

УДК 666.233

ВЛИЯНИЕ СПЛАВОВ-КАТАЛИЗАТОРОВ С РАЗЛИЧНЫМИ ПО ОТНОШЕНИЮ К УГЛЕРОДУ АДГЕЗИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ НА СИНТЕЗ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ «КАРБОНАДО»

*Лаптев А.И., д.т.н., ведущий научный сотрудник научно-исследовательской
лаборатории сверхтвердых материалов (laptev@mis.iss.ru)*

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»
(119049, Россия, Москва, Ленинский пр., 4)

Аннотация. Проведено изучение влияния молибдена, титана, тантала, бора и углерода на смачивание пиррографита расплавами на основе ни- хрома (Х20Н80). Измерены поверхностные натяжения расплавов, краевые углы смачивания расплавами пиррографита и рассчитана работа адгезии расплавов к пиррографиту. Изученные сплавы применяли в качестве катализаторов для синтеза поликристаллических алмазов «карбонадо». Установлено, что поскольку синтез карбонадо, в отличие от синтеза монокристаллов и порошков алмаза, протекает глубоко в области термодинамической стабильности алмаза, влияние адгезионных характеристик сплавов-катализаторов существенного влияния на процесс образования поликристаллов не оказывает.

Ключевые слова: карбонадо, синтез, сплавы-катализаторы, смачивание, поверхностное натяжение, работа адгезии, пиррографит.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-7-506-512

Поликристаллические алмазы карбонадо получают синтезом из углеродсодержащих материалов в присутствии сплавов-катализаторов при давлении 8,0 ГПа и выше, температурах 1800 – 2200 К. Классификация синтетических «карбонадо» приведена в работе [1]. Поликристаллические алмазы карбонадо представляют собой композиционный материал, состоящий из алмазных зерен и металлической связки, близкой по составу к исходному сплаву-катализатору [2], расположенной между алмазными зернами. Включения металлических частиц наблюдаются также внутри алмазных зерен. Адгезионные свойства расплава катализатора (способность затекать и равномерно заполнять каналы и поры композита) важны по двум причинам. Во-первых, в литературе отмечается, что на фазовый переход графит–алмаз большое влияние оказывают адгезионные характеристики применяемого сплава-катализатора [3, 4]. Во-вторых, для повышения прочности композиционного материала желательно наличие прочного сцепления металлической связки с алмазными зернами. Необходимым условием значительной механической прочности контакта после затвердевания сплава является высокая адгезия расплава к поверхности алмаза. Исследования по смачиванию и адгезии жидких металлов и сплавов к алмазу и графиту широко освещены в литературе [5 – 7], причем закономерности по смачиванию расплавами алмаза и графита аналогичны.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния адгезионных характеристик по отношению к графиту расплавов системы никель – хром (сплавы данной системы наиболее широко применяются при синтезе

поликристаллических алмазов), легированных титаном, молибденом, танталом, бором и углеродом на процесс образования поликристаллических алмазов «карбонадо».

Для изготовления сплавов, применяемых для смачивания пиррографита, использовали:

- электролитический никель чистотой 99,99 %;
- электролитический хром чистотой 99,95 %;
- порошок молибдена чистотой 99,65 %;
- порошок тантала чистотой 99,5 %;
- иодидный титан чистотой 99,96 %;
- бор аморфный чистотой 99,3 %;
- графит высокой чистоты ГМЗОСЧ.

Для изготовления сплавов-катализаторов, применяемых для синтеза поликристаллических алмазов «карбонадо», использовали порошки (1 – 20 мкм) металлов, бора и графита:

- порошок электролитического никеля чистотой 99,7 %;
- порошок электролитического хрома чистотой 99,4 %;
- порошок молибдена чистотой 99,65 %;
- порошок тантала чистотой 99,5 %;
- порошок иодидного титана чистотой 99,8 %;
- бор аморфный чистотой 99,3 %;
- порошок графита высокой чистоты ГМЗОСЧ.

Сплавы для экспериментов по смачиванию пиррографита готовили способом электродуговой плавки в атмосфере аргона с последующим гомогенизирующим отжигом. Химический анализ показал хорошее соответствие исходного (шихтового) и конечного состава

сплавов. Микрорентгеноспектральный анализ, проведенный на электронном сканирующем микроскопе JEOL JSM с микрорентгеноспектральной приставкой DDS-4, показал равномерное распределение легирующих по поверхности шлифа. В качестве твердой фазы для определения краевых углов смачивания применяли пирографит. Исследования проводили на плоскости осаждения, которая представляет собой плоскость гексагональных графитовых колец. Выбор пирографита обусловлен также его малой пористостью.

Краевые углы смачивания пирографита расплавами и поверхностное натяжение расплавов определяли в атмосфере гелия высокой чистоты. При определении краевых углов смачивания использовали вариант эксперимента, предусматривающий отдельный нагрев капли расплава и подложки из пирографита и приведение их в контакт при температуре, на 20–50 К превышающей температуру плавления сплава. После соприкосновения жидкого металла и пирографита, сформировавшуюся каплю фотографировали. Обмер фотоснимков производили на инструментальном измерительном микроскопе УИМ-21. Такая методика позволяет измерять краевые углы с точностью $\pm 3^\circ$.

