

6. Vedepohl P.T. Electrical and optical properties of type II diamond / P.T. Vedepohl // Pros. Phys. Soc. – 1957. – 70. – N 2. – P. 177–181.
7. Природные и синтетические алмазы / Г.Б. Бокий, Г.Н. Безруков, Ю.А. Клюев и др. – М. : Наука, 1986. – 220 с.
8. Berman R. Physical properties of diamond / R. Berman. – Oxford : Clarendon press, 1965. – 443 p.
9. Клюев Ю. А. Примесные центры в алмазе с неглубокими энергетическими уровнями / Ю. А. Клюев, В. И. Непша, Г. Н. Безруков // Физика и техника полупроводников. – 1974. – N 8. – Т. 8. – С. 1619–1622.

Поступила 01.06.15

УДК 549.211;544.015.4

О. І. Чернієнко¹, Н. М. Білявина, канд. фіз.-мат. наук²

¹Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Україна

ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ Ni–B–Ti–C ПРИ СИНТЕЗІ АЛМАЗУ

Досліджено фазові перетворення системи Ni–B–Ti, які відбуваються при отриманні сплаву каталізатора синтезу алмазу та системи Ni–B–Ti–C, які супроводжують синтез алмазу. Показано, що тиск активізує взаємодію бору з нікелем і титаном. Це створює умови для отримання сплаву евтектичного складу, температура плавлення якого становить 952 °С при атмосферному тиску, що дає можливість синтезувати алмаз за нижчої температури.

Ключові слова: фазові перетворення, синтез алмазу.

Вступ

Система Ni–B–Ti–C становить інтерес щодо синтезу алмазу. Нікель добре відомий і широко застосовний розчинник вуглецю при синтезі алмазу методом кристалізації з рідкої фази в області термодинамічної стабільності алмазу. Для отримання напівпровідникових алмазів, що становлять значний практичний інтерес, використовується бор, як легуючу добавку алмазу. Він потрапляє до алмазу через розплав розчинника вуглецю. Проте введення лише бору до ґратки алмазу недостатньо для ефективного створення в ньому електропровідності. Водночас необхідно запобігти входженню атомів азоту, що містяться в атмосфері та графіті і входять до ґратки алмазу як неконтрольована домішка. Для цього до сплаву вводять гетер азоту – титан. Отже головна мета використання цього сплаву – одержати електропровідний алмаз.

З огляду на те, що система багатокомпонентна, важливо дослідити фазові перетворення, які супроводжують синтез алмазу, з метою вибору оптимального співвідношення компонент для ефективного синтезу алмазу з необхідними властивостями.

Методика дослідження

Сплави системи Ni–B–Ti отримували шляхом плавлення в печі при температурі 1500 °С в атмосфері аргону. Вміст бору і титану в досліджуваних сплавах змінювали від нуля до 10 ат.%. Зливки сплаву піддавали механічному подрібненню до розміру $\leq 0,5$ мм. Отримані порошки сплаву використовували для синтезу алмазу. Для цього їх змішували з порошком графіту і піддавали термобаричній дії, що відповідає області стабільності алмазу. Термобаричний вплив здійснювали в апараті високого тиску типу тороїд за тиску 5 ГПа і температури 1500 °С. Рентгенофазовий аналіз сплавів та продукту синтезу алмазу здійснювали за допомогою дифрактометру ДРОН 3.

Результати дослідження та їх обговорення

Співвідношення компонентів, які використовували для синтезу алмазу, знаходяться в області, багатій на нікель, що на діаграмі (рис. 1) позначено мішенями.

Фазовий склад сплавів системи нікель–бор–титан, одержаних плавленням за температури 1500 °С наведено в табл. 1.

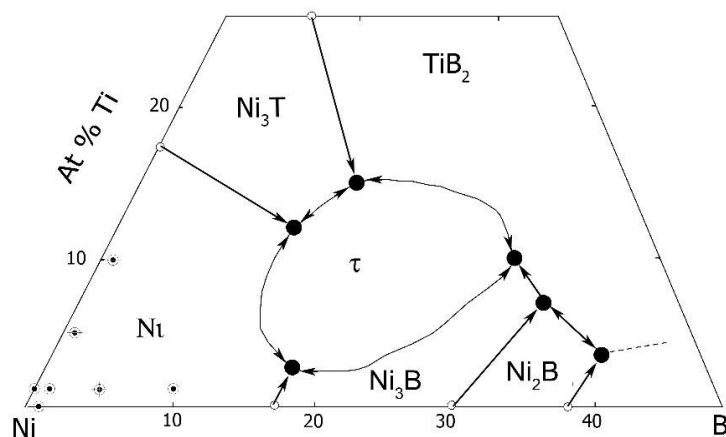


Рис. 1. Потрійна діаграма системи Ni-B-Ti, що показує проекції ліквідусу відповідно до роботи [1]

