



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

для служебного пользования № 000115

Б. И. 19 95 № 17

(19) **SU** (11) **1120630** **A**

6(51) С 01 В 31/06

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3430737/23-26

(22) 25.02.82

(71) Ордена Трудового Красного Знамени институт сверхтвердых материалов АН УССР

(72) Е.П. Мясников и М.Я. Кацай

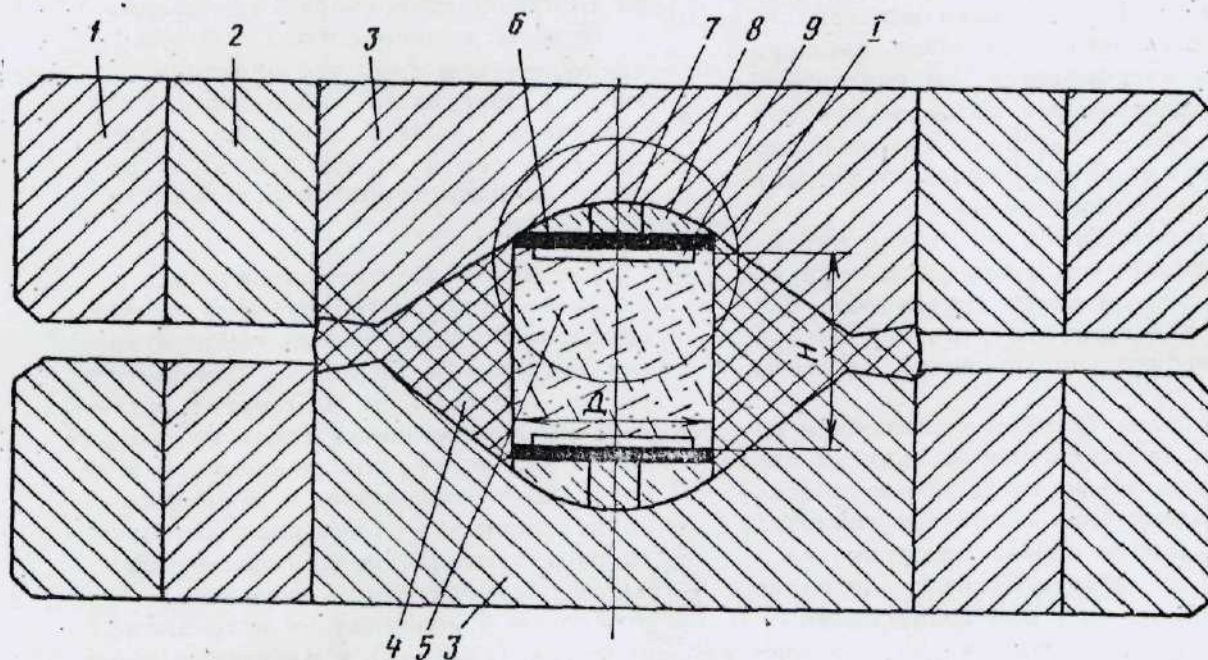
(53) 546.26.162 (088.8)

(56) 1. Авторское свидетельство СССР № 487844, кл. С 01 В 31/06, 1971.

2. Авторское свидетельство СССР № 675654, кл. В 01 J 3/06, 1977, непублик.

3. Авторское свидетельство СССР № 917486, непублик., кл. С 01 В 31/06, 1980 (прототип).

(54)(57) СПОСОБ СИНТЕЗА АЛМАЗОВ, включающий воздействие на заготовку из графита и металла или сплава-растворителя высокого давления и нагрев в области стабильности алмаза при пропускании электрического тока через заготовку, отличающийся тем, что, с целью повышения прочности и уменьшения количества включений в алмазе, электрический ток пропускают через периферийную часть торцевой поверхности заготовки, составляющую 0,05-0,45 от общей площади торцевой поверхности заготовки.



Фиг. 1



(19) **SU** (11) **1120630** **A**



Изобретение относится к технологии сверхтвердых материалов, в частности, к синтезу алмазов.

