

УДК 544.344.012:539.89

В. З. Туркевич, докт. хим. наук; **А. Г. Гаран, С. В., Ткач**, инженеры*Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины,
г. Киев, Украина***ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ
Al–Ni–C ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ И ТЕМПЕРАТУРАХ**

Phase equilibria at a pressure of 7,0 GPa and temperature from 1600 to 1910 °C in the Al–Ni–C system have been studied. The samples subjected to high pressure and temperature were quenched and examined by X-ray diffraction, metallographic analysis and scanning electron microscopy. From quenched products the diamond phase has been extracted. The diamond formation region is situated between the binary Ni–C system and $Al_{0,5}Ni_{0,5}$ –C section in the phase diagram of the ternary Al–Ni–C system. The diamond phase is mainly dendritic crystals with octahedral faces.

Введение

Алмазообразование в системе Ni–C детально изучалось различными авторами [1]. Достоверно установлено, что в этой системе алмазная фаза начинает кристаллизоваться из раствора углерода в расплаве на основе никеля сразу после плавления углеродной эвтектики. Область кристаллизации алмаза в системе Ni–C ограничена линией плавления эвтектики и линией равновесия графит–алмаз. Близко к пересечению двух этих линий лежит точка с минимальными p, T -параметрами образования алмаза: 5,4 ГПа и 1384 °C. Согласно [2] никель не образует карбидных фаз при атмосферном давлении и имеет эвтектику с углеродом при температуре 1314 °C.

Бинарная система Al–C как в условиях свободной термообработки, так и при высоком давлении характеризуется наличием карбида Al_4C_3 . При атмосферном давлении карбид алюминия нестабилен на воздухе и образуется согласно перитектической реакции при температуре 2156 °C [3]. В [4] показано, что карбид алюминия Al_4C_3 выделяется выше эвтектической температуры, и образование алмазной фазы прерывается образованием карбида. Таким образом, температура алмазообразования будет определяться температурой инконгруэнтного плавления карбида по перитектической реакции. А поскольку температура перитектики незначительно зависит от давления, то и минимальная температура кристаллизации алмаза в системе Al–C от давления зависит незначительно. Минимальные p, T -параметры при которых удается в этой системе выделить алмаз: 2100 °C и 7,7 ГПа.

Система Ni–Al характеризуется наличием следующих соединений: Ni_3Al , NiAl, Ni_2Al_3 и $NiAl_3$ [2]. При атмосферном давлении соединение NiAl плавится конгруэнтно при 1638 °C, а Ni_3Al , Ni_2Al_3 и Ni_3Al образуются по перитектическим реакциям соответственно при 854, 1133 и 1395 °C. В системе существуют два эвтектических равновесия – при 640 и 1395 °C. Соединения Ni_3Al и NiAl, которые были исследованы под давлением, остаются стабильными вплоть до 7,7 ГПа.

В литературе имеются сведения о синтезе алмаза в системе Al–Ni–C при использовании метода температурного градиента [5], а также путем спонтанной кристаллизации в условиях статического давления [6]. Следует отметить, что в первом случае используется растворитель с небольшим содержанием алюминия (0,5–2,0 % (по массе)), а во втором сообщается об очень низких температурах (650–850 °C) синтеза. Также имеются данные о влиянии алюминия на увеличение скорости зародышеобразования, роста кристаллов алмаза, увеличение выхода, изменение габитуса и цвета кристаллов при добавлении к растворителям углерода в процессе синтеза [7].

При анализе Al–Ni–C исследуется система, которая содержит элемент Al, склонный к сильному карбидообразованию. Согласно рентгенографическим данным тройных соединений в этой системе не зафиксировано, поэтому и алмазообразование в случае формирования карбида Al₄C₃ будет определяться исключительно плавлением последнего.

Данная работа посвящена изучению фазовых равновесий в системе Al–Ni–C в условиях высоких давлений и температур и установлению взаимосвязи характерных элементов диаграммы состояния с параметрами образования алмаза в изученной системе.

