



УКРАЇНА

(19) UA (11) 75119 (13) C2  
(51) МПК (2006)  
C01B 31/00  
B01J 3/06

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВІНАХІД

### (54) СПОСІБ СИНТЕЗУ АЛМАЗІВ

1

(21) 2003098129  
(22) 01.09.2003  
(24) 15.03.2006  
(46) 15.03.2006, Бюл. № 3, 2006 р.  
(72) Соболев Валерій Вікторович  
(73) Соболев Валерій Вікторович  
(56) Соболев В.В., Бондаренко Е.В. Изменение зернового состава кристаллов алмаза при обработке продуктов синтеза в электромагнитном поле //Сверхтвердые материалы. - 1993. - №4. - С.57-58  
JP 03109932 A, 09.05.1991  
SU 1120630 A1, 19.06.1995  
SU 1570223 A1, 25.07.1995  
JP 3288536 A, 18.12.1991  
JP 63158126 A, 01.07.1988

2

RU 2199381 C1, 27.02.2003

(57) 1. Спосіб синтезу алмазів, що включає вплив температури і тиску на вуглецевмісну суміш, наступне її нагрівання й обробку під дією електромагнітного поля і виділення синтезованих алмазів із суміші, який **відрізняється** тим, що обробку вуглецевмісної суміші ведуть при температурі 600-1000K, атмосферному тиску і напруженості зовнішнього електричного поля у діапазоні від 5 до 1000В/см, при цьому у вуглецевмісну суміш додатково вводять мінерали класу карбонатів.

2. Спосіб за п. 1, який **відрізняється** тим, що обробку суміші ведуть у дискретному режимі за рахунок періодичної зміни додаткового джерела вуглецю.

Винахід відноситься до технології виробництва алмазу й алмазного інструменту.

Відомий спосіб синтезу алмазів, що включає вплив ударної хвилі на чавунний зразок, подальше нагрівання зразку і пропускання крізь нього постійного електричного струму щільністю  $10^{-4} \div 1,0 \text{ А/мм}^2$ ; при цьому зразок чавуну з феритною структурою нагрівають до температури 1250÷1500K [1].

Недоліком способу є те, що реалізація процесу подальшого вирощування обмежена недостатком атомарного вуглецю в зразку. Крім того, реалізація способу потребує значних енергетичних витрат, що зв'язані з процесом нагрівання.

Найбільш близьким є спосіб синтезу алмазів, відповідно до якого технологічну суміш металу-катализатора з графітом, вуглецем у твердому розчині і алмазами, синтезованими в камерах високого тиску (КВТ), піддають додатковій обробці, що включає нагрівання технологічної суміші і пропускання крізь неї електричного струму. У результаті одержують однорідні по розмірах (фракції 60-100мкм) кристали алмазів підвищеної міцності, збільшення середнього виходу від 6 до 15% [2].

Недолік способу полягає у тому, що проводити вирощування можливо тільки доти, поки у технологічній суміші міститься вуглець твердого розчину. Як і усі відомі способи, так і прототип не дозво-

ляють в умовах низьких термодинамічних параметрів ( $P \cdot 10^5 \div 10^6 \text{ Па}$ ,  $T$  - не більш 1000°K) реалізувати ріст алмазів до того моменту, коли буде закінчене відбирання із суміші усього "не-алмазного" вуглецю. Таким чином, даний спосіб має суттєвий недолік, що зв'язаний із принциповою неможливістю збільшення продуктивності процесу (виходу алмазів).

В основу винаходу поставлена задача збільшення продуктивності, зниження матеріальних та енергетичних витрат. Поставлена задача вирішується тим, що подальшу обробку суміші ведуть при температурі 600-1000K, атмосферному тиску й напруженості зовнішнього електричного поля у діапазоні від 5 до 1000В/см, при цьому у вуглецевміщуючу суміш додатково вводять джерело вуглецю на прикладі мінералів класу карбонатів. Наступну обробку суміші ведуть у дискретному режимі за рахунок періодичної зміни додаткового джерела вуглецю.