Алмазы, полученные по предлагаемому способу, могут быть использованы для изготовления бурового инструмента (долот, буровых коронок), пил для распиловки камня, карандашей для правки шлифовальных кругов и т.д.

Известен способ синтеза алмазов повышенной хрупкости путем воздействия на реакционные материалы давления, на 10-20 кбар превышающего равновесное, и температуры, создаваемой прямым пропусканием электрического тока через реакционную смесь из расчета  $V=0,27-0,29$  в на 1 мм высоты камеры в несжатом состоянии при выдержке 10-20 с [1].

Однако полученные по этому способу алмазы имеют размер до 0,1 мм, обладают низкой прочностью и отсутствием правильных кристаллографических форм.

Известен способ синтеза алмазов, включающий воздействие высокого давления и нагрев реакционной заготовки при пропускании электрического тока через торцевые и цилиндрический нагреватель, в который помещают заготовку с изоляционной прокладкой на торцах [2].

Недостатком этого способа является то, что большая часть реакционного объема ячейки высокого давления занята указанным цилиндрическим нагревателем, не участвующим непосредственно в процессе синтеза сверхтвердых материалов и не позволяющим заполнить данный объем реакционными компонентами.

Поэтому нагрев заготовки путем пропускания электрического тока через цилиндрический нагреватель приводит к весьма значительной потере производительности способа синтеза.

Наиболее близким техническим решением является способ синтеза алмазов, включающий воздействие высокого давления при нагреве в области стабильности алмаза заготовки на основе графита и металла или сплава-растворителя при пропускании электрического тока через всю торцевую поверхность заготовки с изменяющимся напряжением [3].

Применяемый по данному способу синтеза режим нагрева реакционной шихты обеспечивает ускоренный разогрев ее (быстрое повышение температуры) до температуры синтеза.

Вследствие этого в начальный момент синтеза происходит массовое образование центров кристаллизации алмаза. Рост кристаллов алмаза происходит с большими скоростями. С течением времени наблюдается срастание отдельных мелких кристаллов в сростки, при этом эти отдельные кристаллы не имеют возможность приобрести правильную кристаллографическую форму, они содержат значительное количество включений и дефектов.

Способ синтеза позволяет получать алмазы мелких фракций марок АС2, АС6 и непригоден для синтеза высокопрочных монокристаллов алмаза размером более 0,2 мм.

Целью изобретения является повышение прочности алмазов и уменьшение количества включений в них.

Поставленная цель достигается тем, что предложенный способ синтеза алмазов включает воздействие на заготовку из графита и металла или сплава-растворителя высокого давления и нагрев в области стабильности алмаза при пропускании электрического тока через периферийную часть торцевой поверхности заготовки, составляющую 0,05-0,45 от общей площади торцевой поверхности заготовки.

Отличие предложенного способа заключается в том, что электрический ток пропускают через периферийную часть торцевой поверхности заготовки, составляющую 0,05-0,45 от общей площади торцевой поверхности заготовки.

Улучшение физико-механических характеристик синтезируемого алмаза обусловлено уменьшением температурных градиентов (перепада температуры по заготовке до  $20^\circ$ ) путем сосредоточения источников тепла на поверхности заготовки, что приводит к значительному уменьшению хаотических конвекционных потоков расплавленного растворителя, вызывающих перенос массы растворителя, насыщенного углеродом у поверхности источника углерода (графита) к растущему алмазу, и, соответственно, значительному снижению высоких скоростей роста



кристаллов алмаза, сопровождающихся механическим захватом среды роста в виде включения. Кроме того, физико-механические характеристики алмаза существенно зависят от температуры, при которой происходил его рост. Наличие по объему заготовки значительных температурных градиентов приводит к образованию в заготовке кристаллов алмаза с различными (высокими и низкими) физико-механическими характеристиками, при этом не могут быть достигнуты предельно возможные высокие средние характеристики. Если учесть, что образование кристаллов алмаза происходит, как правило, при температуре, изменяющейся в процессе синтеза самопроизвольно в некотором интервале, а не постоянной, то, естественно, даже отдельные кристаллы редко имеют предельно высокие физико-механические характеристики. Уменьшение перепада температуры по заготовке таким образом позволяет осуществлять рост подавляющего большинства кристаллов алмаза в оптимальных для достижения высоких физико-механических характеристик температурных условиях.

