

Получение, структура, свойства

УДК 558.21

Н. В. Новиков, Л. К. Шведов*, Ю. Н. Кривошея (г. Киев)

В. И. Левитас** (Iowa, USA)

*avdan2007@mail.ru

**vlevitas@iastate.edu

Новая автоматическая сдвиговая ячейка с алмазными наковальнями для *in situ* исследований материалов с использованием рентгеновской дифракции

*Разработана и изготовлена новая конструкция автоматической сдвиговой ячейки с алмазными наковальнями для проведения рентгеновских исследований *in situ*. По сравнению с предыдущей конструкцией уменьшены почти в два раза габариты и вес ячейки при сохранении диапазона давлений до 100 ГПа. Для демонстрации работоспособности аппарата проведено исследование возможности использования поликристаллического NaCl в качестве датчика давления при дифракционных исследованиях образца в негидростатических условиях сжатия.*

Ключевые слова: высокие давления, сдвиговые деформации, фазовые превращения, алмазные наковальни, сдвиговая ячейка.

ВВЕДЕНИЕ

Ячейка с алмазными наковальнями (diamond anvil cell – DAC) последние 50 лет широко используется для изучения влияния высоких давлений и температур на структурные и фазовые изменения в материалах [1, 2].

Алмазы впервые были использованы для создания высоких давлений Лоусоном и Таном [3] при исследовании рентгеновской дифракции. С тех пор DAC является практически единственным устройством для создания в условиях лаборатории сверхвысоких статических давлений до 300 ГПа, что сравнимо с давлениями, существующими в центре Земли. Основными преимуществами этого метода является возможность создания сверхвысокого давления в связи с использованием алмаза как самого прочного из известных материалов и имеющего широкий спектр прозрачности для излучения – от рентгеновских до инфракрасных лучей. Он обладает самой высокой теплопроводностью, износо- и химической стойкостью, что может иметь значение при

исследовании разнообразных химических веществ. Это позволило проводить исследования материалов *in situ* в условиях высоких давлений и температур с помощью многочисленных экспериментальных методов, применяемых совместно с ДАС, таких как спектроскопические методы с использованием ИК и Рамановского спектрометров, оптических методов, рентгено-дифракционных методов с использованием рентгеновских дифрактометров и синхротронных источников излучения [4, 5]. Были получены многочисленные новые фундаментальные знания в области физики, химии, материаловедения и других наук [6–8].

Принцип работы аппарата очень простой и по существу не изменился с момента его изобретения. Схема алмазной ячейки представлена на рис. 1. Образец устанавливается между параллельными гранями (калет) пары высококачественных алмазных наковален (АН) бриллиантовой огранки весом около 0,14–0,5 карат, которые сжимаются для повышения давления в образце. Были разработаны и используются разные типы ДАС, основными отличиями между которыми являются устройства юстировки АН и механизмы создания нагрузки [9]. Эти аппараты позволяют создавать свободное сжатие образца с градиентом давления и деформацию сдвига, которая возникает при перемещении материала образца от центра АН к ее периферии или квазигидростатическое сжатие с использованием гasketки. Она выполняет две функции: с одной стороны гasketка является ячейкой для установки образца и создания в нем требуемого давления, а с другой – выполняет поддержку АН и предотвращает ее от разрушения при высоких давлениях.

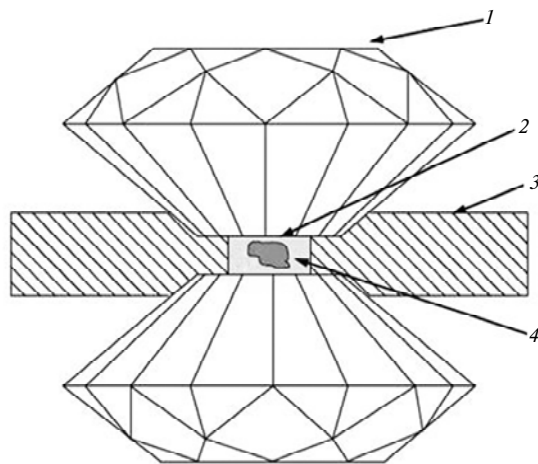


Рис. 1. Схема алмазной ячейки: 1 – АН; 2 – калет; 3 – гasketка; 4 – образец.

