



УКРАЇНА

(19) UA (11) 10920 (13) C1(51) 5 C 01 B 31/06; C 22 C 38/02ДЕРЖАВНЕ
ПАТЕНТНЕ
ВІДОМСТВООПИС ДО ПАТЕНТУ
НА ВІНАХІД

(54) РОЗЧИННИК ВУГЛЕЦЮ ДЛЯ СИНТЕЗУ АЛМАЗІВ

1

(21) 94051722

(22) 30.05.94

(24) 25.12.96

(46) 25.12.96. Бюл. № 4

(56) Патент США № 2947609, кл. 23-209.1, 1960.

(72) Боримський Олександр Іванович, Нагорний Петро Арсенійович

(73) Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України (UA)

(57) 1. Растворитель углерода для синтеза алмазов, включающий железо и марганец, отличающийся тем, что он дополнительно содержит кремний при следующих соотношениях компонентов, мас. %:

2

железо 30,0 – 80,0

марганец 15,0 – 65,0

кремний 0,5 – 8,5

2. Растворитель углерода по п.1, отличающийся тем, что он дополнительно содержит, по крайней мере, один легирующий элемент, выбранный из следующего ряда: ванадий, ниобий, тантал, медь, хром, молибден, вольфрам, кобальт, никель, в количестве 0,5 – 20,0 мас. %.

3. Растворитель углерода по пп. 1 и 2, отличающийся тем, что он дополнительно содержит углерод в количестве 0,2 – 5,0 мас. %.

Изобретение относится к области производства синтетических алмазов при высоких давлениях и температурах в области термодинамической стабильности алмаза и может быть использовано для получения алмазных порошков, применяемых для изготовления различных видов алмазного инструмента.

Наиболее близким по технической сущности к заявляемому изобретению является растворитель углерода, содержащий железо и марганец [1].

Указанный растворитель содержит широко распространенные в природе и дешевые компоненты, позволяет снизить термодинамические параметры процесса синтеза до 6,3 – 6,5 ГПа и 1400 – 1600°C, обеспечивает значительное содержание в продукте синтеза кристаллов крупнее 200 мкм.

Хотя достигнутое снижение давления и температуры при использовании в качестве растворителя углерода сплавов железа с марганцем несколько ослабляет требования к АД, но оставляет их достаточно жесткими, что не позволяет достигать высоких технико-экономических показателей процесса синтеза и вообще исключает возможность использования при синтезе АД со стальными рабочими элементами. Это является следствием недостатка растворителя.

Так как железо и марганец являются активными карбидообразующими элементами, а высокое давление способствует стабилизации карбидов, то растворимость углерода в указанном растворителе весьма незначительна, что приводит к сравнительно низкой технологичности процесса синтеза в целом.

(19) UA (11)10920(13) C1

Кроме того, качество получаемых алмазных порошков весьма низкое из-за большого содержания в них металлических включений; получаемый продукт состоит в основном из кристаллов с низким коэффициентом изометричности 1,10 – 1,18 (т.е. кристаллов октаэдрического габитуса и удлиненных сростков, которые имеют низкую механическую прочность). Таким образом, марочный состав получаемого продукта весьма низок (максимум в области АС6–АС15), что является следствием еще одного недостатка растворителя.

В основу изобретения поставлена задача такого совершенствования растворителя углерода для синтеза алмазов, в котором за счет введения в него дополнительных компонентов и изменения соотношения компонентов обеспечивается увеличение растворимости углерода и, как следствие, повышение степени превращения графита в алмаз при таком снижении термодинамических параметров процесса, которое позволяет использовать АВД со стальными рабочими элементами; повышение коэффициента изотермичности и содержания в продукте синтеза монокристаллов алмазов крупных фракций, улучшение технологичности процесса в целом, причем растворитель содержит только широко распространенные и достаточно дешевые компоненты.

Эта задача решается тем, что растворитель углерода для синтеза алмазов, содержащий железо и марганец, согласно изобретению, дополнительно содержит кремний при следующем соотношении компонентов, мас. %:

железо	30 – 80
марганец	15 – 65
кремний	0,5 – 8,5.