Определение поверхностного натяжения проводили методом покоящейся капли с принудительным формированием на цилиндрической подложке из оксида алюминия при температуре, на 20–50 К превышающей температуру плавления сплавов. Обмер фотоснимков выполняли по методике, предложенной в работе [8].

Полученные значения краевых углов смачивания пирографита в системе никель–хром приведены на рис. 1, а. Введение до 30 % хрома в никель слабо влияет на краевой угол смачивания пирографита. При повышении содержания хрома в расплаве до 45–50 % угол смачивания θ падает до нуля. В дальнейших исследованиях за основу был выбран сплав хрома с никелем (20 % Cr – 80 % Ni), в который вводили Ti, Mo, Ta, B и C, и изучали краевой угол смачивания пирографита этими сплавами. Полученные значения краевых углов смачивания приведены на рис. 1, б. Как видно из результатов эксперимента, данные по влиянию углерода и бора на угол смачивания θ согласуются с результатами работы [3].

Из результатов, представленных на рис. 1, б следует, что только тантал и молибден способствуют улучшению смачиваемости пирографита расплавом X20H80. Введение углерода, бора и титана оказывает противоположное действие. По литературным данным титан, тантал, молибден и хром должны улучшать смачиваемость углеродного материала [5], поскольку все эти металлы способствуют увеличению растворимости углерода в жидком никеле [9].

С целью выяснения причин установленных закономерностей проводили рентгенофазовый анализ используемых сплавов (излучение CuK_α). Результаты рентгенофазового анализа приведены в табл. 1.

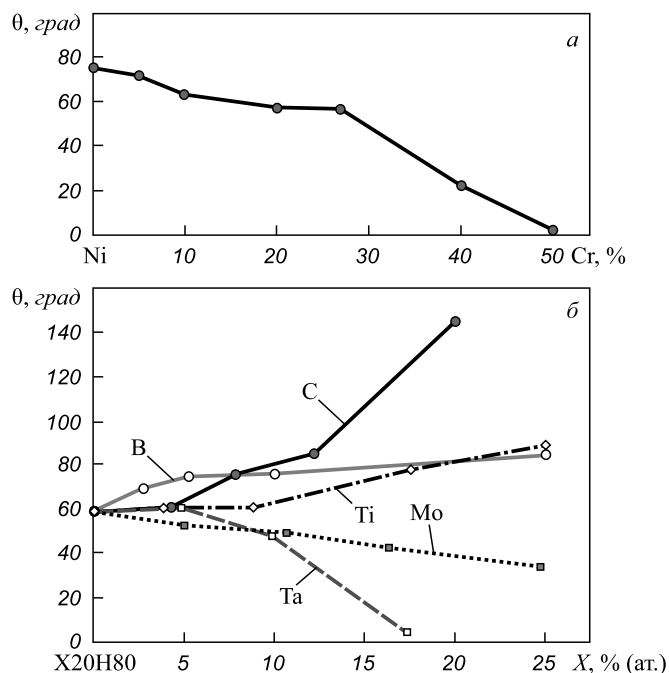


Рис. 1. Концентрационные зависимости краевых углов смачивания θ пирографита расплавами

Fig. 1. The concentration dependences of contact angles (θ) of pyrographite moistening by melts

Для количественной оценки фазового состава сплавов приведено отношение интенсивностей анализируемых линий. Из анализа данных, представленных в табл. 1, следует, что в системах Ni–Cr–Ti, Ni–Cr–Ta и Ni–Cr–Mo образуются интерметаллические соединения Ni_3Ti , Ni_3Ta и P-фаза Ni–Cr–Mo соответственно. В табл. 2 приведены энергии Гибса образования интерметаллидов и карбидов Ti, Ta и Mo (ΔG°). Значения ΔG° образования Ni_3Ti и TiC близки между собой, в системах Ni–Ta–C, Ni–Mo–C образование карбидов TaC и Mo_2C предпочтительнее, чем соответствующих интерметаллидов Ni_3Ta и Ni_4Mo .

В работах [13–15] приведены термодинамические активности компонент сплавов систем Ni–Cr [14], Ni–Ti [15], Ni–Mo [13]. Приведенные данные свидетельствуют о сильном взаимодействии в системе Ni–Ti. Термодинамические активности компонентов в системах Ni–Cr и Ni–Mo примерно соответствуют их концентрациям в широких пределах концентраций. В работе [16] определена термодинамическая активность углерода в сплавах Ni–Cr–C и Ni–Ti–C при $T = 1273$ К. Показано, что введение хрома понижает термодинамическую активность углерода в твердом растворе на основе никеля, а наличие титана весьма слабо влияет на эту величину. Если карбиды хрома образуются при сравнительно малых концентрациях хрома и углерода, то карбиды титана не образуются при содержании титана до 10 % (ат.).