Подготовку гasketки выполняли предварительным прессованием металлической фольги между АН и просверливанием отверстия в центре углубления, созданного алмазами. Обычно диаметр отверстия для образца составляет 60–80 % от размера калет. Самым распространенным материалом для гasketки в ДАС является металлический рений. Он имеет высокий предел текучести и позволяет создавать пластическую деформацию в процессе сжатия образца и сохранять достаточно большую толщину гasketки до высоких давлений. Гексагональная плотноупакованная кристаллическая структура этого материала сохраняется до 215 ГПа [10]. В последнее время стали использовать вместо чистого рения его сплав с вольфрамом, который имеет более

высокие прочностные характеристики, чем чистый рений, особенно при нагревании до высоких температур.

Разработаны различные типы ДАС для проведения экспериментов с лазерным и резистивным нагревом, охлаждением до низких температур, исследованием магнитных свойств и ЯМР образцов материалов при высоких давлениях, использованием монохроматического рентгеновского и синхротронного излучения [11–14]. В подавляющем большинстве случаев исследования проводятся при квазигидростатических условиях сжатия образца без создания сдвиговых деформаций.

Однако многочисленные эксперименты показывают, что пластические деформации при высоком давлении приводят к уменьшению давления начала фазового превращения (ФП); формированию новых фаз (материалов), которые нельзя получить без деформации; к замене обратимого ФП на необратимое; появлению так называемого эффекта “самоумножения давления”, когда при деформации сдвига и постоянной силе сжатия давление в области превращения растет, несмотря на уменьшение этой области из-за полученного ФП; формированию аморфных и наноструктурных фаз материалов при разных методах создания пластического деформирования, например, таких как кручение под давлением, равноканального углового сжатия или обработки в шаровых мельницах [15–18].

Полномасштабные исследования этого явления начал проводить П. Бриджмен еще в середине прошлого столетия [19]. Он впервые разработал ячейку с наковальнями из закаленной стали или карбида вольфрама с плоскими рабочими поверхностями, когда вращение одной подвижной наковальни относительно другой неподвижной создает дополнительные сдвиговые деформации в образце из-за интенсивной пластической деформации. Эта ячейка получила название “наковальни Бриджмена”. Однако он не использовал алмазы в качестве наковален. Поэтому давление в его ячейке не превышало 12 ГПа, а исследования полученных образцов приходилось проводить только после извлечения их из ячейки.

Только в середине 80-х гг. прошлого столетия В. Д. Бланк с сотрудниками усовершенствовал наковальни Бриджмена, применив вместо твердосплавных наковален алмазные. Он разработал и изготовил сдвиговый аппарат высокого давления с алмазными наковальнями (shear diamond anvil cell – SDAC). [20] Это позволило проводить исследования материалов *in situ* при совместном воздействии статического давления и сдвиговых деформаций с помощью многочисленных экспериментальных методов, используемых совместно с ДАС.

Дальнейшее усовершенствование SDAC проведено авторами представленной работы в начале 2000-х гг. [21]. Впервые была применена автоматизация измерений в SDAC и определение в процессе исследований таких параметров, как толщина образца, величина нагрузки и угол поворота подвижной АН. В 2006 г. авторами получен патент на новую конструкцию SDAC [22].

Как правило, изменение давления в исследуемом образце, который находится между АН, проводится вручную путем завинчивания силового винта через рычаг с использованием плоских пружин [14]. При этом нарушается положение ячейки относительно оптической оси устройств, с которыми она сопряжена, например дифрактометра или синхротронного источника излучения. Необходимо перекрывать рентгеновское излучение и проводить дополнительную юстировку положения ячейки. Это нужно проводить при каждом

повышении давления в образце, что приводит к значительному увеличению времени измерения для данного диапазона давлений и к уменьшению количества измерений. При использовании автоматизации процесса нагружения и создания сдвиговой деформации измерения можно проводить дистанционно с малым шагом по командам с компьютера без смещения ячейки относительно оптической оси. Это позволит значительно повысить информативность измерений, уменьшить время их проведения и с большей точностью определять давление начала структурных и фазовых изменений в образце. Впоследствии в США также был изготовлен более простой автоматизированный DAC без возможности создания сдвиговой деформации [23].