Кроме того, растворитель может дополнительно содержать по крайней мере один легирующий элемент, выбранный из следующего ряда: ванадий, ниобий, тантал, медь, хром, молибден, вольфрам, кобальт, никель, в количестве 0,5 – 20,0 мас. %.

Растворитель также может дополнительно содержать углерод в количестве 0,2 – 5,0 мас. %.

Указанные выше результаты достигаются при использовании растворителя при синтезе алмазов, т.е. при высоких термодинамических параметрах в процессе контактного взаимодействия растворителя с углеродом (графитом).

Научной основой предлагаемого изобретения являются выполненные нами исследования контактного взаимодействия в твердой и жидкой фазах сплавов Fe–Mn–Si

различного состава с углеродом (графитом) при высоких давлениях.

Приводя к выклиниванию цементитного ликвидуса и способствуя появлению аустенитно-углеродной эвтектики в системе железо-углерод при высоких давлениях, кремний одновременно существенно снижает растворимость углерода в расплавах. Так, при 5,0 ГПа повышение содержания кремния в сплаве Fe–Si с 3,0 до 8,5 мас. % приводит к снижению содержания углерода в эвтектике Fe–Si–C более, чем вдвое (с 6,0 мас. % до 2,8 мас. %).

Процессы в системе Mn–Si при высоких давлениях отличаются от аналогичных в системе Fe–Si прежде всего несколько более высокой растворимостью углерода: при 5,0 ГПа повышение содержания кремния в сплаве Mn–Si с 3,0 до 8,5 мас. % приводит к снижению растворимости углерода в расплаве Mn–Si–C с 8,3 до 4,0 мас. %.

Введение кремния в систему Fe–Mn приводит, во-первых, к снижению температуры плавления эвтектики Fe–Mn–Si–C, а во-вторых, к аномальному (примерно в 1,5 раза) повышению растворимости углерода в расплаве по сравнению с системой Fe–Si–C при одном и том же содержании кремния и более чем в 3 раза по сравнению с системой Fe–Mn, без кремния. Кроме того, кремний способствует процессу образования углеродной эвтектики, а, значит, и алмазообразованию.

В соответствии с изложенным, введение кремния в систему Fe–Mn и должно приводить к растворимости углерода в больших количествах. Но особенность ситуации заключается в том, что эта растворимость оказывается выше не только растворимости для системы Fe–Si–C, но и для системы Mn–Si–C. Например, при 5,0 ГПа для сплавов, содержащих 5,0 мас. % кремния в исходном состоянии, растворимость углерода в расплаве составляла для систем соответственно: Fe–Si – 4,8 мас. %, Mn–Si – 6,9 мас. %, Fe–Mn–Si – 7,5 мас. % (в последнем случае массовое соотношение железа к марганцу составляло 3:2), т.е. оказывается, что растворимость углерода в тройной системе Fe–Mn–Si не является аддитивной функцией содержания Fe и Mn.

При этом необходимо подчеркнуть, что для сплавов железо-марганец, не содержащих кремния, подобная аномалия не наблюдается.

Указанные факторы приводят к достижению следующих технических результатов: увеличению растворимости углерода и снижению термодинамических параметров процесса с одновременным повышением

степени превращения графита в алмаз при высоком содержании прочных изометрических кристаллов, в том числе крупнее 200 мкм, а также улучшению технологичности процесса синтеза алмазов.

Таким образом, новый состав растворителя обнаруживает новые свойства, которые и обеспечивают решение поставленной задачи.

Из изложенного вытекает диапазон содержания каждого из компонентов.

При содержании кремния в растворителе менее 0,5 мас. % его влияние на процесс с точки зрения решаемой задачи практически не ощущается, а при повышении содержания свыше 8,5 мас. % при любом массовом соотношении железа к марганцу изменяется механизм диффузии углерода в сплав в твердой фазе: осуществляется переход от диффузии по зернам к диффузии по границам зерен. В этом случае для начала контактного плавления необходимо значительно повысить температуру, что приводит к описанным выше негативным последствиям.

Аналогично при содержании марганца в сплаве менее 15,0 мас. % его влияние на процесс с точки зрения решаемой задачи практически не ощущается, так как в этом случае не происходит в ощутимой степени ни снижения температуры плавления системы, ни растворимости углерода.

