

Первый слой сформирован путем реакционной диффузии, он составляет первую зону. Методами микродифракционного фазового анализа установлено, что слой I сформирован исключительно кристаллитами (зернами) карбида на основе железа (θ -Fe₃C, ϵ -Fe₃C, Fe₂₀C₉).

Второй и третий слои являются промежуточными и формируют вторую зону. В них наряду с реакционной диффузией протекала и объемная диффузия атомов углерода. Выполненные фазовые исследования выявили присутствие в данных слоях (в слоях II – III) кристаллитов карбидной фазы, объемная доля которых ~50% (первую половину из них составляют частицы карбида на основе железа, вторую – специальные карбиды на основе хрома M₂₃C₆) и зерен α - и γ -фаз (твердых растворов на основе α - и γ -железа, металлическая фаза).

Ниже третьего слоя материал обладает хорошо выраженной зеренной структурой и состоит из смеси α - и γ -фаз и карбидов Fe₃C и M₂₃C₆. Здесь реакционная диффузия уже не имела места, а объемная диффузия углерода по кристаллической решетке с удалением от поверхности протекала с затуханием. Слои IV–VI составляют третью зону в структуре материала. Основной фазой в IV слое является аустенит – γ -твердый раствор на основе железа, также присутствуют α -фаза и карбиды железа (цементит) и хрома (M₂₃C₆). Слой V: основа – α -фаза, присутствуют γ -фаза, цементит и специальный карбид M₂₃C₆. Слой VI: основа – α -фаза, присутствуют цементит и специальный карбид M₂₃C₆. И, наконец, VII слой (центральная часть образца) – слой исходного материал. Здесь основа – α -фаза, присутствуют цементит и специальный карбид M₂₃C₆.

Таким образом, науглероживание стали 9ХФ сопровождается формированием градиентной структуры, характеризующейся закономерным изменением концентрации углерода и фазового состава стали по мере удаления от поверхности обработки. Зонное и слоевое строение материала свидетельствует о том, что выявленные на данном масштабном уровне градиенты могут быть отнесены к дискретному типу, при котором параметр, характеризующий состояние материала (к примеру, фазовый состав и объемная доля фаз), изменяется скачком.

ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ Al₂O₃ НА ПРОЧНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕЗИРУЕМЫХ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

Дутов А. Г., Игнатенко О. В., Комар В. А.

*ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск, Беларусь,
Ignatenko@ifftp.bas-net.by*

Как известно, некоторые вводимые в реакционную шихту добавки [1] могут оказывать существенное влияние как на процессы алмазообразования, так и на свойства самих получаемых кристаллов. В частности, они могут изменять поверхностную энергию границы раздела зародыш алмаза – расплав и тем самым оказывать влияние на пересыщение системы, а также влиять на вязкость расплава и, следовательно, на растворимость углерода в расплаве металла. Кроме того, некоторые добавки являются дополнительными центрами кристаллизации.

В частности, оксид алюминия в условиях высоких давлений и температур может активно взаимодействовать с компонентами расплава шихты, образуя ряд соединений с марганцем, никелем и углеродом [2] и тем самым изменять количественный и качественный состав расплава. Этим он и привлек наше внимание.

Синтез кристаллов алмаза осуществлялся из шихты представляющей собой спрессованную смесь порошков никель-марганцевого сплава ПРГН-40 и равного количества графита ГМЗ-ОСЧ с насыпной плотностью $0,87 \text{ г/см}^3$, а также добавки двуокиси алюминия в количестве $0,15\text{--}5 \text{ вес.}\%$. Добавки вводились в шихту таким образом, чтобы отношение графита к металлу оставалось равным 1:1. Синтез алмазов осуществлялся при давлении $5,5 \text{ ГПа}$ и температуре 1620К в течение 60с или 180с .

Содержание Mn, Ni и примесей в кристаллах определяли методами нейтронно-активационного и рентгено-флюоресцентного анализов, парамагнитные центры регистрировались на ЭПР-спектрометре VarianE-112 при комнатной температуре или температуре жидкого азота.

Прочность алмазов измерялась на малогабаритной микропроцессорной установке ADA-3.

В таблице 1 приведены данные по результатам анализа содержания марганца, никеля (металлы катализатора), а так же алюминия в кристаллах алмаза синтезированных как с использованием диоксида алюминия (Al_2O_3) в качестве добавки в шихту, так и без добавок (контрольный синтез), для времени синтеза 60с и 180с . Обращает на себя внимание достаточно большое содержание алюминия в кристаллах синтезированных с использованием Al_2O_3 . И оно растет вместе с ростом добавки диоксида алюминия в исходную шихту.