ОБОСНОВАНИЕ НЕОБХОДИМОСТИ РАЗРАБОТКИ НОВОГО SDAC

Старая конструкция SDAC позволяет нагружать исследуемый образец с усилием 1 т и создавать в нем статическое давление до 100 ГПа и сдвиговые деформации за счет поворота подвижной АН вокруг оси нагружения на угол 360° и более. Аппарат работает в автоматическом режиме по командам с компьютера с помощью двух шаговых двигателей. В процессе исследований измеряется усилие нагружения, толщина исследуемого образца и угол поворота подвижного поршня с АН. Более подробно его конструкция и принцип работы описаны в [13, 21, 22].

Однако конструкция аппарата, разработанная авторами более 10 лет назад, имеет следующие существенные недостатки:

1. Относительно большие габариты и вес SDAC: габариты – 120×150×60 мм, вес – 4,5 кг. Такие габариты и вес аппарата представляют определенные трудности при проведении экспериментов, например с использованием рамановского спектрометра или синхротронного источника излучения.

2. Для управления работой SDAC используются два шаговых двигателя – один для поворота подвижного поршня с АН и создания сдвиговых деформаций, другой для создания усилия нагружения до 1 т с помощью гидравлического усилителя, который требует довольно частого технического обслуживания – замены уплотнительных колец и гидравлической жидкости.

3. Для электрического соединения с электронным блоком пластин из фольгированного текстолита емкостного датчика толщины и датчика нагружения, которые находятся на подвижном поршне, используется кольцевой токосъемник, обеспечивающий возможность поворота подвижного поршня на 360° и более. Такая конструкция уменьшает надежность электрического соединения этих датчиков с электронным блоком и значительно увеличивает габариты подвижного поршня.

4. Электронный блок управления имеет довольно большие (260×230×70 мм) габариты и соединяется с компьютером через дополнительную плату сопряжения. Она устанавливается внутри стационарного компьютера, который неудобно транспортировать.

5. Компьютерная программа управления разработана на языке программирования Паскаль в виде файла с расширением .exe. Вносить необходимые изменения в программу может только профессиональный программист – разработчик программы.

ОСОБЕННОСТИ КОНСТРУКЦИИ НОВОГО SDAC

Схема и внешний вид нового SDAC показаны на рис. 2, 3, а SDAC с нагружающим устройством – на рис. 4, 5. Новый SDAC имеет следующие преимущества по сравнению с его предыдущей конструкцией:

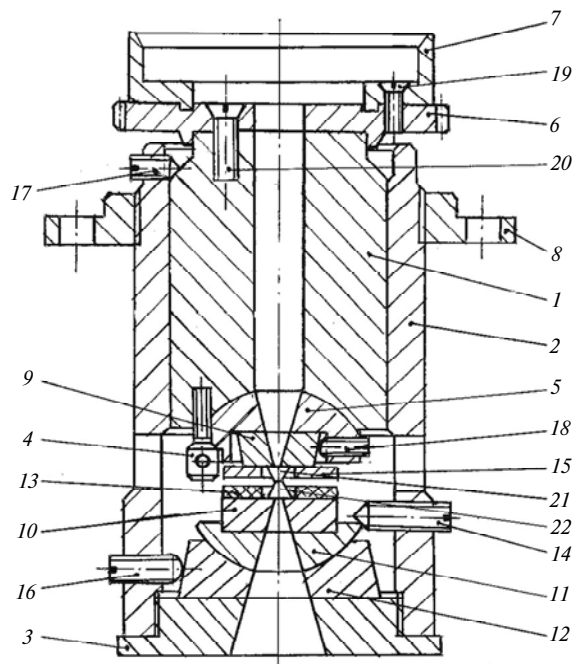


Рис. 2. Схема SDAC: 1 – подвижный поршень; 2 – корпус; 3 – дно; 4 – винт; 5 – опора полусферическая верхняя; 6 – колесо зубчатое; 7 – лимб; 8 – фланец; 9 – опора верхняя; 10 – опора нижняя; 11 – опора полусферическая нижняя; 12 – опора полусферическая; 13 – пластина текстолитовая; 14 – винт; 15 – пластина стальная; 16–20 – винт; 21 – подвижная АН; 22 – неподвижная АН.



Рис. 3. Внешний вид SDAC.

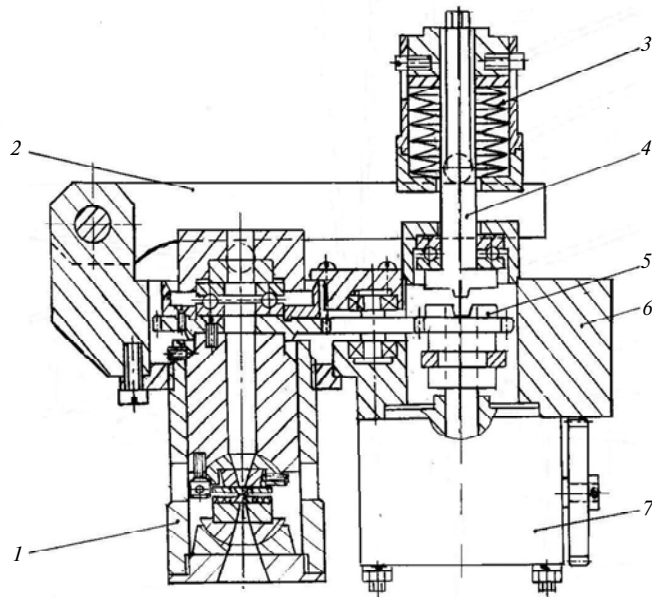


Рис. 4. Схема SDAC с нагружающим устройством: 1 – SDAC; 2 – рычаги; 3 – тарельчатые пружины; 4 – ось; 5 – переключающее устройство; 6 – корпус; 7 – редуктор.

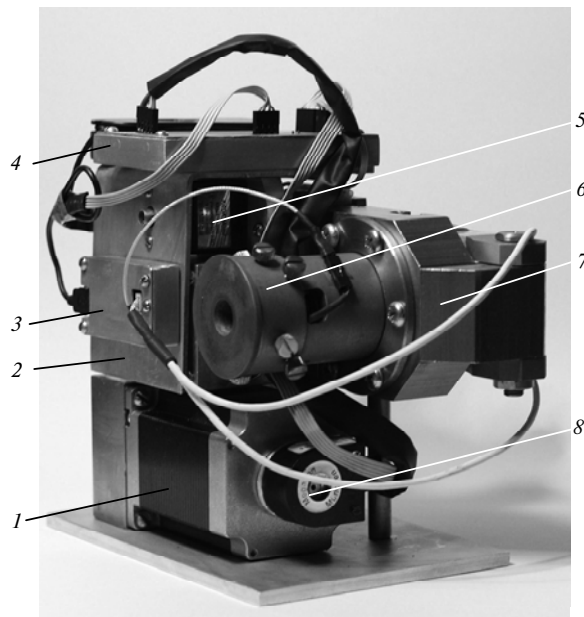


Рис. 5. Внешний вид SDAC с нагружающим устройством: 1 – силовой шаговый двигатель; 2 – редуктор; 3 – электронный блок устройства измерения толщины; 4 – электронный блок устройства управления; 5 – управляющий шаговый двигатель; 6 – SDAC; 7 – корпус; 8 – датчик угла поворота.

1. Габариты и вес аппарата уменьшены почти в два раза при сохранении возможности создания давления в исследуемом образце до 100 ГПа: габариты SDAC – 85×60×60 мм, вес – 700 г.