Таким образом, аномальное влияние титана на изменение угла смачивания θ пирографита расплавом

Результаты рентгенофазового анализа исходных сплавов
Table 1. The results of X-ray analysis of initial alloys

Основа	Содержание легирующего элемента, % (ат.)			θ , град	Фазовый состав	Анализируемые линии	Соотношение интенсивностей анализируемых линий
	Ti	Ta	Mo				
X20H80	3,7	–	–	60	γ -раствор на основе никеля	$I_{(202)Ni_3Ti}$ $I_{(111)\gamma Ni}$	–
	7,4	–	–	61	γ, Ni_3Ti		0,035
	17,4	–	–	78	γ, Ni_3Ti		10
	25	–	–	87	Ni_3Ti , слабые линии фазы неизвестного состава		–
X20H80	–	4,5	–	61	γ	$I_{(112)Ni_3Ta}$ $I_{(111)\gamma Ni}$	–
	–	10	–	48	γ, Ni_3Ta		0,52
	–	17	–	5	γ, Ni_3Ta		1,16
X20H80	–	–	5,1	53	γ	–	–
	–	–	11,6	50	γ		–
	–	–	16,6	44	γ		–
	–	–	24,3	35	γ , P-фаза Cr – Ni – Mo		–

Таблица 2

Энергии Гиббса образования соединений
Table 2. Gibbs energy of compounds formation

Соединение	Температура, К	$-\Delta G^\circ$, кДж/моль	Литература
TiC	1300	170,1	[10]
TaC	1300	154,6	[10]
Mo ₂ C	1300	59,2	[10]
1/6Cr ₂₃ C ₆	1273	76,7	[10]
1/3Cr ₇ C ₃	1300	67,1	[10]
1/2Cr ₃ C ₂	1300	31,5	[10]
Ni ₃ Ti	1300	175,1	[11]
NiTi	1300	63,4	[11]
Ni ₃ Ta	1300	133,1	[12]
Ni ₂ Ta	1300	121,8	[12]
Ni ₄ Mo	1100	19,0	[13]
NiMo	1300	8,4	[13]
Ni ₃ Mo	1200	16,5	[13]
Ni ₄ Mo	1100	19,0	[13]

X20H80 – Ti (рис. 1), может быть связано с образованием достаточно прочного интерметаллида Ni₃Ti. Рентгенофазовый анализ охлажденной капли сплава состава X20H80 – 25Ti, выдержанной в контакте с пирографитом в течение 15 мин и очищенной с поверхности от остатков пирографита, показал наличие интерметалли-

да Ni₃Ti и карбида хрома Cr₂₃C₆. Карбида титана обнаружено не было. Образование карбида хрома Cr₂₃C₆ свидетельствует, что межфазноактивным по отношению к углероду элементом в сплавах системы Ni–Cr–Ti является хром, несмотря на то, что его сродство к углероду значительно ниже, чем у титана (см. табл. 2). Нужно отметить, что активность хрома в расплаве также существенно понижается в присутствии титана, так как в системе Cr–Ti протекает взаимодействие, о чем свидетельствует образование интерметаллида Cr₂Ti [14].

В работах [17, 18], посвященных изучению структуры жидких металлов и сплавов, указывается на наличие в расплаве структурных комплексов с характеристиками связей, сходными с характеристиками связей соединений, присутствующих в твердой фазе, т. е. в жидких расплавах сохраняются области с определенным близким порядком, соответствующим твердофазному. Отмечается, что комплексообразование наиболее полно происходит в жидкости при составе компонентов, соответствующем образованию соединения в твердом состоянии. Первой ступенью плавления интерметаллических соединений является разрушение слабых сил Ван-дер-Ваальса, удерживающих вместе более прочные связанные структурные единицы. Затем с повышением температуры несколько выше 50° наблюдаемой точки плавления следует более плавное разрушение этих структурных комплексов. Повышение же растворимости углерода в жидком никеле при введении титана, наблюдаемое в работе [9], объясняется существенным перегревом расплава (примерно на 350°) выше температуры плавления, когда действие комплексов

ослаблено. В работе [19] изучено смачивание поликристаллического алмаза расплавом 28,5 % Ni – 71,5 % Ti при различных температурах. Установлено, что при повышении температуры с 1373 до 1523 К краевой угол смачивания θ уменьшился с 90 до 72°. Полученные автором данные находятся в хорошем соответствии с результатами, представленными в работе [19].

Для изучения распределения элементов в контактной зоне расплав – пирографит и в объеме застывшей капли были приготовлены шлифы перпендикулярно поверхности пирографита. На рис. 2 – 4 приведены ре-