Опытным путем было установлено, что площадь периферийной торцевой поверхности заготовки, через которую необходимо пропускать электрический ток нагрева, составляет 0,05-0,45 от общей площади торцевой поверхности заготовки.

Причем, при отношении  $\frac{D}{H}$  большем 1, где  $D$  - диаметр заготовки,  $H$  - ее размер в осевом направлении, предпочтительно изолировать большую величину торцевой поверхности заготовки. Нижний предел изоляции торцевой поверхности заготовки определяется тем, что пропускание тока нагрева через периферийную торцевую поверхность заготовки большую, чем 0,45, не позволяет достигнуть распределения температуры с минимальным перепадом по заготовке, даже при  $\frac{D}{H}$  - значительно меньше 1, что отрицательно влияет на прочность синтезированного алмаза. Минимальный предел периферийной торцевой поверхности заготовки, через которую пропускают ток нагрева, - 0,05, ограничивается надежностью электрического контакта между нагревателем и

заготовкой. При пропускании электрического тока через периферийную торцевую поверхность величиной менее 0,05 площади торцевой поверхности заготовки в процессе синтеза часто наблюдается самопроизвольное увеличение электрического сопротивления в зоне контакта нагревателя с заготовкой, что приводит к возникновению значительных перепадов температуры в заготовке и снижению прочности синтезированного алмаза.

Кроме того, осуществление нагрева заготовки из реакционных компонентов путем пропускания электрического тока непосредственно через периферийную торцевую поверхность заготовки, осуществляемое в предложенном способе, позволяет контролировать изменение электрического сопротивления заготовки по величинам напряжения тока нагрева в процессе синтеза сверхтвердых материалов. Последнее позволяет по изменению электрического сопротивления судить о характере и интенсивности процессов, протекающих в реакционном составе заготовки в ходе синтеза, и оперативно воздействовать на их ход. Данная возможность является весьма важной для осуществления синтеза сверхтвердых материалов высокого качества, учитывая крайнюю ограниченность известных в настоящее время способов и устройств оперативного контроля и управления процессом синтеза сверхтвердых материалов.

В предложенном способе синтеза нагрев заготовки осуществляется пропусканием электрического тока через нагреватели с токоподводами и периферийную торцевую поверхность заготовки, что позволяет полностью стабилизировать перепад температуры по реакционному объему в пределах  $20^\circ$  от одного цикла синтеза к другому и получать алмазы однородно-высокого качества.

В качестве растворителя углерода могут использоваться металлы, выбранные из группы: Fe, Ni, Co, Mn, Cr, их сплавы или смеси, способные растворять графит в ощутимых количествах и осаждать его в алмазной форме в условиях термодинамической стабильности алмаза.

На фиг. 1 представлен продольный разрез устройства сверхвысокого дав-



ления для реализации предложенного способа; на фиг. 2 - узел 1 на фиг. 1; на фиг. 3 - вариант выполнения узла 1 с нагревателем, толщина (h) которого убывает от центра; на фиг. 4 - вариант выполнения узла 1 с нагревателем, снабженным по краю кольцевым выступом; на фиг. 5 - изображен вид со стороны заготовки на торцевой нагреватель в сбросе с дополнительной прокладкой в случае выполнения торцевого нагревателя с выступами.

Устройство содержит скрепленную поддерживающими кольцами 1 и 2 матрицу 3, в центральных углублениях которой размещен контейнер 4 из теплоэлектроизоляционного материала с отверстием для размещения электропроводной заготовки 5 из графита и растворителя для синтеза алмаза.