При содержании марганца в растворителе более 65,0 мас. % в случае контакта последнего с углеродом при высоком давлении стабилизируется карбид марганца Mn_7C_3 , который более устойчив, чем карбид железа (цементит) Fe_3C . Поэтому при увеличении содержания марганца в сплаве свыше 65 мас. % для выклинивания карбидной эвтектики необходимо повышать содержание кремния свыше 8,5 мас. %, что, как уже отмечалось, невозможно. Поэтому в данном случае резко возрастают термодинамические параметры процесса синтеза, что противоречит решаемой задаче.

Снижение содержания железа в растворителе ниже 30,0 мас. % способствует стабилизации устойчивых карбидов марганца с описанными выше последствиями, а повышение содержания железа свыше 80,0 мас. % имеет своим следствием значительное снижение растворимости углерода в расплаве, что приводит к снижению степени превращения графита в алмаз и повышению термодинамических параметров процесса.

Оптимальными с точки зрения решаемой задачи являются составы растворителя, который содержит указанные компоненты

при следующем соотношении, мас. %: железо – 50 – 75, марганец – 20 – 45, кремний – 4–6.

Введение в растворитель по крайней мере одного легирующего элемента, выбранного из следующего ряда: ванадий, ниобий, тантал, медь, хром, молибден, вольфрам, кобальт, никель, способствует повышению степени превращения графита в алмаз. Медь, кобальт и никель, действуют подобно кремнию, способствуя выклиниванию карбидной эвтектики, но в отличие от кремния не препятствуют диффузии углерода в растворитель в твердой фазе.

Остальные легирующие элементы, являющиеся сильнокарбидообразующими, образуют карбидные центры кристаллизации уже в период диффузии углерода в твердой фазе.

Во всех случаях содержания легирующего элемента менее 0,5 мас. % с точки зрения решаемой задачи не оказывает влияния на процесс синтеза, а при его содержании более 20 мас. % степень превращения графита в алмаз снижается: для меди, никеля и кобальта из-за эффекта значительного разбавления растворителя, а в остальных случаях из-за слишком большого количества центров кристаллизации, когда зародившиеся кристаллы препятствуют росту друг друга.

Дополнительное введение в состав растворителя углерода, когда он равномерно распределен по объему, приводит к сокращению инкубационного периода процесса синтеза, и, как следствие, к более высокой средней скорости массовой кристаллизации, выражаемой в массе продукта, образующегося за единицу времени в данном реакционном объеме. Таким образом, представляется возможность получить те же и даже более высокие технические результаты за более короткое время, т.е. повысить технико-экономические показатели процесса синтеза (в т.ч. за счет снижения расхода на единицу продукции оснастки, энергии и т.д.).

При этом содержание углерода менее 0,2 мас. % не оказывает влияния на процесс с точки зрения решаемой задачи. Повышение содержания углерода свыше 5,0 мас. %, как показали наши исследования, также не оказывает влияния на процесс с точки зрения решаемой задачи, но значительно ухудшает механические свойства сплава, сильно охрупчивая его. Последнее вызывает значительные трудности при получении нужных фракций растворителя при его дроблении. Поэтому содержание углерода в растворителе свыше 5,0 мас. % нецелесообразно.

Приводим примеры конкретного осуществления изобретения, данные в сравнении с примерами применения растворителя известного состава по прототипу.

Во всех примерах для приготовления растворителя использовали порошки технического железа марки ПЖ2М ГОСТ 9849-74, марганец марки Мр1 ГОСТ 6008-75 с размерами частиц не более 10 мм и кремний марки КрО ГОСТ 2169-73 в виде частиц с размером не более 3 мм.

Для приготовления растворителя его компоненты, взятые в требуемом массовом соотношении, смешивали в смесителе, затем загружали в алундовый или кварцевый тигель плавильной установки, нагревали до получения расплава, который выдерживали в течение 5-7 мин, а затем охлаждали до комнатной температуры.

Полученные слитки измельчали путем порезки на токарном станке с помощью специальных резцов. Полученную стружку рассеивали на ситах с отбором для опытов по синтезу алмазов частиц основной зернистостью 1600/500. При этом допускалось содержание частиц мельче 500 мкм и крупнее 1600 мкм не более чем по 5 мас. %.