2. Для управления работой нового SDAC также используются два шаговых двигателя: один силовой с моментом на валу ~ 6 кгсм, а другой управляющий малогабаритный с моментом на валу ~ 0,4 кгм, который переключа-

ет крутящий момент силового шагового двигателя для создания усилия на-гружения или поворота подвижного поршня. Используется редуктор механического типа с червячной парой без применения гидравлического усилителя. Это значительно улучшает эксплуатационные характеристики аппарата с сохранением усилия сжатия ~ 1 т. При нагружении силовой двигатель через редуктор вращает силовой винт, который сжимает шесть пар тарельчатых пружин, усилие с которых через рычаг второго рода передается на подвижный поршень для сжатия АН. При создании сдвиговых деформаций крутящий момент силового шагового двигателя передается после редуктора через зубчатую пару на зубчатое колесо, жестко закрепленное на подвижном поршне, вызывая его поворот на заданный угол.

3. Значительно упростилась конструкция емкостного датчика толщины. Он состоит из одной пластины фольгированного текстолита, которая крепится на пластине крепления неподвижной АН и соединяется с электронным блоком и компьютером, а второй пластиной датчика является пластина крепления АН на подвижном поршне. В качестве датчика усилия нагружения используются четыре тензометрических датчика, закрепленных на двух рычагах второго рода, передающих это усилие на подвижный поршень. Эти рычаги деформируются пропорционально усилию нагружения, которое регистрируется этими датчиками, соединенными с электронным блоком и компьютером, рассчитывающим величину нагрузки по определенному алгоритму.

Использование такой конструкции позволило избежать использования проводов на подвижном поршне и убрать кольцевой токосъемник, что значительно упростило конструкцию ячейки и уменьшило габариты SDAC.

4. Значительно уменьшены габариты и вес электронного устройства управления, которое представляет собой в новом исполнении два небольших электронных блока, установленных непосредственно на корпусе аппарата. Соединение с компьютером осуществляется через разъем USB без необходимости применения дополнительных плат сопряжения, поэтому можно использовать любой ноутбук с установленной программой для управления работой SDAC.

5. Компьютерная программа управления разработана в среде LabView, что позволяет при необходимости вносить изменения в ее работу на уровне исполнителя, без привлечения профессиональных программистов.

Для демонстрации работоспособности изготовленного авторами SDAC проведено изучение возможности использования поликристаллического NaCl в качестве датчика давления при дифракционных исследованиях не гидростатически сжатого образца в SDAC *in situ*.

NaCl широко используется в качестве датчика давления при проведении исследований в алмазных наковальнях при гидростатических условиях сжатия наряду с платиной и золотом. [24] Это объясняется тем, что он имеет простую кубическую кристаллическую решетку и отсутствие фазовых переходов до 30 ГПа. Давление определяется по специальным таблицам по величине относительной деформации объема его кристаллической решетки в зависимости от давления, теоретически рассчитанного для разных температур.

Однако при не гидростатических условиях сжатия кристаллическая решетка деформируется по осям не одинаково, что вызывает большие погрешности при таком способе определения давления. Кроме того, для определения объемной деформации необходимо определять сдвиги дифракционных линий, соответствующие разным дифракционным плоскостям, отклики которых в некоторых случаях при измерениях в SDAC *in situ* на дифрактометре являются очень слабыми.

В работе использовали мелкокристаллический химически чистый NaCl, который предварительно прокаливали при температуре около 400 °С в муфельной печи в течение получаса для удаления влаги. Полученный порошок засыпали в отверстие диаметром ~ 0,5 мм пластиковой гasketки толщиной ~ 250 мкм и устанавливали между алмазными наковальнями с диаметрами рабочих площадок ~ 0,6 мм. Давление в SDAC *in situ* определяли на установке измерения давления по рубиновой шкале, работа которой подробно описана в [13]. Для оценки давления в SDAC *in situ* по данной методике при дифракционных исследованиях различных материалов мелкодисперсный порошок NaCl должен добавляться к исследуемому веществу.