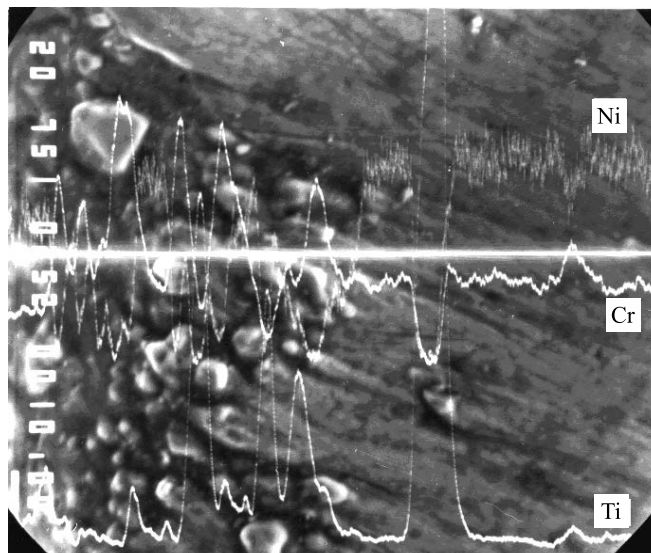


Рис. 2. Распределение элементов по сечению застывшей капли сплава состава X20Ni80 – 25Ti ($\times 750$)

Fig. 2. Distribution of elements in the cross section of the frozen droplets of the Cr20Ni80 – 25Ti alloy ($\times 750$)

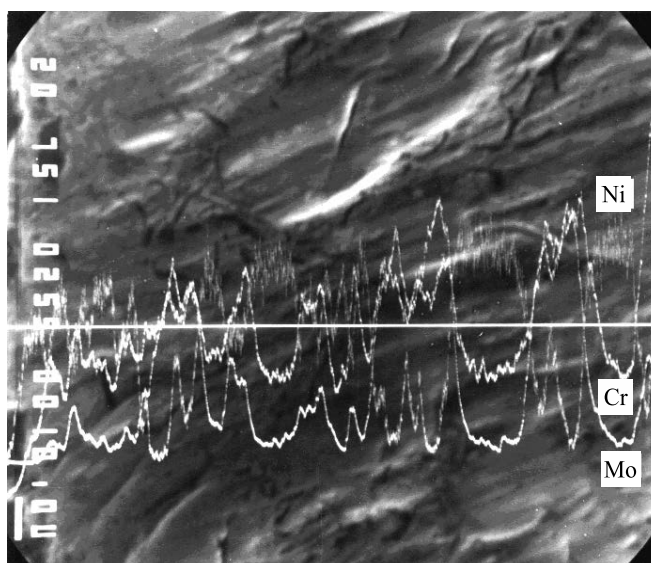


Рис. 3. Распределение элементов по сечению застывшей капли сплава состава X20Ni80 – 25Mo ($\times 750$)

Fig. 3. Distribution of elements in the cross section of the frozen droplets of the Cr20Ni80 – 25Mo alloy ($\times 750$)

зультаты микрорентгеноспектрального анализа. Изучение представленных экспериментальных данных показывает, что распределение элементов по шлифу крайне неравномерно. Существенного повышения карбидообразующих элементов в контактной зоне не наблюдается, в отличие от расплавов на основе металлов, не взаимодействующих с углеродом, легированных карбидообразующими металлами [5 – 7]. Некоторое обогащение контактной зоны хромом в системе Ni–Cr–Ti (рис. 2), хромом в системе Ni–Cr–Mo (рис. 3), хромом и танталом в системе Ni–Cr–Ta не меняет общего впечатления о достаточно равномерном распределении элементов по плоскости шлифа с учетом реальной микроструктуры образцов. По-видимому, отсутствие существенного перераспределения карбидообразующих элементов в расплаве в контактной поверхности с пирографитом объясняется высокой растворимостью углерода в никеле [9].

Поверхностную энергию рассчитывали по таблицам Ф. Башфорга и И. Адамса [20], преобразованным Ю.Н. Ивашенко, Б.Б. Богатыренко и В.Н. Еременко [8]. На рис. 5 представлены концентрационные зависимости поверхностного натяжения. Точность измерения поверхностного натяжения составила ± 50 мДж/м². Поверхностное натяжение расплавов с содержанием титана более 15 % и углерода более 3 % не определяли из-за интенсивного взаимодействия их с подложкой из оксида алюминия. Для расчета работы адгезии использовали значения поверхностной энергии, полученные экстраполяцией. Из концентрационных зависимостей работы адгезии расплавов к пирографиту, представленных на рис. 6, видно, что введение тантала, молибдена и хрома улучшает работу адгезии расплава к пирографиту; увеличение содержания углерода приводит к сильному

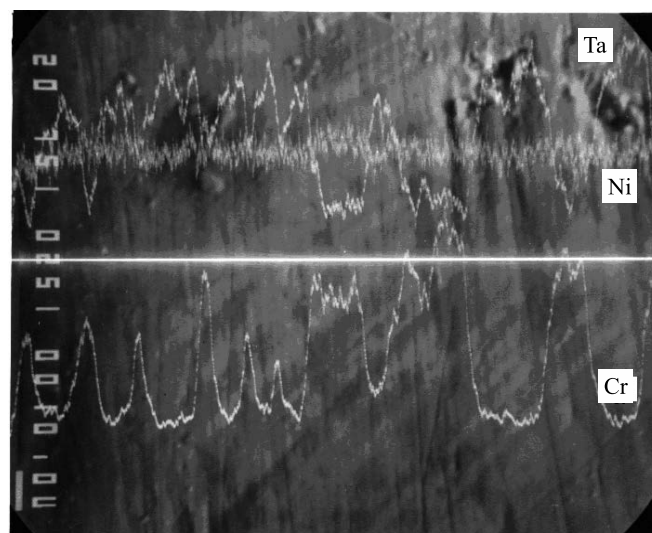


Рис. 4. Распределение элементов по сечению застывшей капли сплава состава X20Ni80 – 17Ta ($\times 750$)