Полученный растворитель использовали как один из компонентов реакционной шихты, для приготовления которой брали в одинаковом массовом соотношении частицы растворителя и порошок графита марки ГМЗ-ОСЧ-7-3 по ТУ 48-20-90-70. Порошок графита имел основную фракцию 500/250 с содержанием частиц размером менее 250 мкм и более 500 мкм не более по 3 мас. %.

Компоненты шихты смешивали в течение 1 часа для получения однородной смеси.

Шихту, количество которой в каждом опыте составляло 40 г, предварительно прессовали в пресс-форме давлением порядка 700 кгс/см², а затем перепрессовывали в контейнер АВД и подвергали воздействию давления $4,8 \pm 0,1$ ГПа и температуры $1270 \pm 20^\circ\text{C}$. Нагрев осуществляли пропусканием через шихту электрического тока в течение заданного времени. После окончания нагрева и охлаждения содержимого контейнера снижали давление и извлекали продукт синтеза, который подвергали дроблению и обработке кислотами и окислителями для удаления металла и непревратившегося в алмаз графита.

Полученные алмазные порошки подвергали дроблению для разделения сростков, затем в соответствии с ГОСТ 9206-80 исследовали их фрикционный состав, коэффициент изометричности, определяли

механическую прочность, в зависимости от которой устанавливали марочный состав продукции.

Подготовку растворителя и синтез по прототипу осуществляли аналогично.

Пример 1. Растворитель углерода – сплав состава (мас. %) Fe (76) Mn (19) Si (5).

Технологические параметры процесса синтеза: давление 4,8 ГПа, температура 1270°C , длительность нагрева шихты 10 минут.

Выполнено 22 цикла синтеза, получено в среднем 3,23 г алмазов за цикл, т.е. степень превращения графита в алмаз составляла 16,2 мас. %.

Содержание монокристаллов крупнее 200 мкм в продукте синтеза – 50,2 мас. %.

Коэффициент изометричности полученных кристаллов находится в диапазоне 1,05 – 1,15, а марочный состав для различных зернистостей – от АС15 до АС65.

Были приготовлены растворители (примеры 2 – 11) при граничных и при выходе за граничные значения содержания входящих в него компонентов, а также при тех же условиях изготовления и синтеза по прототипу (пример 12). Данные сведены в табл. 1 (прилагается).

Пример 12 (по прототипу). Растворитель углерода – сплав состава Fe (50) Mn (50), для которого характерны минимальные термодинамические параметры в системе Fe-Mn.

Технологические параметры процесса синтеза полностью повторяют условия примера 1.

Выполнено 18 циклов синтеза, получено в среднем 2,50 г алмазов за цикл, т.е. степень превращения графита в алмаз составляла 12,5 мас. %.

Содержание монокристаллов крупнее 200 мкм в продукте синтеза – 39,5 мас. %.

Коэффициент изометричности полученных кристаллов находился в диапазоне 1,10 – 1,18, а марочный состав – от АС15 до АС32.

Для исследования влияния легирующих элементов на процесс синтеза использовали растворитель состава Fe (57) Mn (38) Si (5) по примеру 5.

Пример 13. Растворитель углерода – 99,5 мас. % сплава состава, приведенного в примере 5, и 0,5 мас. % легирующего элемента – ванадия.

Условия эксперимента аналогичны примеру 1.

Выполнено 20 циклов синтеза, получено в среднем 4,20 г алмазов за цикл, что соответствует степени превращения графита в алмаз 21,0 мас. %.

Были изготовлены растворители (примеры 14 – 48) при постоянной соотношении основных компонентов и различных содержаниях легирующих элементов (в том числе граничных и за пределами), которые испытывались при идентичных технологических параметрах процесса синтеза, приведенных в примере 13. Данные сведены в табл.2 (прилагается).

Необходимо подчеркнуть, что прочие показатели эффективности в примерах 13 – 40 не уступали одноименным примера 5 табл.1.

Для исследования влияния углерода, введенного в состав растворителя в процессе его изготовления, использовали растворитель того же состава Fe (57) Mn (38) Si (5) по примеру 5.

Пример 49. Растворитель углерода – 99,8 мас. % сплава состава, приведенного в примере 5, и 0,2 мас. % углерода.