Отверстие в контейнере закрыто дисковыми торцевыми нагревателями 6 с токоподводами 7 и прокладками 8, выполненными из электротеплоизоляционного материала. Токоподводы 7 проходят сквозь прокладки 8 и служат для подвода электрического тока нагрева от матриц 3 к торцевым нагревателям 6. На торце заготовки установлены дополнительные изоляционные прокладки 9, выполненные из термостойкого электроизоляционного материала, например, тугоплавких окислов  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$  и других или материала контейнера.

Размещение изоляционных прокладок 9 на торце заготовки 5 производится с целью улучшения равномерности распределения температуры по заготовке при пропускании электрического тока нагрева и воздействия высокого давления. Благодаря наличию изоляционных прокладок ток нагрева, проходя через торцевые нагреватели, обтекает заготовку по поверхности со всех сторон.

При этом источника тепла, появляющиеся вследствие омического разогрева материала заготовки протекающим током, располагаются на периферийной поверхности заготовки. Часть тепла, выделяемого на поверхности заготовки, распространяется в примыкающий объем материала контейнера, вызывая его разогрев. Другая часть тепла распространяется внутрь заготовки, вызывая ее разогрев до тем-

пературы синтеза. В этом случае достигается равномерный прогрев заготовки, температурные градиенты в ее объеме минимальны, что обеспечивает значительное повышение прочности синтезируемого алмаза и однородности его физико-механических свойств, в т.ч. уменьшения количества включений.

**Пример 1.** В контейнер из литографского камня с внутренним диаметром 15 мм, помещают уплотненную (усилие уплотнения 50 кг) заготовку реакционной шихты весом 7 г, сопротивление которой, составило  $6 \cdot 10^{-3}$  Ом при площади ее торцевой поверхности 176,3 мм<sup>2</sup>. Заготовка представляет собой однородную смесь частиц размером 500-250 мкм графита ГМЗ ОЧ и сплава - растворителя Mn-Ni (Mn=60,2 мас.%, Ni - остальное) в массовом соотношении 1:1, закрытую с торцев нагревателями конструкции, изображенной на фиг. 2. Диаметр нагревателя 15 мм, диаметр дополнительной изоляционной прокладки равен 13 мм, площадь ее 132,2 мм<sup>2</sup>. Торцевая периферийная площадь поверхности заготовки для пропуска электрического тока за счет установления изоляционной прокладки из литографского камня составила 0,25 (44,1 мм<sup>2</sup>) площади торцевой поверхности заготовки.

Собранный таким образом контейнер помещают в устройство сверхвысокого давления и подвергают воздействию давления 40,5 кбар при 1240°C, пропуская ток 0,6 КА при мощности нагрева 2,2 кВт, в течение 10 мин; после окончания цикла синтеза отключают нагрев и в течение 30 сек снижают давление до атмосферного.

Продукт синтеза представляет собой смесь алмазов, сплава-растворителя, остаточного непрореагировавшего графита. Воздействием HCl на продукт синтеза удаляют растворитель Mn-Ni, а непрореагировавший графит удаляют жидкофазным окислителем смесью кислот  $H_2SO_4$  и  $H_2SnO_4$  в массовом соотношении 1:1.

Извлеченные алмазы промывают неоднократно водой, сушат и взвешивают.

В результате степень превращения графита в алмаз составила 35% от массы используемого графита.



Полученные алмазы желтого и светло-желтого цвета имеют одинаковую правильную кристаллографическую форму — кубоктаэдров. Содержание включений в синтезируемых алмазах, определенное спектральным методом, составило 0,35 мас.%. При этом в кристаллах отсутствуют включения неориентированного типа.

Результаты ситового анализа и прочность на сжатие синтезированных алмазов по ГОСТ 9206-80 приведены в табл. 1.