Fig. 4. Distribution of elements in the cross section of the frozen droplets of the Cr20Ni80 – 17Ta alloy ($\times 750$)

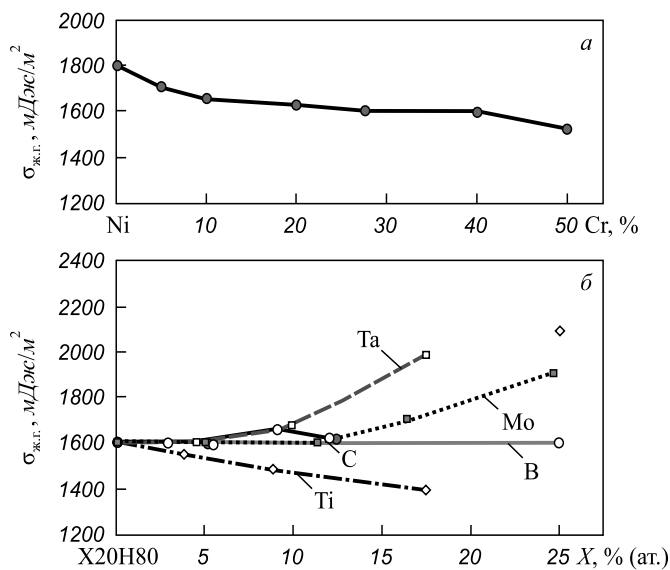


Рис. 5. Концентрационные зависимости поверхностной энергии $\sigma_{ж.г.}$ расплавов

Fig. 5. The concentration dependences of the surface energy ($\sigma_{l.g.}$) of melts

снижению работы адгезии расплава к пирографиту при содержании углерода более 8 % (ат.); влияние бора и титана на работу адгезии незначительно.

Синтез алмазов типа карбонадо проводили при начальном давлении 8,0 ГПа. Время синтеза составляло 12 с. Для синтеза применяли заготовки из поликристаллического графита особой чистоты марки МГОСЧ. Температура синтеза зависела от температуры плавления сплава и превышала минимальную температуру образования поликристалла для исследованных систем на 150 – 200°. Размер образующихся поликристаллов: диаметр ~ 4 мм; высота 3,5 – 4,0 мм; масса 0,8 – 1,0 карат.

Несмотря на значительные различия адгезионных характеристик используемых сплавов-катализаторов влияние их на процесс образования поликристаллов (время синтеза, размер образующихся поликристаллов, размер зерна алмазов) незначительно. Было отмечено некоторое уменьшение размера алмазных поликристаллов, синтезированных в системе Ni–Cr–C с содержанием углерода более 3,5 %. Исследование прочности поликристаллов карбонадо показало, что различие адгезионных свойств к углероду используемых сплавов-катализаторов не влияет на прочность поликристаллов. Прочностные свойства поликристаллических алмазов определяются условиями их получения (P , T , τ) и механическими свойствами исходных сплавов-катализаторов [21 – 22]. Наиболее значительное влияние на работу адгезии к пирографиту оказывает введение углерода в сплав X20Ni80. Поэтому проводили подробное изучение влияния содержания углерода в сплаве-катализаторе на свойства синтезированных поликристаллов. Для этого синтезированные поликристаллы дробили и

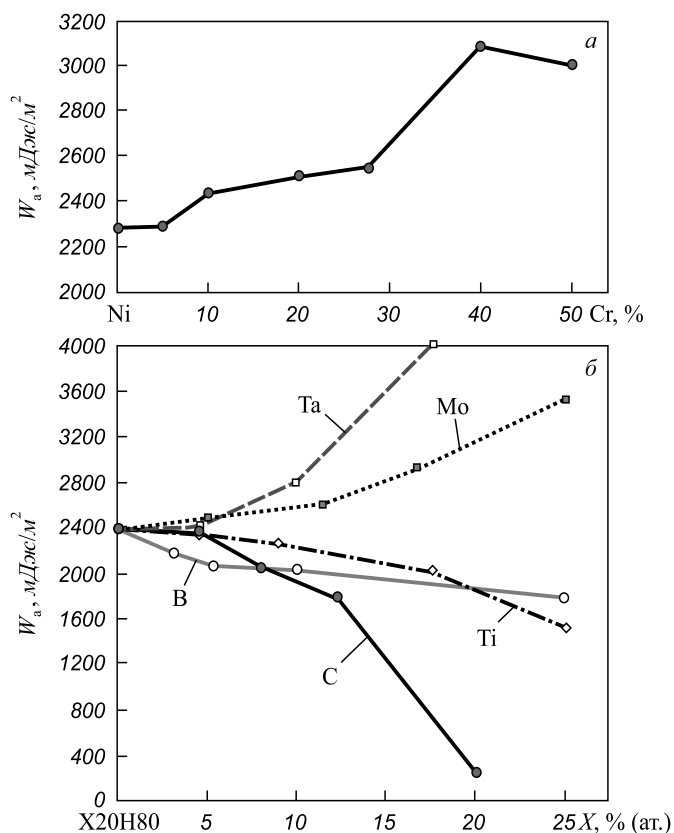


Рис. 6. Концентрационные зависимости работы адгезии W_a расплавов к пирографиту

Fig. 6. The concentration dependences of the adhesion work (W_a) of melts to pyrographite