Технологические параметры процесса синтеза: давление – 4,8 ГПа, температура – 1270°C, длительность нагрева шихты – 9 минут.

Выполнено 25 циклов синтеза, получено в среднем 4,40 г алмазов за цикл, т.е. степень превращения графита в алмаз составляла 22,0 мас. %.

Другие показатели эффективности не уступали аналогичным примера 5.

Были изготовлены растворители (примеры 50 – 53) при граничных и при выходе за граничные значения содержания углерода в растворителе, которые использовались при идентичных технологических параметрах процесса синтеза, приведенных в примере 49. Данные сведены в табл.3 (прилагается). При этом прочие показатели эффективности в примерах 50 – 51 не уступали одноименным примера 5 табл.1.

Таким образом, как следует из табл. 1–3, использование изобретения позволяет не менее чем в 1,2 – 1,4 раза повысить производительность процесса синтеза алмазов по сравнению с технологией, при котором применяется известный растворитель. При этом не менее чем в 1,2 раза увеличивается содержание в продукте синтеза кристаллов крупнее 200 мкм, повышается их изометричность, что влечет за собой улучшение марочного состава получаемых порошков (от AC32 с применением известного растворителя до AC65 с применением заявляемого).

Кроме того, применение растворителя, содержащего в своем составе равномерно распределенный углерод, позволяет увеличить среднюю массовую скорость кристаллизации до 30%. За счет этого представляется возможность уменьшить длительность процесса синтеза без ухудшения его технических показателей, что значительно повышает экономические показатели технологического процесса в целом.

Необходимо также отметить, что при наличии возможности повышения технологических параметров процесса (это связано прежде всего с применением АВД с твердосплавными рабочими элементами) растворитель предлагаемого состава можно применять для получения алмазов других марок, прежде всего AC2 и AC6.

Применение заявляемого растворителя углерода позволит организовать в Украине и России промышленный синтез алмазов на базе недефицитных природных ресурсов (железо, марганец) и в значительной степени избавиться от необходимости использования дефицитного и дорогого никеля.

Таблица 1

Влияние состава растворителя углерода на показатели эффективности процесса синтеза алмазов

Объект испытаний	№№ пп	Состав растворителя, мас. %			Показатели эффективности			
		железо	марганец	кремний	Степень превращения графита в алмаз, мас. %	Содержание кристаллов крупнее 200 мкм, мас. %	Коэффициент изометричности кристаллов	Марочный состав
Заявляемый состав	1.	76,0	19,0	5,0	16,2	50,2	1,05-1,15	AC15-AC65
	2.	30,0	65,0	5,0	19,0	55,3	1,05-1,15	AC15-AC65
	3.	80,0	19,5	0,5	15,1	40,3	1,05-1,15	AC15-AC65
	4.	76,5	15,0	8,5	16,3	48,1	1,05-1,15	AC15-AC65
	5.	57,0	38,0	5,0	20,5	58,1	1,05-1,15	AC15-AC65

Продолжение табл. 1

Объект испытаний	№ пп	Состав растворителя, мас. %			Показатели эффективности			
		железо	марганец	кремний	Степень превращения графита в алмаз, мас. %	Содержание кристаллов крупнее 200 мкм, мас. %	Коэффициент изометричности кристаллов	Марочный состав
Заявляемый состав	6.	28,0	64,0	8,0	8,1	37,0	1,18-1,22	AC15-AC20
	7.	82,0	16,0	2,0	7,5	36,3	1,10-1,18	AC15-AC32
	8.	59,7	40,0	0,3	10,0	32,1	1,10-1,18	AC15-AC32
	9.	50,0	41,0	9,0	10,9	37,5	1,18-1,22	AC15-AC20
	10.	78,5	13,5	8,0	12,1	34,8	1,18-1,22	AC15-AC20
	11.	31,0	68,0	1,0	11,2	37,2	1,18-1,22	AC15-AC20
По прототипу	12.	50,0	50,0	-	12,5	39,5	1,10-1,18	AC15-AC32