Удосконалення способу синтезу алмазів, у якому шляхом впливу температури, електричного й магнітного полів на технологічну суміш, введення у технологічну суміш карбонатних мінералів (додаткових джерел вуглецю) забезпечується можливість найбільш повного добору вуглецю для росту алмазів і ведення процесу синтезу дискрет-

(19) UA (11) 75119 (13) C2

но, тобто шляхом необхідних заміни джерела вуглецю з відповідною зміною параметрів обробки. При цьому зупинка процесу синтезу в часі не обмежена. Продовження нарощування здійснюється при наявності джерела, що доставляє вуглець, і відповідних впливів фізичних полів. Реалізувати аналогічний сценарій процесу неможливо в області термодинамічної стабільності алмазу, тобто вище лінії рівноваги "графіт-алмаз". Будь-яка зміна параметрів (тиску, температури) приводить до зупинки росту кристалів і появи нових центрів кристалізації відповідно до значень пересичень, що змінилися. Дискретний ріст алмазів у твердій фазі спостерігався експериментально й був уперше описаний у роботі [3]. В області термодинамічної метастабільності ріст алмазу залежить переважно від кінетичних факторів [4], а не від термодинамічних, як це має місце при синтезі в камерах високого тиску.

Високі температура й тиск, що відповідають полю термодинамічної стабільності алмазу, на діаграмі стану вуглецю можуть бути отримані в КВТ або за рахунок впливу ударної хвилі на вуглецьвміщуючий матеріал.

#### ПРИКЛАДИ РЕАЛІЗАЦІЇ СПОСОБУ (ЗАСТОСУВАННЯ УДАРНИХ ХВИЛЬ).

Приклад 1. Схема проведення експерименту відображена на Фіг.1. Готують зразки 1 із чавуну (вуглець 4%, нікель 12%, інше — залізо) у виді пластин розміром 20мм у діаметрі і 2-3мм завтовшки. При цьому зразок може складатися з декількох пластин, що щільно прилягають одна до одної. Зразок укладають у сталеву обойму 2. Пластина-ударник 3 установлюється на деякій відстані від поверхні зразку. При цьому пластина прилягає до заряду вибухової речовини (ВР) 4, який виготовляють із сплаву ТГ 30/70 (швидкість детонації такої речовини складає 7,25км/с). Збудження детонації у

заряді ВР здійснюється електродетонатором 5. Під впливом тиску продуктів детонації пластина-ударник падає на поверхню зразку з великою швидкістю, за рахунок чого збуджує у ньому ударну хвилю. За розрахунками тиск у зразку дорівнює 80ГПа.

Після ударно-хвильової обробки пластини встановлюють у середину котушки зі струмом 2, Фіг.2, а між ними розміщують карбонатний мінерал 6 (у наведених прикладах використовувався сидерит). Товщина прошарків сидериту складала 5÷7мм. Пластини з чавуну й сидерит притискувалися з торців електродами 7, 8. Температура нагріву з початку до кінця експерименту контролювалася термopарою, що була розміщена у середині котушки. Нагрівання зразків здійснювалося шляхом пропускання постійного струму крізь котушку. Максимальна температура нагрівання - 700К. Електричне поле напруженістю 200В/см створювалося за допомогою джерела живлення 9, що стабілізує напругу й величину струму. У результаті дисоціації сидериту утворювалися окисли вуглецю, що і були додатковим джерелом атомарного вуглецю для подальшого нарощування алмазів. Дисоціація окислів вуглецю переважно здійснювалася на поверхні алмазу в полі іонів [5]. При цьому процес росту цілком контролюється кінетичними параметрами, тобто поверхнею, на якій відбувається дисоціація молекул CO і CO<sub>2</sub> [4].

Дані, що отримані за прикладом 1, подані у табл.1.