При проведении многочисленных экспериментов авторами выявлена почти линейная зависимость сдвига самой мощной дифракционной линии (200) NaCl от давления (рис. 6, *a*). Она хорошо аппроксимируется полиномом 2-й степени $Y = 740,29 + 115,66X + 4,49X^2$. Фрагмент сглаженных и нормированных дифрактограмм линии (200) NaCl, полученных в SDAC *in situ* на автоматическом рентгеновском дифрактометре ДРОН-4, работающим по схеме Добровольского-Шведова [25, 26], показан на рис. 6, *б*.

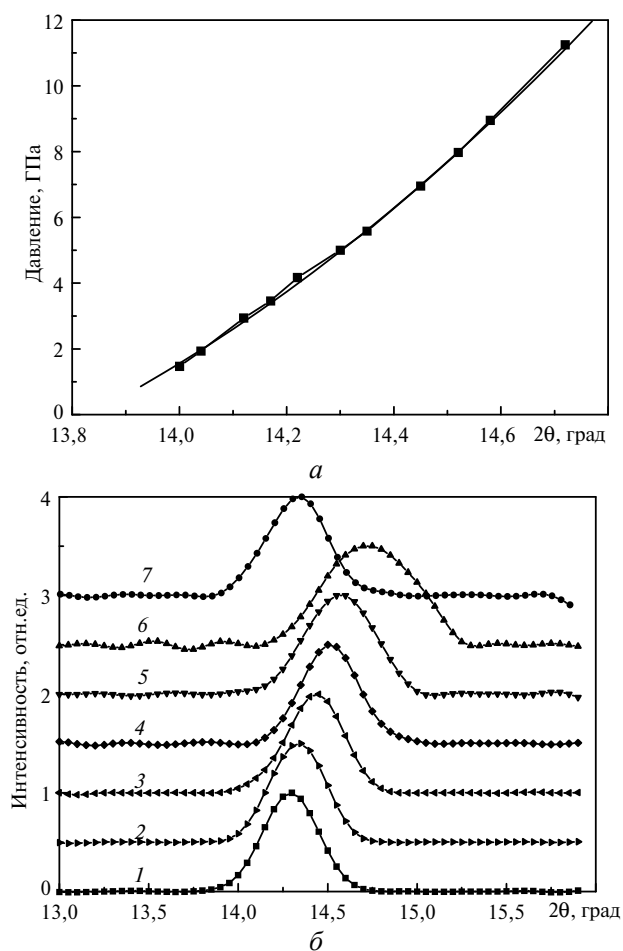


Рис. 6. Зависимость сдвига линии (200) NaCl от давления (*a*) и фрагмент дифрактограмм сдвига линии (200) NaCl при различных давлениях и толщине образца (*б*): 1 – 5 ГПа, 90 мкм; 2 – 5,6 ГПа, 52 мкм; 3 – 6,9 ГПа, 21 мкм; 4 – 8 ГПа, 11 мкм; 5 – 8,9 ГПа, 6 мкм; 6 – 11,3 ГПа, 1 мкм; 7 – разгрузка.

ВЫВОДЫ

Разработан и изготовлен новый малогабаритный работающий в автоматическом режиме SDAC, который позволяет проводить исследования различных материалов при высоком (до 100 ГПа) статическом давлении и сдвиговых деформациях, создаваемых поворотом подвижного поршня с АН вокруг оси приложения нагрузки на 360° и более.

SDAC позволяет в процессе исследований проводить изменение нагружения и сдвига дистанционно по командам с компьютера и измерять толщину исследуемого образца, усилие нагружения и угол поворота подвижного поршня.

По сравнению с предыдущей конструкцией SDAC габариты и вес уменьшены почти в два раза при сохранении диапазона давления до 100 ГПа.

Значительно уменьшены размеры и вес электронного блока управления, соединение которого с компьютером осуществляется через USB-порт без необходимости использования дополнительных плат сопряжения.