Таблиця 1. Фазовий склад сплавів системи Ni-B-Ti після термооброблення за температури 1500 °С

№	Вміст вихідних компонентів сплаву			Кристалічні фази	Параметр ґратки
	Ni	Ti	B		
1	99	0	1	Ni	3,5242
2	98	1	1	Ni	3,5244
3	94	5	1	Ni	3,535
4	89	10	1	Ni	3,544
5	99	1	0	Ni	3,525
6	94	1	5	Ni	3,53
7	89	1	10	Ni	3,528

Результати рентгенофазового аналізу показують, що всі сплави складаються лише з кристалізованої фази нікелю.

Для пояснення отриманих результатів слід розглянути можливі фази, в яких можуть перебувати компоненти системи. Титан з кількісним вмістом у нікелі до 10% утворює твердий розчин [2]. З бором він утворює фази TiB_2 , Ti_3B_4 та TiB [3]. Відповідно до діаграми стану Ni-B бор не розчинний у нікелі в твердому стані, а в сплавах на його основі утворює сполуки Ni_3B , Ni_2B , Ni_4B_3 та NiB (рис. 2) [3]. На основі квазібінарної діаграми TiB_2 -Ni (рис. 3) [4] показано, що бор, титан і нікель можуть перебувати у складі потрійної τ фази $Ni_{21}Ti_2B_6$, яка теж не розчинна в нікелі. У такому разі відсутність у сплавах фаз чи сполук за участю титану, свідчить про утворення твердого розчину титану в нікелі, про що також засвідчує зростання періоду ґратки нікелю зі збільшенням вмісту титану. Відсутність фаз за участю бору вказує на те, що він не розчинився при отриманні сплаву і не вступив у хімічну взаємодію, що могла б утворити певну сполуку, а після охолодження залишився у вихідному аморфному стані. Як відомо, рентгенофазовий спектральний аналіз не ідентифікує аморфних фаз, а тому його й не виявили.

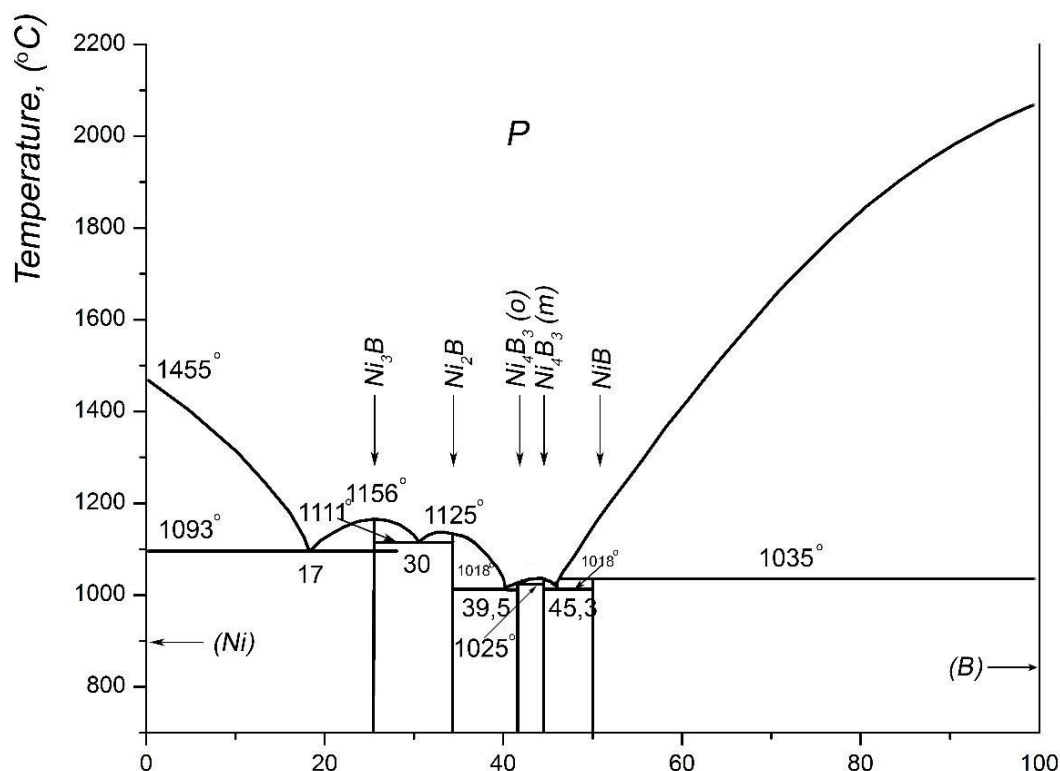


Рис. 2. Діаграма стану системи Ni-B [3]