выделяли фракцию 630/500 для проведения прочностных испытаний по ГОСТ 9206. Дробленые поликристаллы «карбонадо» имеют обозначение, в соответствии с ГОСТ 9206, АРК4. Зависимость прочности АРК4 630/500 от состава сплава-катализатора представлена на рис. 7. Из этой зависимости следует, что введение до

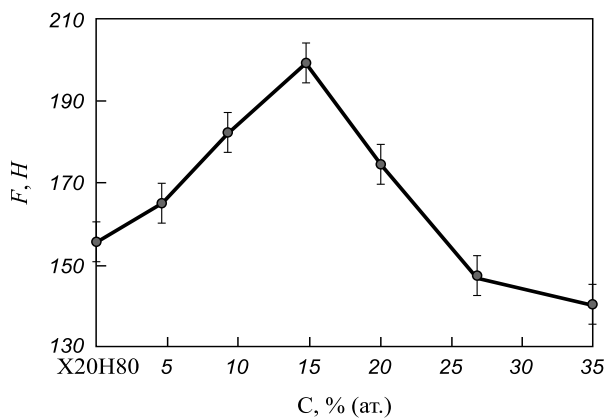


Рис. 7. Влияние содержания углерода в катализаторе X20Ni80 на прочность порошков поликристаллического алмаза АРК4 630/500

Fig. 7. The effect of carbon content in the Cr20Ni80 catalyst on strength of polycrystalline diamond powders, dimension 630/500 micron

3,5 % углерода в сплав 20 % Cr – 80 % Ni приводит к повышению прочности поликристалла, при дальнейшем повышении содержания углерода в катализаторе прочность поликристаллов уменьшается.

Температура образования поликристаллического алмаза зависит от температуры плавления сплава-катализатора. Введение до 3,5 % углерода в сплав 20 % Cr – 80 % Ni приводит к снижению температуры плавления сплава-катализатора [9], при этом уменьшается и температура синтеза поликристаллического алмаза карбонадо. Снижение температуры синтеза приводит к увеличению вязкости расплава катализатора, что затрудняет транспорт его в зону реакции образования алмаза. Поликристаллы образуются меньшего размера, что и определяет некоторое повышение их прочностных свойств, поскольку в процессе образования алмаза происходит снижение давления в камере высокого давления. В то же время повышение содержания углерода в сплаве X20H80 приводит к снижению адгезионных характеристик расплава к алмазу. Этими двумя факторами и определяется экстремальный характер зависимости прочности карбонадо от содержания углерода в исходном катализаторе X20H80.