Однако, в отличие от металлов катализатора (Mn и Ni), содержание которых растет вместе с ростом размера самих кристаллов, содержание алюминия максимально в мелких фракциях. А с ростом размера кристаллов содержание алюминия в них падает. Это характерно как для короткого (60 сек.) синтеза, так и для более длительного (180 сек.). Так же можно отметить, что даже при небольших добавках двуокиси алюминия ($0,15\%$), скорость роста кристаллов заметно падает, о чем косвенно говорит уменьшение захвата Mn и Ni. Вероятно, это происходит из-за резко возрастающей в шихте концентрации локальных градиентов давления, в которых и происходит синтез алмазной фазы, а так же из-за передачи части энергии на взаимодействие углерода с добавкой, эвтектика в этом случае расплавляется более длительное время и рост кристаллов затруднен. Все это свидетельствует об активном участии находящегося в расплаве диоксида алюминия в процессах протекающих при синтезе кристаллов алмаза.

Было установлено, что добавка к шихте оксида алюминия в количествах от $0,5$ до $2,5\%$ вес., при коротком синтезе, способствует существенному росту выхода кристаллов средних размеров и увеличению их качества (увеличению прочности, уменьшению концентрации точечных дефектов). Но этот эффект наблюдается только для добавок Al_2O_3 не более $2,5\%$. При более длительных синтезах (до 180 с), разница с захваченными различными кристаллами примесями (Mn, Ni) и структурными дефектами P1, PP, Ni $^-$, не столь велика как при коротких. А вот концентрация алюминия в кристаллах возрастает сильнее, что, вероятно, связано с большей завершенностью реакции восстановления Al_2O_3 .

Так же при длительных (180 с) синтезах из-за большей завершенности процесса восстановления алюминия, содержание его в синтезируемых кристаллах больше, чем при коротких синтезах. Из-за более высокой концентрации легкоплавкой компоненты, скорость роста кристаллов больше, больше и захват легкоплавкого компонента кристаллами, а вот их прочность меньше, чем при синтезе без добавок.

В предыдущей работе [3], мы исследовали влияние добавок титана на процессы спонтанного синтеза кристаллов алмаза. Можем отметить, что алюминий и титан оба связывают азот в расплаве, но по-разному взаимодействуют как с шихтой, так и с растущими кристаллами алмаза

Таблица 1. Концентрация в алмазах различного размера примесей Mn, Ni и Al в зависимости от содержания в реакционной шихте добавки Al_2O_3 и времени синтеза.

Средний размер зерна, мкм	Время синтеза 60 с			Время синтеза 180 с		
	Концентрация примесей в алмазах, %					
	Mn	Ni	Al	Mn	Ni	Al
	Без добавки					
35	0,32	0,18	0,59	0,32	0,17	0,33
45	0,36	0,22	0,35	0,28	0,17	0,20
56,5	0,38	0,28	0,12	0,29	0,18	0,11
90	0,56	0,34	0,06	0,42	0,26	0,09
112,5	1,21	0,66	0,13	0,46	0,31	0,04
142,5	1,56	1,03	0,17	0,78	0,42	0,02
0,15 % Al_2O_3						
35	0,27	0,17	0,22	0,27	0,16	0,18
45	0,32	0,18	0,16	0,25	0,17	0,16
56,5	0,29	0,18	0,16	0,29	0,23	0,16
90	0,34	0,22	0,12	0,27	0,24	0,09
112,5	0,40	0,25	0,10	0,32	0,28	0,10
142,5	0,45	0,32	0,09	0,49	0,41	0,08
0,25 % Al_2O_3						
35	0,29	0,16	0,30	0,33	0,17	0,36
45	0,29	0,19	0,23	0,33	0,17	0,35
56,5	0,29	0,17	0,22	0,34	0,18	0,20
90	0,32	0,22	0,14	0,34	0,25	0,15
112,5	0,41	0,34	0,11	0,38	0,27	0,13
142,5	0,48	0,43	0,10	0,51	0,44	0,11
0,5 % Al_2O_3						
35	0,27	0,14	0,35	0,28	0,18	0,41
45	0,27	0,17	0,27	0,26	0,17	0,33
56,5	0,25	0,14	0,21	0,27	0,18	0,30
90	0,28	0,23	0,15	0,45	0,27	0,20
112,5	0,36	0,26	0,14	0,58	0,41	0,20
142,5	0,54	0,37	0,13	0,9	0,56	0,15
1,0 % Al_2O_3						
35	0,32	0,16	0,58	0,35	0,18	2,04
45	0,28	0,18	0,51	0,35	0,18	1,04
56,5	0,38	0,22	0,48	0,28	0,18	0,75
90	0,39	0,23	0,24	0,35	0,22	0,37
112,5	0,66	0,42	0,24	0,34	0,25	0,30
142,5	1,15	0,59	0,23	0,42	0,33	0,11
2,5 % Al_2O_3						
35	0,38	0,14	4,60	0,32	0,19	5,58
45	0,31	0,17	2,92	0,38	0,21	2,85
56,5	0,34	0,21	1,90	0,32	0,21	1,90
90	0,34	0,22	0,75	0,41	0,28	0,61
112,5	0,41	0,32	0,46	0,55	0,35	0,47
142,5	0,52	0,36	0,31	0,85	0,53	0,32
5 % Al_2O_3						
35	0,50	0,18	7,04	0,86	0,12	12,4
45	0,44	0,2	5,01	0,72	0,17	9,40
56,5	0,36	0,18	3,57	0,53	0,18	6,07
90	0,42	0,22	3,61	0,42	0,23	1,87
112,5	0,51	0,35	0,55	0,48	0,32	0,88
142,5	0,76	0,47	0,37	0,62	0,42	0,66