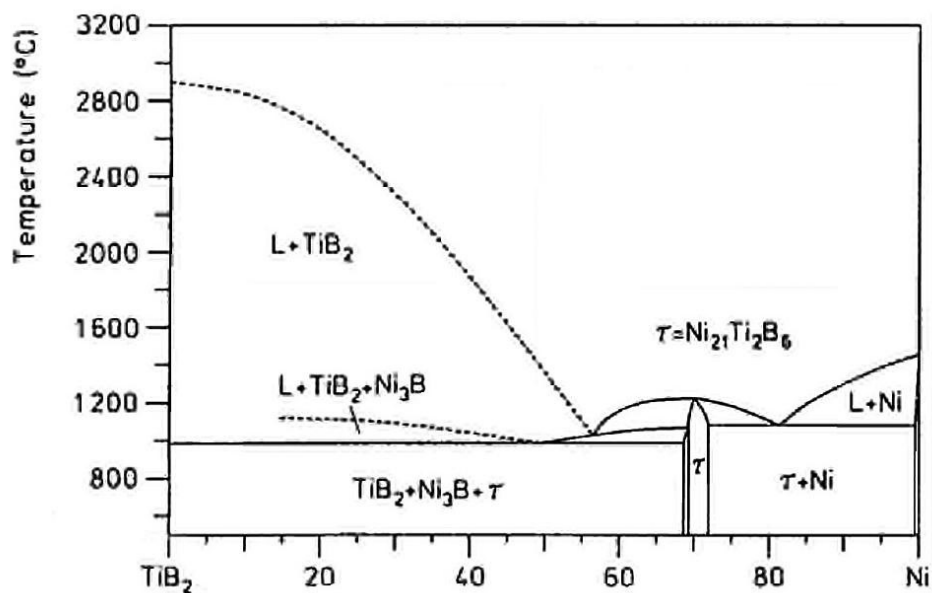


Рис. 3. Квазібінарна діаграма стану системи TiB₂-Ni [4]

Після додавання порошку графіту до подрібнених сплавів та впливу на отримані суміші термобаричної дії з параметрами 5 ГПа і 1600 °С в системі Ni-B-Ti-C відбуваються фазові перетворення з утворенням нових фаз (табл. 2).

Таблиця 2. Зміна фазового складу системи Ni-B-Ti-C після дії тиску 5 ГПа і температури 1600 °C

№	Вміст вихідних компоненти сплаву				Фазовий склад					
	Ni	Ti	B	C						
1	9,18	0	0,09	90,73	Ni	C(гp)	C(a)	–	–	–
2	9,09	0,09	0,09	90,73	Ni	C(гp)	C(a)	Ni ₃ B	–	–
3	8,72	0,46	0,09	90,73	Ni	C(гp)	C(a)	Ni ₃ B	–	Ti ₃ Ni ₂₀ B ₆ (τ)
4	8,25	0,93	0,09	90,73	Ni	C(гp)	C(a)	–	Ni ₂ B	–
5	9,18	0,09	0	90,73	Ni	C(гp)	C(a)	–	–	–
6	9,09	0,09	0,09	90,73	Ni	C(гp)	C(a)	Ni ₃ B	–	–
7	8,25	0,09	0,93	90,73	Ni	–	C(a)	Ni ₃ B	Ni ₂ B	–

Після перетворень у системі вуглець перебуває у двох фазах: алмаз та графіт. Причиною наявності графіту може бути неповне його перетворення на алмаз внаслідок недостатнього часу термобаричної дії, або утворенням шляхом виділення з насиченого розчину при охолодженні після припинення нагрівання системи.

Окрім графіту у сплаві 3 утворюються фази Ni, Ni₃B та потрійна τ фаза Ti₃Ni₂₀B₆. Це означає, що останній етап кристалізації системи відбувався за механізмом потрійної евтектики, температура плавлення якої становить 952 °C за атмосферного тиску [5]. У сплавах 2, 4, 7 містяться фази Ni, Ni₃B та Ni₂B. Відсутність у них τ фази може зумовлюватись низькою кількістю, що не досягає порогу чутливості методу дослідження, або не утворюється через стехіометричну невідповідність. У такому разі вміст фаз Ni, Ni₃B та Ni₂B свідчить про те, що кристалізація сплавів відбувалась за евтектичним механізмом подвійної системи Ni–B. Температура такої евтектики становить 1111 °C за атмосферного тиску.