Компьютерная программа управления разработана в среде LabView и позволяет при необходимости вносить в нее изменения на уровне исполнителя, что значительно упрощает использование программы.

Предложена методика оценки давления в исследуемом образце в SDAC *in situ* непосредственно при проведении дифракционных исследований на рентгеновском дифрактометре по сдвигу линии (200) NaCl.

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного Университета штата Айова (Iowa State University), США, через УНТЦ, проект P428.

Розроблено і виготовлено нову конструкцію автоматичної зсувної коміррки з алмазними ковадлами для проведення рентгенівських досліджень in situ. Порівняно з попередньою конструкцією зменшено майже в два рази габарити і вагу коміррки при збереженні діапазону тисків до 100 ГПа. Для демонстрації працездатності апарату проведено дослідження можливості використання полікристалічного NaCl як датчика тиску при дифракційних дослідженнях зразка в негідростатичних умовах стиснення.

Ключові слова: високі тиски, зсувні деформації, фазові перетворення, алмазні ковадла, зсувна коміррка.

A new design of an automated shear cell with diamond anvils for X-ray in situ studies has been developed and manufactured. As compared with a previous design, the dimensions and weight of the new cell have been reduced almost by one half on retention of the pressure range up to 100 GPa. To demonstrate the efficiency of the apparatus, the investigations of the possibility to use polycrystalline NaCl as a sensor of pressure at diffraction studies of samples in nonhydrostatic compression conditions have been carried out.

Keywords: high pressures, shear deformations, phase transformations, diamond anvils, shear cell.

1. Геттель К. А., Мао Н. К., Белл П. М. Получение статических давлений более 2,5 Мбар в аппарате с алмазными наковальнями // Приборы для научных исследований. – 1985. – № 7. – С. 127–136.
2. Ma Y. Z., Mao H. K., Hemley R. J., Gramsch S. A. Two-dimensional energy dispersive x-ray diffraction at high pressures and temperatures // Rev. Sci. Instrum. – 2001. – 72, N 2. – P. 1302–1305.
3. Lawson A. W., Tang T. Y. A diamond bomb for obtaining powder pictures at high pressures // Ibid. – 1950. – 21. – P. 815.
4. Levitas V. I., Ma Y., Hashemi J. et al. Strain-induced disorder, phase transformations and transformation induced plasticity in hexagonal boron nitride under compression and shear in a rotational diamond anvil cell: in-situ X-ray diraction study and modeling // J. Chem. Phys. – 2006. – 25. – P. 1–14.
5. Takemura K., Shimomura O., Tsuji K., Minomura S. Diamond-anvil pressure cell for X-ray diffraction studies with a solid-state detector or a position-sensitive proportional counter // High Temp.-High Press. – 1979. – 11. – P. 311–316.