Приклади 2-5. Відрізняються величиною температури нагрівання й напруженості полю (див. табл.1).

Приклад 6. Відрізняється від прикладів 1-5 тим, що здійснювалася триразова зміна зразків сидериту. Усі дані по прикладах подані у табл.1.

Таблиця 1

Параметри обробки	Приклади					
	1	2	3	4	5	6
Тиск ударної хвилі 80ГПа	+	+	+	+	+	+
Додаткова обробка протягом 180 хвилин при напруженості електричного поля, В/см	200	5	5	1000	1000	200
Температура, К	700	570	1000	570	1000	700
Триразова зміна зразків сидериту	-	-	-	-	-	+
Максимальний розмір монокристалів, мкм	30	Окремі кристали	≤10	≤10	≤20	80

\*) вибухові алмази являють собою полікристали, які складені з мікромонокристалів, що мають середні розміри не більш 0,01мкм (значення розміру наведено за даними різних авторів)

#### ПРИКЛАДИ РЕАЛІЗАЦІЇ СПОСОБУ З ВИКОРИСТАННЯМ СИНТЕЗУ У КВТ.

Приклад 7. Синтез алмазу здійснювався за стандартним режимом Р649/0,5 у камерах високого тиску. Склад вихідної суміші: Ni - 20%, Mn - 30%, графіт -50% вагових. Тиск у камері -4,7ГПа, температура ~1620К.

Після синтезу в камерах високого тиску технологічну суміш Ni-Mn-C, що представляє металевий сплав Ni-Mn із кристалами алмазів, графіту та вуглецю у твердому розчині 10 розміщали у здрібне-

ному сидериті 6 і цей зразок установлювали у термopіч 2. Зразок стискували електродами 7, 8, Фіг.2а. Напруженість електричного полю складала 200В/см, температура нагрівання - 700К. Результати додаткової обробки за прикладом представлені на Фіг.3, 4, та у табл.2.

Приклади 8-11. Підготовку суміші, її обробку у КВТ, додаткову термоелектричну обробку проводять як і в прикладі 7. Відмінність полягає у величині параметрів термоелектричної обробки. Результати синтезу подані у табл.2.

Приклад 12. Режими та умови синтезу відрізняються від наведених у прикладі 7 тим, що здійснювалася триразова зміна зразків сидериту. Кожен

етап додаткової обробки в термоелектричному полі проводили протягом 180 хвилин.

Таблиця 2

Умови синтезу	Приклади					
	7	8	9	10	11	12
1. Синтез алмазів у КВТ: $P \sim 4,7 \text{ ГПа}$ , $T \sim 1620 \text{ K}$	+	+	+	+	+	+
2. Додаткова обробка протягом 180 хвилин: - напруженість електричного поля, В/см	250	5	5	1000	1000	200
- температура, К	700	600	1000	600	1000	700
3. Триразова зміна зразків сидериту	-	-	-	-	-	+
4. Наявність основної фракції, %	32,5	21	25	22	26	37
5. Середній приріст алмазів на 100г одержаних кристалів, %	15,7	2,2	5,6	1-8	-	18
6. Середній приріст міцності на одноосовий стиск зернистостей 100/80, %	24	18	20	14	12	27

Збільшення маси зернистостей до 125мкм (100/80) обумовлене розпадом друз, які складають основну масу алмазів і мають розміри, що перевищують 125мкм (див. Фіг.4). Таким чином, додаткова обробка дозволяє дуже істотно підвищити якість синтезованих кристалів алмазу за рахунок переважного виходу одного діапазону зернистостей і збільшення їхньої міцності.