Висновки

При плавленні системи Ni–B–Ti за атмосферного тиску утворюється твердий розчин нікелю в титані; бор залишається у вихідному аморфному стані. Результати дослідження фазових перетворень системи Ni–B–Ti–C при тиску засвідчили, що останній стимулює взаємодію компонентів Ni, B та Ti; при цьому вуглець з ними не взаємодіє. Із введення 1 % бору утворюється борид нікелю Ni₃B. У такому разі кристалізація відбувається за евтектичним типом, температура якої становить 1111 °C при атмосферному тиску, що на 340 °C нижча від температури плавлення чистого нікелю. Із введенням титану створюються умови для утворення потрійної τ фази та кристалізації сплаву при температурі потрійної евтектики Ni–Ni₃B–τ, температура якої становить 952 °C.

Исследованы фазовые превращения системы Ni-B-Ti, происходящие при получении сплава катализатора синтеза алмаза и системы Ni-B-Ti-C, которые сопровождают синтез алмаза. Показано, что давление активизирует взаимодействие бора с никелем и титаном. Это создает условия получения сплава эвтектического состава, температура плавления которого составляет 952 °C при атмосферном давлении, что позволяет синтезировать алмаз при более низкой температуре.

Ключевые слова: фазовые превращения, синтез алмаза.

Phase transformations of Ni–B–Ti and Ni–B–Ti–C, which occur when receiving alloy catalyst for the synthesis of diamond and accompanying synthesis of diamond were studied. It is shown that pressure activates interaction with nickel boron and titanium. This creates the conditions for eutectic alloy composition, melting point of 952 °C at atmospheric pressure, which enables the synthesis of diamond at lower temperatures.

Key words: phase transitions, the synthesis of diamond.

Література

1. Schobel J.D., Stadelmaier H., Metallurgy. – 1965. – №7. – P. 715–719.
2. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем : в 3 т. – Т. 3, Кн. 1. / Н. П. Лякишев – М. : Машиностроение, 2001. – 972 с.
3. Лякишев Н.П. Диаграммы состояния двойных металлических систем : в 3 т. – Т. 1. / Н. П. Лякишев – М. : Машиностроение, 1996. – 992 с.
4. Lugscheider E., Reimann H., Pankert R. Mit 4a- und 5a-Metallen stabilisierte τ -Boride des Nickel / E. Lugscheider, H. Reimann, R. Pankert // Metall. – 1982. – №36. – P. 247–251.
5. Ajao, J.A. Phase transitions in some nickel-rich nickel – boron – titanium hard alloys / J.A. Ajao, // J. Alloys Compds. – 2010. – 493. – P. 314–321.

Надійшла 30.06.15

УДК 544.272

С. О. Лисовенко

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України, м. Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ БОРУ НА СТРУКТУРУ РОЗПЛАВУ СИСТЕМИ Ni-B-C МЕТОДОМ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ

Проведено моделювання розплавів системи Ni-B-C за методом Кар-Парінелло. Встановлено, що зі збільшенням концентрації бору в розплаві зменшується рухливість атомів. Зменшення рухливості атомів розплаву має наслідком збільшення в'язкості розплаву. Отримані моделі розплавів системи Ni-B-C проаналізовано методом Вороного-Делоне. У результаті аналізу розподілу коефіцієнтів сферичності поліедрів Вороного, побудованих навколо атомів Ni та C встановлено, що при додаванні B зменшується однорідність пакування в околі атомів Ni та розуцільнюється пакування атомів навколо C.

Ключові слова: метод Вороного-Делоне, метод Кар-Парінелло, система Ni-B-C.

Розплави перехідних металів з вуглецем широко використовують як ростові середовища для вирощування алмазів. Вони не лише добре змочують і розчиняють вуглець, а й мають оптимальні p, T -умови утворення кристалів. Знаючи локальний порядок у металевому розплаві з вуглецем, можна отримати цінну інформацію про характер його взаємодії з компонентами металеві матриці, що дозволяє вивчення та пояснення фізико-хімічних властивостей досліджуваної системи, формулювання рекомендацій щодо оптимізації умов вирощування алмазу.

Молекулярна динаміка (МД) – ефективний метод вивчення локального порядку в рідині [1]. Якщо рідину потрібно вивчати за високого тиску, доцільніше використовувати ab initio — МД (або метод Кар-Парінелло) [2], ніж класичну МД. За методом Кар-Парінелло сили, що діють на частинки, розраховують способами квантової механіки, тому розрахунок одного кроку еволюції моделі потребує значно більше розрахунків, ніж у класичній МД. Це призводить до того, що отримані моделі значно обмежені за розмірами та в часом еволюції.

В роботі оцінювали методом Кар-Парінелло рухливість атомів у розплавах системи Ni-B-C. Отримані моделі аналізували з методом Вороного-Делоне. У результаті аналізу розподілу коефіцієнтів сферичності поліедрів Вороного (ПВ), побудованих навколо атомів Ni та C виявили, що при додаванні B пакування атомів навколо C розуцільнюється за одночасного зменшення однорідності пакування в околі атомів Ni.