Методика экспериментов

В настоящей работе использован аппарат высокого давления (АВД) типа «тороид» с диаметром центральной углубления 30 мм и прессовая установка усилием 20 МН. Нагрев образца проводили после достижения необходимого квазигидростатического давления. Перед началом экспериментов ячейка высокого давления (ЯВД) была отградуирована по давлению и температуре. Градуировка по давлению проводилась при комнатной температуре с использованием свежеприготовленной проволоки Vi (для давлений 2,56 и 7,7 ГПа), а также порошка PbSe (для давления 4,23 ГПа). Соответствие между температурой и прилагаемой мощностью, подводимой к ЯВД, устанавливалось при помощи хромель-алюмелевой термопары, а также путем плавления реперных материалов при фиксированном давлении 4,23 ГПа: $T_{пл}(CsCl)$ 1750 °C, $T_{пл}(Fe)$ 1680 °C, $T_{пл}(Co)$ 1640 °C, $T_{пл}(Ni)$ 1590 °C, $T_{пл}(NaCl)$ 1400 °C, $T_{пл}(Cu)$ 1260 °C [8]. Дополнительно p, T -параметры уточнялись по линии равновесия алмаз–углерод для систем: Ni – C (5,4 ГПа, 1384 °C) [1] и Ni–Mn–C (образование алмазной фазы: кубического габитуса – 5,8 ГПа, 1150 °C; кубического габитуса – 5,3 ГПа, 1180 °C; кубооктаэдрического – 5,2 ГПа, 1220 °C и октаэдрического – 5,0 ГПа, 1220 °C) [9].

В работе в качестве растворителей углерода были использованы сплавы Ni–Al, состав которых указан в табл. 1. Исходные сплавы приготовлены методом аргоно-дуговой плавки в среде высокочистого аргона. Впоследствии из сплавов была приготовлена мелкофракционная стружка, скомпактирована с графитом и помещена в послойную сборку со свидетелем (рис.1). В качестве свидетеля в зависимости от температуры эксперимента выбирались никель или сплав NiMn.

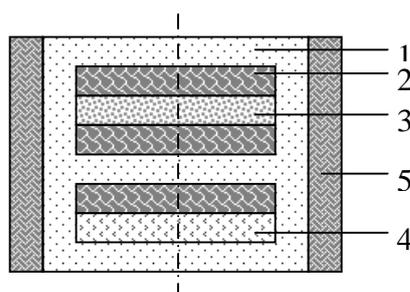


Рис. 1. Схема ЯВД со свидетелем: CsCl (1), графитовый диск (2), исходный сплав (3), металл-свидетель (4), графитовый нагреватель (5).

Таблица 1. Составы сплавов, используемых для синтеза

Сплав	Состав % (по массе)	
	Ni	Al
Ni ₉₀ Al ₁₀	95,1	4,9
Ni ₇₅ Al ₂₅	86,7	13,3
Ni ₆₇ Al ₃₃	81,5	18,5
Ni ₅₀ Al ₅₀	68,5	31,5
Ni ₃₀ Al ₇₀	48,2	51,8

После выдержки проводилась закалка путем отключения электрического тока и разгрузка до атмосферного давления. В результате воздействия высокого давления и температуры получены агломераты, из которых путем растворения в смесях серной и азотной кислот выделена алмазная фаза.

Фазовый состав полученных образцов исследован методом рентгенофазового анализа ($\text{CuK}\alpha$ - излучение). В качестве стандарта выбран стандартный порошок синтетического алмаза марки АСМ 28/20. Полученные сплавы изучены также путем металлографического анализа (оптические микроскопы МБС-9 и *NEOPHOT-21*). Морфология полученной алмазной фазы исследована методом сканирующей электронной микроскопии.

Результаты экспериментов и их анализ

Система Al-Ni-C согласно проведенным исследованиям не содержит тройных соединений ни при атмосферном, ни при высоких давлениях. При 0,1 МПа она характеризуется наличием эвтектики $L \leftrightarrow \gamma + \gamma' + C$ (1250 °С) с участием углерода [10]. Условия, при которых проводились эксперименты, а также результаты рентгенофазового анализа конечных продуктов приведены в табл. 2.