Діапазон температур додаткової обробки вуглецьвміщуючої суміші, яка включає алмази, обмежений знизу 600K, а зверху - температурою 1000K. Використовуючи як додаткове джерело вуглецю карбонатні мінерали (сидерит, магнезит, кальцит і ін.), поріг температур знизу обумовлений тим, що нижче 600K дисоціації сидериту на іони  $\text{Fe}$  і  $\text{CO}_3$  не спостерігається. Таким чином, нестійкий іон  $\text{CO}_3$  не виникає і, як наслідок, не утвориться вільний вуглець при розпаді  $\text{CO}_3$  на  $\text{CO}_2 + \text{O}$  з наступною дисоціацією  $\text{CO}_2$  на вуглець і кисень.

Використовуючи інші карбонатні мінерали, наприклад, кальцит, процес дисоціації на  $\text{Ca}$  і  $\text{CO}_3$  із наступним розпадом  $\text{CO}_3$  на вуглець і кисень відбувається (у залежності від умісту  $\text{CaCO}_3$ ) у діапазоні 1000-1300K. Однак при температурах 1300K і вище спостерігається розчинення кристалів алмазу.

Таким чином, у зазначеному температурному діапазоні рекомендується використовувати в якості найбільш ефективного додаткового джерела вуглецю наступні мінерали: сидерит, смітсоніт, церусит, азурит, монгеймит, олигоніт, брейнерит, родохрозит.

Діапазон напруженості електричного поля, який був установлений експериментально, обумовлений ефективністю дисоціації окислів вуглецю - продуктів розпаду карбонатних мінералів. Інтенсивність поверхневих хімічних процесів залежить не тільки від наявності й величини зарядів на поверхні, але і щільності їхнього розподілу.

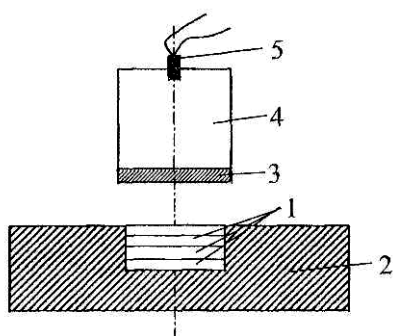
Збільшення напруженості за верхню межу (вище 1000В/см) не дає помітних змін у результатах. Подальше збільшення приводить до дестабілізації процесу нарощування, а вплив при напруженості нижче 5В/см практично не викликає помітного росту алмазів, але зміцнюючий ефект зберігається за рахунок дії магнітного поля котушки.

Вибір карбонатних мінералів в якості джерела вуглецю ґрунтується на закономірностях виявленого нового фізичного ефекту - стрибкоподібного збільшення електропровідності карбонатів при нагріванні та дії електричного поля [5]. Дисоціація  $\text{CO}_2$  і  $\text{CO}$  у полі кулонівських зарядів (поверхневих іонів) настає на самому початку розпаду карбонату. При звичайному нагріванні діапазон температур від початку розпаду карбонату (будь-якого) до закінчення перетворень складає декількох сотень градусів. При цьому молекули окислів вуглецю у всьому цьому діапазоні температур залишаються стійкими. Дисоціація молекул протікає тільки при впливі зовнішнього електричного поля.

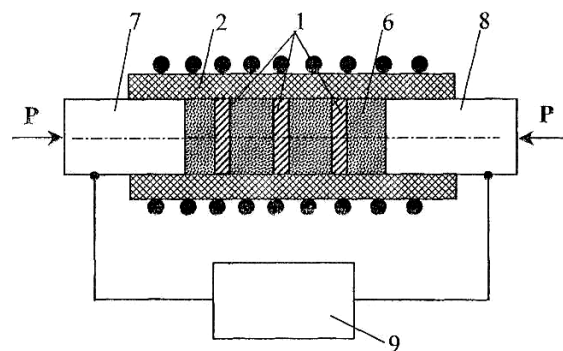
Оскільки процес нарощування алмазів ведеться у глибокій термодинамічно метастабільній області (відповідно до діаграми стану вуглецю), то запропонований спосіб передбачає також і дискретні режими нарощування. Розрив у часі між процесами росту не обмежується. У таких режимах можливий синтез алмазів із наперед заданими параметрами.