**Пример 2.** В контейнер из литографского камня с внутренним диаметром 30 мм, помещают заготовку (усилие уплотнения 150 кг) реакционной шихты весом 21,4 г, сопротивление которой составило  $3 \cdot 10^{-3}$  Ом при площади ее торцевой поверхности  $707 \text{ мм}^2$ . Заготовка состоит из последовательно чередующихся 6 дисков графита марки МГ ОСЧ толщиной 1,5 мм, весом 0,9 г каждый и 5 слоев сплава-растворителя Mn-Ni-C (Ni=40,2 мас.%, C=1,3 мас.%, Mn — остальное)) с размером частиц 1000-500 мкм, вес 1 слоя 3,2 г.

Поместив заготовку в контейнер, по ее торцам размещают нагреватели конструкции, показанной на фиг. 4. Диаметр нагревателя равен 30 мм, диаметр дополнительной прокладки 27 мм (площадь ее  $572 \text{ мм}^2$ ).

Торцевая периферийная площадь поверхности заготовки для протекания электрического тока за счет установления дополнительной термостойкой электроизоляционной прокладки из литографского камня составила 0,191 ( $135 \text{ мм}^2$ ) площади поверхности заготовки.

Собранный контейнер помещают в аппарат высокого давления, затем подвергают воздействию давления 40,1 кбар при  $1250^\circ\text{C}$ , пропуская ток 0,90 КА при мощности нагрева 2,43 кВт, цикл синтеза — 15 мин. После окончания цикла, отключают нагрев и в течение минуты снижают давление до атмосферного.

Продукт синтеза представляет собой алмазы, сплав-растворитель,

остаточный непрореагировавший графит. Воздействием на продукт синтеза HCl удаляют растворитель Mn-Ni-C, а непрореагировавший графит удаляют жидкофазным окислением смесью кислот  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  в массовом соотношении 1:1. Извлеченные таким образом алмазы промывают неоднократно водой, сушат и взвешивают.

Степень превращения графита в алмаз составила 31,0% от массы используемого графита.

Синтезируемые алмазы правильного кубоктаэдрического габитуса, светло-желтого цвета, содержание включений в синтезируемых алмазах, определенное спектральным методом, составило 0,28 мас.%. Включения неориентированного типа в кристаллах отсутствуют.

Результаты ситового анализа и прочность на сжатие полученных алмазов по ГОСТ 9206-80 приведены в табл. 2.

В табл. 3 представлены данные по прочности, содержанию включений и другим характеристикам алмазов с указанием составов шихт и режимов синтеза по предложенному способу (опыты 1-6), при отклонении от предложенных режимов (опыты 8 и 7) и по известному способу (аналогично прототипу).

Как следует из результатов, изложенных в табл. 1-3, предложенный способ синтеза позволяет получать прозрачные кристаллы алмаза правильной кристаллографической формы по всему реакционному объему с включениями ориентированного типа по пирамидам роста или без них. Содержание включений в алмазах по данным спектрального анализа не превышает 0,8-0,9 мас.%, т.е. в 2 раза ниже, чем по известному способу, и прочность 2-3 раза выше, чем по известному способу.

Прочность полученных по предложенному способу алмазов в 1,7-3 раза превышает прочность алмазов АС32 соответствующих зернистей по ГОСТ 9206-80.



Т а б л и ц а 1

Зернистость по ГОСТ 9206-80	Фракционный состав, мас. %	Содержание алмазов с коэффициентом изометричности $\leq 1,15$ в партии, мас. %	Прочность алмазов с коэффициентом изометричности $\leq 1,15$ , Н
630/500	0,6	0,3	140,0
500/400	4,7	2,7	129,0
400/315	21,6	6,8	115,0
315/250	26,3	8,3	103,0
250/200	17,3	4,9	92,0
200/160	11,5	1,9	55,0
160/125	6,1		
125/100	3,2		
100/80	2,1		
80/63	1,4		
63/50	0,7		
-40	1,4		
Механические потери	3,6		