6. *Ekimov E. A., Sidorov V. A., Melnik N. N. et al.* Synthesis of polycrystalline diamond in the boron carbide-graphite and boron-graphite systems under high pressure and temperature // *J. Mater. Sci.* – 2004. – **39**. – P. 4957–4960.
7. *Levitas V., Shvedov L. K.* Low pressure phase transformation from rhombohedral to cubic bn: experiment and theory // *Phys. Rev. B.* – 2002. – **65**, N 10. – P. 104–109.
8. *Levitas, V. I., Ma, Y. Z., Hashemi J.* Transformation-induced plasticity and cascading structural changes in hexagonal boron nitride under high pressure and shear // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – **86**. – P. 71–79.
9. *Джайрамен А.* Сверхвысокие давления (обзор) // *Приборы для научных исследований.* – 1986. – № 6. – С. 3–21.
10. *Dunstan D. J.* Theory of gasket in diamond anvil high-pressure cell // *Rev. Sci. Instrum.* – 1989. – **60**, N 12. – P. 3789–3795.
11. *Хейнц Д., Суини Дж.* Лазерная система контролируемого нагрева для аппарата с алмазными наковальнями // *Приборы для научных исследований.* – 1991. – № 6. – С. 109–117.
12. *Boehler R., Nicol M., Zha C. S., Johnson M. L.* Resistance heating of Fe and W in diamond-anvil cells // *Physica B+C.* – 1986. – **139-140**. – P. 916–918.
13. *Новиков М. В., Шведов Л. К., Кривошея Ю. Н.* Аппаратура для исследования структурных и фазовых превращений в материалах в условиях высоких давлений, температур и сдвиговых деформаций // *Физика и техника высоких давлений.* – 2007. – **17**, № 1. – С. 9–22.
14. *Baublitz M. A., Arnold V., Ruoff A. L.* Energy dispersive x-ray diffraction from high pressure polycrystalline specimens using synchrotron radiation // *Rev. Sci. Instrum.* – 1981. – **52**, N 11. – P. 1616–1624.
15. *Levitas V. I., Gogotsi Y., Domnich V.* Continuum mechanical fundamentals of mechanochemistry // *High Pressure Surface Science and Engineering. Section 3.* – Bristol, Philadelphia: Institute of Physics, 2004. – P. 159–292.
16. *Blank V. D., Boguslavskii Yu. Ya., Eremets M. I. et al.* Pressure self-multiplication effect at phase transition under quasi-hydrostatic conditions // *ЖЕПТ.* – 1984. – **87**. – P. 922–926.
17. *Новиков Н. В., Полотняк С. Б., Шведов Л. К., Кривошея Ю. М.* Сопrotивление сдвигу материалов при сверхвысоких давлениях // *Сверхтв. материалы.* – 2005. – № 5. – С. 16–25.
18. *Ma Y., Selvi E., Levitas V. I., Hashemi J.* Effect of shear strain on the α - ϵ phase transition of iron: a new approach in the rotational diamond anvil cell // *J. Phys.: Condens. Mat.* – 2006. – **18**. – P. 1075–1082.
19. *Bridgman P. W.* Studies in large plastic flow and fracture. – New York: McGraw-Hill Book Co., Inc., 1952. – 363 p.
20. *Бланк В. Д., Коняев Ю. С., Кузнецов А. И., Эстрин Э. И.* Алмазная камера для исследования влияния деформации сдвига на структуру и свойства твердых тел до давлений 43 ГПа // *Приборы и техника эксперимента.* – 1984. – № 5. – С. 178–180.
21. *Shvedov L. K., Novikov N. V., Dobrovolsky V. D. et al.* The apparatus for carrying out of x-ray diffraction analysis of different materials at high pressures in DAC *in situ* // *Radiat. Phys. Chem.* – 2004. – **71**. – P. 741–742.
22. *Пат. 75283 Україна, МПК В30В11/00.* Апарат для створення високого тиску / Л. К. Шведов, М. В. Новіков, В. І. Левітас, Ю. М. Кривошея. – Заявл. 14.09.2004; Опубл. 15.03.2006, Бюл. № 3.
23. *Mao W. L., Mao H.-K.* Ultrahigh-pressure experiment with a motor-driven diamond anvil cell // *J. Phys.: Condens. Mat.* – 2006. – **18**. – P. 1069–1073.
24. *Decker D. L.* High-pressure equation of state for NaCl, KCl, and CsCl // *J. Appl. Phys.* – 1971. – **42**, N 8. – P. 3239–3244.
25. *Пат. 78018 Україна, МПК G01N23/20.* Спосіб рентгеноструктурного аналізу за Добровольським-Шведовим / В. Д. Добровольський, Л. К. Шведов, М. В. Новіков – Заявл. 14.09.2004; Опубл. 15.02.2007, Бюл. № 2.
26. *Новиков Н. В., Кривошея Ю. Н., Шведов Л. К.* Точность дифрактограмм, полученных на рентгеновском дифрактометре по методу Добровольского-Шведова в ячейке с алмазными наковальнями // *Сверхтв. материалы.* – 2013. – № 3. – С. 83–87.

Ин-т сверхтвердых материалов
им. В. Н. Бакуля НАН Украины
Iowa State University, USA

Поступила 07.05.14