Таблица 2

Влияние легирующих элементов на степень превращения графита в алмаз

Объект испытаний	№ пп	Содержание растворителя, мас. %	Состав и содержание (мас. %) легирующих элементов								Степень превращения графита в алмаз, мас. %	
			ванадий	ниобий	тантал	медь	хром	молибден	вольфрам	кобальт		никель
Заявляемый состав	13	99,5	0,5	-	-	-	-	-	-	-	-	20,8
	14	80,0	20,0	-	-	-	-	-	-	-	-	20,9
	15	85,0	15,0	-	-	-	-	-	-	-	-	22,1
	16	99,5	-	0,5	-	-	-	-	-	-	-	20,9
	17	80,0	-	20,0	-	-	-	-	-	-	-	20,8
	18	85,0	-	15,0	-	-	-	-	-	-	-	22,3
	19	99,5	-	-	0,5	-	-	-	-	-	-	20,9
	20	80,0	-	-	20,0	-	-	-	-	-	-	20,7
	21	85,0	-	-	15,0	-	-	-	-	-	-	22,4
	22	99,5	-	-	-	0,5	-	-	-	-	-	20,8
	23	80,0	-	-	-	20,0	-	-	-	-	-	20,7
	24	85,0	-	-	-	15,0	-	-	-	-	-	22,6
	25	99,5	-	-	-	-	0,5	-	-	-	-	20,8
	26	80,0	-	-	-	-	20,0	-	-	-	-	20,9
	27	85,0	-	-	-	-	15,0	-	-	-	-	22,9
	28	99,5	-	-	-	-	-	0,5	-	-	-	21,0
	29	80,0	-	-	-	-	-	20,0	-	-	-	20,9
	30	85,0	-	-	-	-	-	15,0	-	-	-	22,1
31	99,5	-	-	-	-	-	-	0,5	-	-	20,9	
32	80,0	-	-	-	-	-	-	20,0	-	-	20,8	
33	85,0	-	-	-	-	-	-	15,0	-	-	22,2	

Продолжение табл 2

Объект испытаний	№№ пп	Содержание растворителя, мас. %	Состав и содержание (мас. %) легирующих элементов								Степень превращения графита в алмаз, мас. %	
			ванадий	ниобий	тантал	медь	хром	молибден	вольфрам	кобальт		никель
Заявляемый состав	34.	99,5	-	-	-	-	-	-	-	0,5	-	20,8
	35.	80,0	-	-	-	-	-	-	-	20,0	-	20,7
	36.	85,0	-	-	-	-	-	-	-	15,0	-	22,5
	37.	99,5	-	-	-	-	-	-	-	-	0,5	20,9
	38.	80,0	-	-	-	-	-	-	-	-	20,0	20,7
	39.	85,0	-	-	-	-	-	-	-	-	15,0	22,7
	40.	85,0	-	5,0	-	5,0	-	5,0	-	-	-	22,4
	41.	99,7	0,3	-	-	-	-	-	-	-	-	20,5
	42.	79,0	21,0	-	-	-	-	-	-	-	-	20,0
	43.	99,7	-	-	-	0,3	-	-	-	-	-	20,5
	44.	79,0	-	-	-	21,0	-	-	-	-	-	19,8
	45.	99,7	-	-	-	-	-	-	0,3	-	-	20,5
	46.	79,0	-	-	-	-	-	-	21,0	-	-	19,9
	47.	99,7	-	-	-	-	-	-	-	-	0,3	20,5
	48.	79,0	-	-	-	-	-	-	-	-	21,0	19,7

Таблица 3

Влияние углерода, равномерно распределенного по объему растворителя, на показатели процесса

Объект испытаний	№№ пп	Содержание (мас. %)		Длительность процесса синтеза, мин.	Степень превращения графита в алмаз, мас. %	Средняя массовая скорость роста алмазов, г/мин
		растворителя	углерода			
Заявляемый состав	5	100,0	-	10	20,5	0,41
	49	99,8	0,2	9	22,0	0,49
	50	95,0	5,0	9	24,0	0,53
	51	97,0	3,0	9	24,1	0,54
	52	99,9	0,1	9	17,2	0,38
	53	94,0	6,0	9	24,0	0,53

Упорядник

Техред М.Моргентал

Коректор Л. Філь

Замовлення 4038

Тираж

Підписне

Державне патентне відомство України,
254655, ГСП, Київ-53, Львівська пл., 8

Відкрите акціонерне товариство "Патент", м. Ужгород, вул.Гагаріна, 101

