после термобарической обработки показало, что обработка алмазов в зоне термодинамической стабильности графита (эксперименты 1 и 2) не приводит к видимой поверхностной графитизации, что объясняется, по-видимому, низкой скоростью процесса графитизации при температуре 2100 °С.

Во всех экспериментах зафиксировали резкое снижение интенсивности желтой окраски кристаллов. Этот эффект для синтетических алмазов можно связать со снижением кон-

центрации парамагнитных центров C [5], которые являются основными центрами окраски в синтетических алмазах этого типа. Действительно, по полученным данным ИК-спектроскопии концентрация C -центров во всех монокристаллах резко снизилась. При этом степень агрегации азота в образцах существенно повысилась по сравнению с исходным образцом – от 81,4 до 88,7 % (см. таблицу). Разные значения степени агрегации связаны, по-видимому, с погрешностью измерения температуры обработки.

Параметры экспериментов и характеристика образцов

№ эксперимента	№ образца	Масса алмаза Ib, ct	Давление, ГПа	ИК-спектроскопия		Характеристика цвета	
				Примесный азот		до	после
				Степень агрегации в A центры %	Общая концентрация, см^{-3}		
1	1	0,12	5	88,7	$1,93 \cdot 10^{19}$	Насыщенный желто-коричневый	Светло-желтый
2	2	0,11	6	83,2	$1,88 \cdot 10^{19}$		
3	3	0,09	12	81,4	$1,96 \cdot 10^{19}$		

Примечание. Для всех экспериментов $T = 2100 \text{ }^\circ\text{C}$; $t = 1$ мин

Как известно, для любых параметров термобарической обработки должно выполняться термодинамическое равновесие примесных азотных дефектов при выбранной температуре и давлении, которое и определяет преимущественное направление реакции формирования – распада отдельных центров. В настоящей работе температуру термобарической обработки выбрали $2100 \text{ }^\circ\text{C}$, что является верхней границей, при которой реакция взаимодействия одиночных примесных атомов азота направлена преимущественно в сторону агрегации:



где N – одиночный парамагнитный атом азота в замещающем положении, A – пара атомов азота в соседних замещающих положениях.

С учетом общепринятой теории агрегации примесного азота за счет диффузионного механизма [4], который подчиняется уравнению второго порядка, очевидно, что продолжительность обработки также должна существенно влиять на степень агрегации азота. Однако в настоящей работе не было возможности увеличить продолжительность обработки в экспериментах с давлением до 12 ГПа.

Полученные данные таблицы свидетельствуют, что давление термобарической обработки незначительно влияет на степень агрегации азота в монокристаллах при выбранной температуре и продолжительности выдержки. Это противоречит данным, приведенным в [5], где зафиксировано сильное влияние давления обработки на скорость агрегации азота при температуре $T = 1500 \text{ }^\circ\text{C}$. Результаты экспериментов позволяют заключить, что достигнута термодинамическая верхняя граница влияния давления на диффузные процессы агрегации примесных атомов азота в синтетическом алмазе.

Таким образом, в экспериментах по термобарической обработке монокристаллов синтетического алмаза при $T = 2100 \text{ }^\circ\text{C}$ и в диапазоне давлений от 5 до 12 ГПа установлено, что для такой температуры преимущественным фактором, влияющим на кинетику процесса агрегации примесного парамагнитного азота в непарамагнитные азотные пары, является температура процесса. При этом давление практически не влияет на скорость агрегации.

Литература

1. Collins A. The detection of colour-enhanced and synthetic gem diamonds by optical spectroscopy // *Diamond and Related Materials*. – 2003. – **12**. – P. 1976–1983
2. Evans T. Aggregation of nitrogen in diamonds // *The Properties of Natural and Synthetic Diamond*. – London: Academic Press, 1992. – P. 259–290.

3. Collins A.T., Kanda H., Kitawaki H. Colour changes produced in natural brown diamonds by high-pressure, high-temperature treatment // *Diamond and Related Materials*. – 2000. – **9**. – P. – 122.
4. De Weerd F., Collins A.T. The influence of pressure on high-pressure, high-temperature annealing of type Ia diamond // *Diamond and Related Materials*. – 2003. – **12**. – P. 507–510.
5. The aggregation of nitrogen and the formation of A centers in diamonds / I. Kiflawi, H. Kanda, D. Fisher et al. // *Diamond and Related Materials*. – 1997. – **6**. – P. 1643–1649.
6. Хвостанцев Л. Г. Аппараты высокого давления большого объема для физических исследований // *Успехи физ. наук*. – 2008. – **178**, № 10. – С. 1099–1104.
7. Колчеманов Н. А. Совершенствование технологии синтеза и применение технических алмазов в промышленности. – Диссерт. ... д-ра техн. наук в форме науч. докл.: 05.17.11. – М.: – 1998.
8. Mendelsohn M.J., Milledge H.I. Geologically significant information from routine analysis of the mid-infrared spectra of diamonds // *Inter. Geol. Rev.* – 1995. – **37**. – P. 95–110.

Поступила 22.06.09

УДК 621.762.5:679.826

В. И. Бугаков, д-р техн. наук, **А. А. Поздняков**, канд. техн. наук

Институт физики высоких давлений РАН г. Троицк

ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И МЕТОДОВ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ АЛМАЗНОГО ИНСТРУМЕНТА

The mechanism of strengthening of diamond grain together with binding agent when manufacturing the stone-crushing diamond instrument by hot compaction under the high pressure has been investigated. Application of high pressures of hot compaction for the compositions of nickel-chromium (titanium) diboride results in additional mechanical strengthening of diamond grains together with binding agent at the cost of difference of coefficients of thermal expansion of diamond and binding agent.

Алмазосодержащий инструмент, как правило, состоит из стального корпуса и слоя композиционного материала, в котором одним из компонентов является металлическая или металлокерамическая матрица (связка), а другим – равномерно распределенные в ней зерна алмаза. Связка алмазного инструмента предназначена для прочного закрепления алмазного зерна и удержания его во время резания материала.

Настоящая работа посвящена изучению влияния высокого давления в процессе изготовления алмазного инструмента на сохранение физико-механических свойств алмазного сырья; анализу действующего давления на алмазное зерно вследствие различия разницы коэффициентов термического расширения (к.т.р.) после снятия приложенного давления и температуры; выбору материала связки соответственно выдвинутым условиям.

В процессе создания инструмента и при его работе зерна алмаза циклически нагреваются. В большинстве традиционных технологий изготовления алмазосодержащего инструмента применяют температуру 700–1400 °С. Поскольку в таких условиях алмаз является термодинамически неустойчивой фазой, его прочностные свойства снижаются. Как известно, повышение давления увеличивает порог терморазупрочнения алмазного сырья. Так, повышение давления до 3,0–5,0 ГПа повышает температуру разупрочнения синтетических алма-