Выводы. Синтез карбонадо, в отличие от синтеза монокристаллов и порошков алмаза, протекает глубоко в области термодинамической стабильности алмаза, поэтому влияние адгезионных характеристик сплавов-катализаторов существенного влияния на процесс образования поликристаллов не оказывает.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- Лаптев А.И. Классификация синтетических поликристаллических алмазов «баллас» и «карбонадо» // Изв. вуз. Черная металлургия. 2014. № 1. С. 51 – 55.
- Ермолаев А.А., Лаптев А.И., Поляков В.П. Влияние состава сплава-катализатора на механизм синтеза и состав фаз поликристаллического алмаза «карбонадо» // Изв. вуз. Цветная металлургия. 2000. № 2. С. 62 – 65.
- Найдич Ю.В., Логинова О.Б., Перевертайло В.М. и др. Межфазные и капиллярные явления в процессе синтеза алмаза при высоких давлениях в присутствии металлических расплавов // Адгезия расплавов и пайка материалов. 1981. № 7. С. 12 – 20.
- Синтез минералов. В 2-х томах. Т. 1. / В.Е. Хаджи, Л.И. Цинбер, Л.М. Штеренлихт и др. – М.: Недра, 1987. – 487 с.
- Найдич Ю.В. Контактные явления в металлических расплавах. – Киев: Наукова думка, 1972. – 196 с.
- Пайка и металлизация сверхтвердых инструментальных материалов / Ю.В. Найдич, Г.А. Колесниченко, И.А. Лавриненко и др. – Киев: Наукова думка, 1977. – 188 с.
- Найдич Ю.В., Уманский В.П., Лавриненко И.А. Прочность алмазометаллического контакта и пайка алмазов. – Киев: Наукова думка, 1988. – 135 с.
- Ивашенко Ю.Н., Богатыренко Б.Б., Еременко В.Н. К вопросу о расчете поверхностного натяжения жидкости по размерам лежащей капли – В кн.: Поверхностные явления в расплавах и процессах порошковой металлургии. – Киев, 1963. С. 391 – 417.
- Schenck H., Fronberg M. G., Steinmetz E. Untersuchungen uber wechselseitige Aktivitatseinflusse in homogenen metallischen Mehrstofflosungen // Archiv f.d. Eisenhüttenwesen. 1963. Vol. 34. No. 1. P. 37 – 47.
- Самсонов Г.В., Виницкий И.М. Тугоплавкие соединения. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
- Левшин Г.А., Алексеев В.И. Термодинамические свойства сплавов системы никель-титан // Журнал физической химии. 1979. Т. 53. № 3. С. 769 – 772.
- Лякишев И.П., Снитко Ю.П., Алексеев В.И. и др. Термодинамика реакций образования интерметаллидов Ni₃Ta и Ni₂Ta // Докл. АН СССР. 1981. Т. 255. № 6. С. 1404.
- Мешков Л.Л., Гузей Л.С., Соколовская Е.М. Термодинамическое исследование системы никель-молибден // Журнал физической химии. 1975. Т. 49. № 8. С. 1917 – 1920.
- Hultgren R. Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys. 1973. – 1435 p.
- Алексеев В.И., Левшин Г.А. Исследование термодинамических свойств некоторых сплавов на основе никеля // Изв. вуз. Черная металлургия. 1980. № 11. С. 19 – 24.
- Алексеев В.И., Дегтярева И.В., Левшин Г.А. Термодинамические свойства сплавов Ni–Cr–C, Ni–Ti, Ni–Ti–C и растворимость избыточных фаз в матрице на основе никеля. – В кн.: Диаграммы состояния металлических систем. – М.: Наука, 1981. С. 91 – 98.
- Вилсон Д.Р. Структура жидких металлов и сплавов. – М.: Металлургия, 1972. – 247 с.
- Филиппов Е.С. Строение, физика и химия металлургических расплавов. – М.: Металлургия, 1995. – 304 с.
- Чепелева В.П., Делеви В.Г., Кизиков Э.Д. и др. Структурообразование сплава титан – никель эвтектического состава // Порошковая металлургия. 1984. № 1. С. 66 – 71.
- Bashforth F., Adams I. An attempt to test the theories of capillary action. – Cambridge, 1883.
- Nojkina A.V., Laptev A.I., Ermolaev A.A. Influence of synthesis and composition conditions on strength characteristics of synthetic carbonado-type diamonds // High Pressure Research. 2002. Vol. 22. P. 545 – 549.
- Лаптев А.И., Манухин А.В., Санников Д.С., Ермолаев А.А. Механические свойства и фазовый состав «карбонадо», синтезированных в различных металлических системах // Изв. вуз. Цветная металлургия. 2002. № 2. С. 51 – 54.

Поступила 7 апреля 2015 г.

INFLUENCE OF ALLOYS-CATALYSTS WITH VARIOUS ADHESIVE PROPERTIES TO CARBON ON THE SYNTHESIS OF CARBONADO POLYCRYSTALLINE DIAMOND

Laptev A.I., Dr. Sci. (Eng.), Leading Researcher of the Laboratory “Superhard materials” (laptev@isis.ru)

National University of Science and Technology “MISIS” (MISIS) (4, Leninskii ave., Moscow, 119049, Russia)

Abstract. The authors have studied the influence of molybdenum, titanium, tantalum, boron and carbon on wetting of pyrographite melts based on nickel-chromium alloys (Ni20Cr80). The surface tension, contact angles of melts to pyrographite were measured and work of adhesive melts to pyrographite were calculated. The studied alloys are used as

catalysts for the synthesis of Carbonado polycrystalline diamond. It was found that as the synthesis of Carbonado proceeds deep in the area of thermodynamic stability of the diamond unlike synthetic of diamond single crystals and powders, the influence of the adhesive characteristics of the alloys-catalysts has not significant impact on the process of polycrystals formation.

Keywords: carbonado polycrystalline diamond, synthesis, alloys-catalysts, moistening, surface tension, adhesion work, pyrographite.