#### Джерела

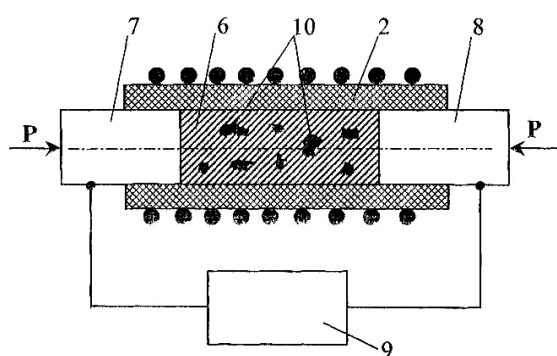
1. №1400010 (СССР), С01В31/00, 31/06. - Спосіб вирощування кристаллов алмаза//В.В.Соболев, В.Я.Слободской, Е.А.Семенов, Л.В.Морозенко. - не публ.
2. Соболев В.В., Бондаренко Е.В. Изменение зернового состава кристаллов алмаза при обработке продуктов синтеза в электромагнитном поле//Сверхтвердые материалы. - 1993. - №4. - С.54-55.
3. Соболев В.В., Слободской В.Я., Баранов П.Н., Хоменко Ю.Т. Синтез алмаза в метастабильной области и некоторые вопросы его природного образования//ЗВМО-1992. -№3. -С.118-123.
4. Соболев В.В., Ярковой Г.О., Чернай А.В. Синтез алмаза. 3. Теоретические исследования с применением квантовомеханических методов расчета//Минералогический журнал - 1994. - №5/6. - С.23-30.
5. Соболев В.В., Орлинская О.В., Нестеренко И.В. Скачкообразное увеличение электрического сопротивления образцов сидерита в результате влияния температуры и электрического поля//Відомості академії гірничих наук України. -1997. -№4. -С.25-27.



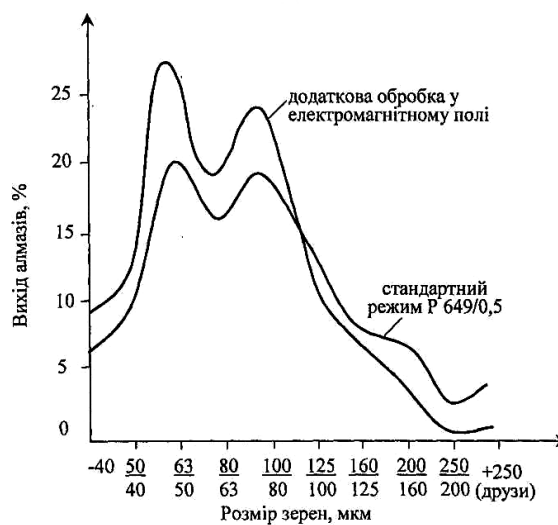
Фіг. 1



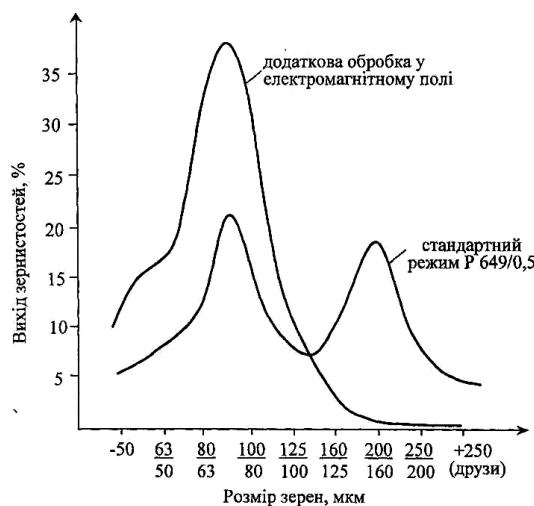
Фіг. 2



Фіг. 2а



Фіг. 3



Фіг. 4