Таблица 2. Состав исходных Al-Ni сплавов и условия эксперимента в системе Al-Ni-C

Состав сплавов, ат. %	Условия эксперимента			Результаты рентгенофазового анализа
	p , ГПа	T , °С	τ , с	
$\text{Ni}_{90}\text{Al}_{10}$	7,0	1900	120	алмаз, рефлексы графита отсутствуют, Ni
$\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$	7,0	1900	60	алмаз, рефлексы графита отсутствуют, Ni_3Al
$\text{Ni}_{67}\text{Al}_{33}$	7,0	1900	60	алмаз, рефлексы графита отсутствуют, Ni_3Al , Ni_2Al_3
$\text{Ni}_{50}\text{Al}_{50}$	7,0	1900	60	алмаз, рефлексы графита отсутствуют, NiAl
$\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$	7,0	1900	60	рефлексы алмаза отсутствуют, графит, Ni_2Al_3 , NiAl_3
$\text{Ni}_{90}\text{Al}_{10}$	7,0	1610	120	алмаз, графит, Ni
$\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$	7,0	1610	120	алмаз, графит, Ni_3Al
$\text{Ni}_{67}\text{Al}_{33}$	7,0	1610	120	алмаз, графит, Ni_3Al , Ni_2Al_3
$\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$	7,0	1610	120	рефлексы алмаза отсутствуют, графит, Ni_2Al_3 , NiAl_3

Согласно приведенным данным в интервале температур 1610–1900 °С и давлении 7,0 ГПа практически для всех выбранных сплавов зафиксировано образование алмаза. Однако при использовании сплава $\text{Ni}_{30}\text{Al}_{70}$ линий алмазной фазы на рентгенограммах конечных продуктов не зафиксировано. Из этого следует, что в системе Al-Ni-C область первичной кристаллизации алмаза гарантированно существует в интервале концентраций алюминия вплоть до 50 ат. %. Наличие в рентгеновских спектрах линий интерметаллидов свидетельствует о сохранении стабильности этих соединений при высоких давлениях и присутствии соответствующих областей кристаллизации на фазовой диаграмме.

На рис. 2 приведены рентгенографические данные полученных агломератов. Исходя из анализа профиля линии [111] алмаза показано, что независимо от выбора состава растворителя при указанных p, T -параметрах не наблюдается уширения линий, что свидетельствует об образовании чистой алмазной фазы.

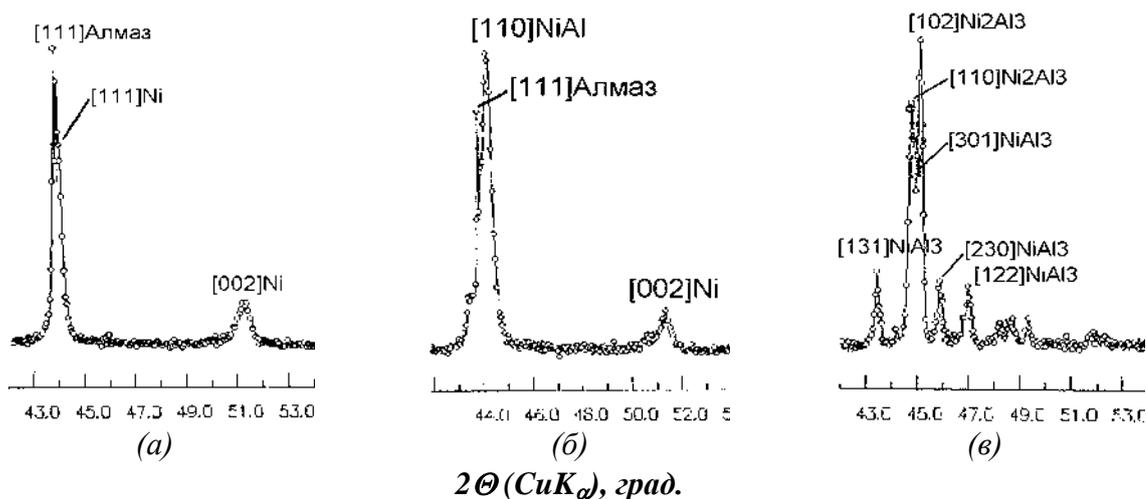


Рис. 2. Рентгеновские спектры образцов, полученных при высоких давлениях в сечениях: углерод – сплав системы Ni–Al. $Ni_{90}Al_{10}$ (а), $Ni_{50}Al_{50}$ (б), $Ni_{30}Al_{70}$ (в).