DOI: 10.17073/0368-0797-2015-7-506-512

REFERENCES

- Laptev A. I. Classification of Ballas and Carbonado Synthetic Polycrystalline Diamonds. *Steel in Translation*. 2014. Vol. 44, no. 1, pp. 29–33.
- Ermolaev A.A., Laptev A.I., Polyakov V.P. The influence of the alloy-catalyst composition on the synthesis mechanism and composition of the phases of Carbonado polycrystalline diamond. *Izvestiya VUZov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2000, no. 2, pp. 62–65. (In Russ.).
- Naidich Yu.V., Loginova O.B., Perevertailo V.M. etc. Interphase and capillary phenomenon in the synthesis process of diamond at high pressure in the presence of molten metals. *Adgeziya rasplavov i paika materialov*. 1981, no. 7, pp. 12–20. (In Russ.).
- Khadzhi V.E., Tsinobor L.I., Shterenlikht L.M. etc. *Sintez mineralov. Vols. 1–2* [Synthesis of minerals]. Vol. 1. Moscow: Nedra, 1987. 487 p. (In Russ.).
- Naidich Yu.V. *Kontaktnye yavleniya v metallicheskih rasplavakh* [Contact phenomena in metallic melts]. Kiev: Naukova dumka, 1972. 196 p. (In Russ.).
- Naidich Yu.V., Kolesnichenko G.A., Lavrinenko I.A. etc. *Paika i metallizatsiya sverkhtrverdykh instrumental'nykh materialov* [Soldering and metallization of super-hard tool materials]. Kiev: Naukova dumka, 1977. 188 p. (In Russ.).
- Naidich Yu.V., Umanskii V.P., Lavrinenko I.A. *Prochnost' almazometallicheskogo kontakta i paika almazov* [The strength of diamond-metal contact and soldering of diamonds]. Kiev: Naukova dumka, 1988. 135 p. (In Russ.).
- Ivashchenko Yu.N., Bogatyrenko B.B., Eremenko V.N. *K voprosu o raschete poverkh-nostnogo natyazheniya zhidkosti po razmeram lezhashchei kapli* [On the question of calculating the tension of liquid by the size of lying] In.: *Poverkhnostnye yavleniya v rasplavakh i protsessakh poroshkovoi metallurgii* [Surface phenomena in melts and processes of powder metallurgy]. Kiev, 1963, pp. 391–417. (In Russ.).
- Schenck H., Fronberg M. G., Steinmetz E. Untersuchungen uber wechselseitige Ak-tivitats-einflusse in homogenen metallischen Meh-rstofflosungen. *Archiv f.d. Eisenhüttenwesen*. 1963. Vol. 34, no. 1, pp. 37–47.
- Samsonov G.V., Vinitskii I.M. *Tugoplavkie soedineniya* [Refractory compounds]. Moscow: Metallurgiya, 1976. 560 p. (In Russ.).
- Levshin G.A., Alekseev V.I. Thermodynamic properties of the alloys of nickel-titanium system. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1979. Vol. 53, no. 3, pp. 769–772. (In Russ.).
- Lyakishev I.P., Snitko Yu.P., Alekseev V.I. etc. Thermodynamics of formation reactions of intermetallic compounds Ni₃Ta Ni₂Ta. *Dokl. AN SSSR*. 1981. Vol. 255, no. 6. p. 1404. (In Russ.).
- Meshkov L.L., Guzei L.S., Sokolovskaya E.M. Thermodynamic investigation of the nickel-molybdenum system. *Zhurnal fizicheskoi khimii*. 1975. Vol. 49, no. 8, pp. 1917–1920. (In Russ.).
- Hultgren R. *Selected values of the thermodynamic properties of binary alloys*. Metals Park, Ohio: American Society for Metals, 1973. 1435 p.
- Alekseev V.I., Levshin G.A. A study of the thermodynamic properties of some nickel-based alloys. *Izvestiya VUZov. Chernaya metallurgiya = Izvestiya. Ferrous Metallurgy*. 1980, no. 11, pp. 19–24. (In Russ.).
- Alekseev V.I., Degtyareva I.V., Levshin G.A. *Termodinamicheskie svoystva splavov Ni – Cr – C, Ni – Ti, Ni – Ti – C i rastvorimost' izbytochnykh faz v matritse na osnove nikelya* [The thermodynamic properties of Ni – Cr – C, Ni – Ti, Ni – Ti – C alloys and solubility of excess phases in the matrix on the basis of nickel]. In.: *Diagrammy sostoyaniya metallicheskih sistem* [The phase diagrams of metallic systems]. Moscow: Nauka, 1981, pp. 91–98. (In Russ.).
- Wilson J.R. *The Structure Of Liquid Metals And Alloys*. Metall Rev, 1965. (Russ.ed.: Wilson J.R. *Struktura zhidkikh metallov i splavov*. Moscow: Metallurgiya, 1972. 247 p.).
- Filippov E.S. *Stroenie, fizika i khimiya metallurgicheskikh rasplavov* [The structure, physics and chemistry of metallurgical melts]. Moscow: Metallurgiya, 1995. 304 p. (In Russ.).
- Chepeleva V.P., Delevi V.G., Kizikov E.D. etc. Structurization of titanium – nickel alloy with eutectic composition. *Poroshkovaya metallurgiya*. 1984, no. 1, pp. 66–71. (In Russ.).
- Bashforth F., Adams I. *An attempt to test the theories of capillary action*. Cambridge, 1883.
- Nojkina A.V., Laptev A.I., Ermolaev A.A. Influence of synthesis and composition conditions on strength characteristics of synthetic carbonado-type diamonds. *High Pressure Research*. 2002. Vol. 22, pp. 545–549.
- Laptev A.I., Manukhin A.V., Sannikov D.S., Ermolaev A.A. Mechanical properties and phase composition of Carbonado synthesized in a variety of metal systems. *Izvestiya VUZov. Tsvetnaya metallurgiya*. 2002, no. 2, pp. 51–54. (In Russ.).

Received April 7, 2015