Т а б л и ц а 2

Зернистость по ГОСТ 9206-80	Фракционный состав, мас. %	Содержание алмазов с коэффициентом изометричности $\leq 1,15$ в партии, мас. %	Прочность алмазов с коэффициентом изометричности $\leq 1,15$ , Н
1	2	3	4
800/630	1,70	1,2	195
630/500	13,70	4,9	170

1	2	3	4
500/400	25,40	8,4	153
400/315	27,60	8,1	140
315/250	15,400	5,0	147
250/200	6,80	2,9	120
200/160	4,50	1,8	65
160/125	1,60		
125/100	0,90		
100/80	0,60		
80/63	0,40		
63/50	0,20		
50/40	следы		
-40	-		
Механические по- тери	1,2		

---

Т а б л и ц а 3

№ п/п	Доля пло- щади периф. торцев. поверхн. заготов- ки от общей ее площади, для про- хождения тока	Схема распо- ложен. реакц. компо- нен- тов	Состав реакцион- ной шихты		Параметры			Сте- пень прев- раще- ния гра- фита в ал- маз, %	Содержа- ние вклю- чений, мас. %	Кристаллографическая форма алмаза	Проч- ность зер- нис- тости 400/ 315, Н	Примечание
			раст- вори- тель, сос- тав, мас. %	марка гра- фита	P, кбар	T, °C	τ, мин					
1.	0,05	смесь	Mn-Ni-C (51,9-47-1,1) ГМЗОСЧ		40,7	1240	10	38,1	0,46	кубооктаэдры	161	
2.	0,45	смесь	Mn-Ni-C (51,9-47-1,1) ГМЗОСЧ		40,7	1240	10	28,0	0,72	кубооктаэдры	78,1	
3.	0,17	смесь	Mn-Ni-C (51,9-47-1,1) ГМЗОСЧ		40,7	1240	10	37,0	0,23	кубооктаэдры	129	
4.	0,35	смесь	Fe-Ni-C (65-33,3-2,7) МГОСЧ		42,3	1320	10	40,2	0,61	кубооктаэдры	112	
5.	0,17	смесь	Ni-Cr (60-40) С-3		43,0	1355	10	47,0	0,24	октаэдры	143	