Выводы

Таким образом, добавка при коротких синтезах к шихте оксида алюминия в диапазоне концентраций 0,5–2,5% вес, когда реакция взаимодействия восстановленного алюминия с Mn–Ni эвтектикой ограничена, способствует существенному увеличению размера и прочности кристаллов основных фракций и уменьшению содержания в них точечных дефектов.

Список литературы

1. Костиков В.И., Шипков Н.И., Калашников Я.А., Дымов Б.К., Шевяков В.П., Бубиенков И.А. Графитизация и алмазообразование. М. 1991. 222 с.
2. Свойства элементов. Физические свойства. Часть 2 // Под редакцией Г.В.Самсонова. Москва «Металлургия». 1976. С. 383.
3. Шипило В.Б., Дутов А.Г., Шипило Н.В., Комар В.А., Азарко И.И. Влияние титана на кристаллизацию алмазов в системе Mn-Ni-C// «Весці», серія фізика-матэмац. навук, 2005г. №2. С.89 – 92

ВЛИЯНИЕ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ И ДОБАВОК Al_2O_3 НА СОДЕРЖАНИЕ СТРУКТУРНЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ АЛМАЗА

Дутов А. Г., Комар В. А., Игнатенко О. В., Фронтасьева М. В.* , Павлов С. С.*

ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г.Минск, Беларусь

**Объединенный институт ядерных исследований. г.Дубна, Россия*

Ignatenko@ifftp.bas-net.by

Известно [1–3], что нейтронное облучение влияет на макроскопические характеристики кристаллов алмаза: плотность, оптические спектры поглощения, ЭПР - активные центры. Ранее нами [4] было обнаружено, что воздействие нейтронов на порошки алмазов способствует уменьшению концентрации парамагнитных дефектов и увеличению прочности составляющих их кристаллов вследствие взаимодействия собственных точечных дефектов друг с другом и примесями. Целью данной работы являлось продолжение этих исследований с использованием такого дополнительного фактора, как введение диоксида алюминия в реакционную смесь.

Исследовались кристаллы алмазных порошков, синтезированных в системе Ni–Mn–C с добавками от 0,15 до 5,0% Al_2O_3 при давлении 5,5 ГПа и температуре 1620 К в течение 60 с и 180 с.

Отобранные и рассортированные по размерам образцы облучались при температуре 323 К потоком быстрых нейтронов $3,4 \cdot 10^{14}$ н/см², источником которых был импульсный реактор ИБР [5]. Концентрации парамагнитных центров P1 (одиночные узельные атомы азота) и Ni⁺ (ионы узельного никеля), а также микродефекты PP, ответственные за сигнал с $g = 2,003$ и связанные с состояниями электронов, возникающими из-за искажения структуры кристалла, определяли на спектрометре Varian E-112 при комнатной температуре или температуре жидкого азота, до и после нейтронного облучения.

Как показали проведенные исследования по мере увеличения содержания Al_2O_3 в шихте, а вместе с тем и увеличения примеси алюминия в кристаллах [4], число дефектов PP начинает синфазно уменьшаться до значений намного меньших, чем в кристаллах, выращенных без добавок. Одной из причин этого является компенсация структур-