13

1120630

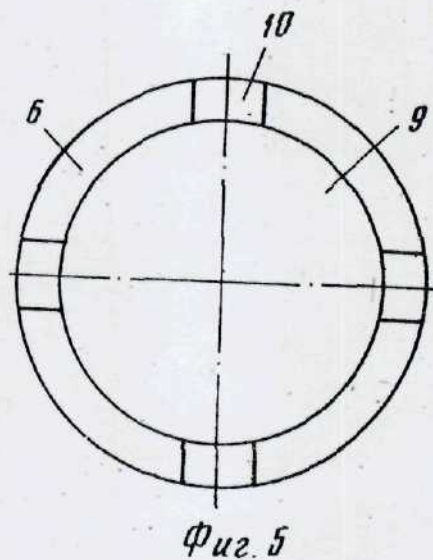
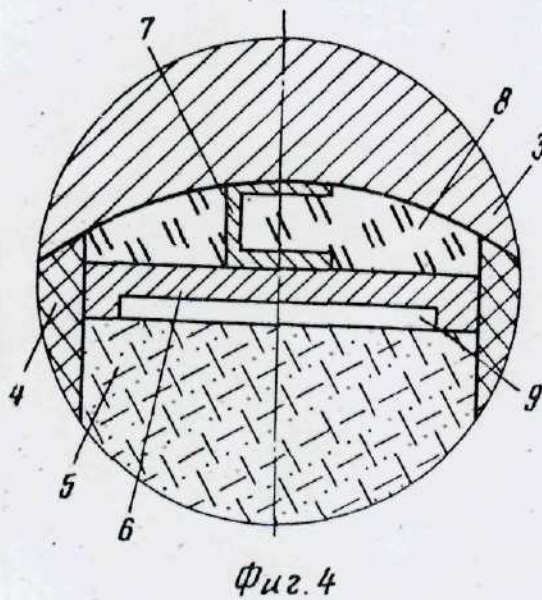
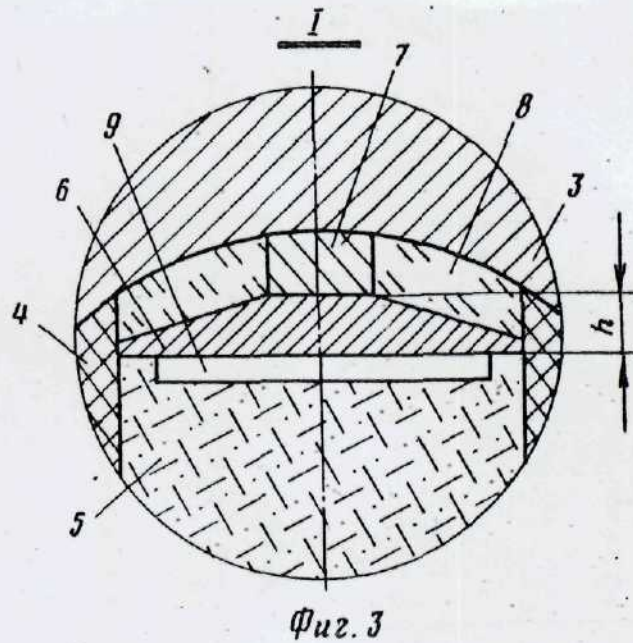
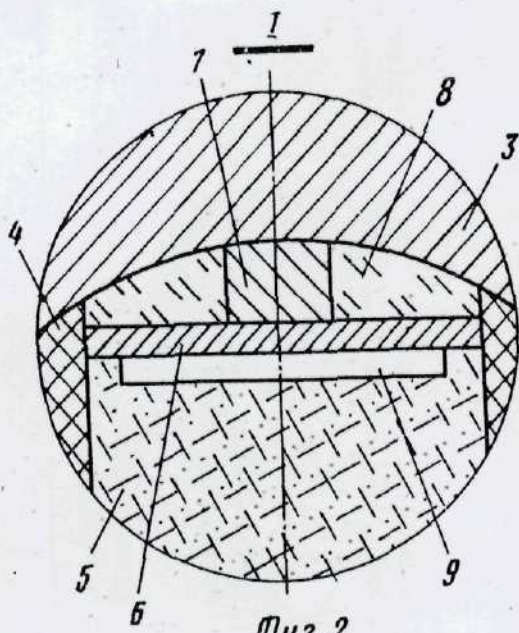
14



Продолжение табл. 3

№ пп	Доля площади периф. торцев. поверхн. заготовки от общей ее площади, для прохождения тока	Схема расположения реакц. компонентов	Состав реакционной шихты		Параметры			Степень превращения графита в алмаз, %	Содержание включений, мас. %	Кристаллографическая форма алмаза	Прочность зернистости 400/315, Н	Примечание
			растворитель, состав, мас. %	марка графита	P, кбар	T, °C	τ, мин					
6.	0,45	слой	Co-Mn (62-38) МГОСЧ		41,0	1350	15	30,0	0,8	кубооктаэдры	107	
7.	0,62	слой	Mn-Ni (60,2-39,8) МГОСЧ		40,3	1250	20	33,0	0,97	кубооктаэдры, не- много октаэдров	62	отрицат. пример.
8.	0,03	смесь	Fe-Ni (38-62) ГМЗОСЧ		42,7	1350	10	39,0	1,2	кубооктаэдры, не- много октаэдров	58	отрицат.
9.		смесь	Mn-Ni-C (51,9-47-1,1) ГМЗОСЧ		40,5	1250	10	27,0	1,9	кубооктаэдры, октаэдры	61	по прототипу





Составитель Т. Ильинская

Редактор О. Васильева Техред Л. Олейник Корректор Г. Решетник

Заказ 25/ДСП

Тираж 302

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Производственно-полиграфическое предприятие, г. Ужгород, ул. Проектная, 4