Изучение синтезированных алмазов методом электронной микроскопии показало, что при использовании в качестве растворителя сплава $Ni_{90}Al_{10}$ получены алмазы октаэдрического габитуса с многочисленными ступенями роста на гранях, что свидетельствует о высокой скорости роста кристаллов алмаза: за 120 с – 500 μm (рис. 3, 4).

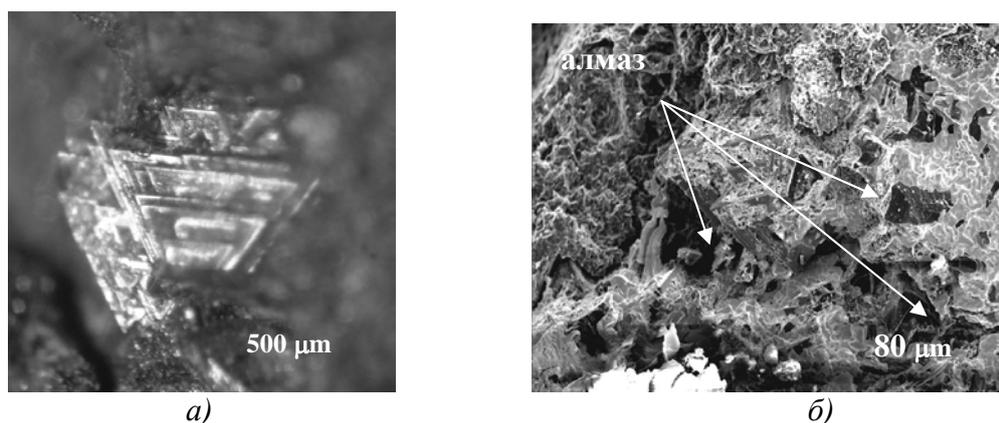


Рис. 3. Оптическое (а) и SEM (б) - изображение полученной алмазной фазы при использовании сплава $Ni_{90}Al_{10}$ ($T = 1610$ °C; $p = 7$ ГПа; $\tau = 120$ сек).

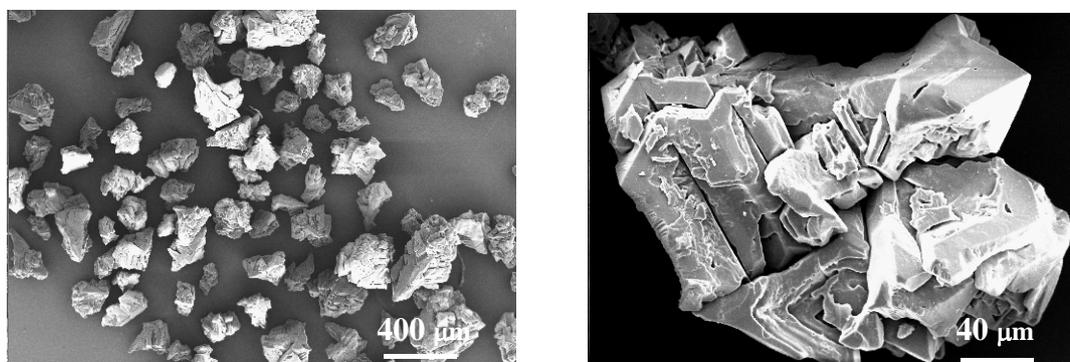


Рис. 4. SEM изображение морфологии очищенной алмазной фазы полученной при использовании сплава $Ni_{90}Al_{10}$ ($T = 1610$ °C; $p = 7,0$ ГПа; $\tau = 120$ с).

Выводы

Проведены эксперименты по изучению фазового состава образцов системы Al–Ni–C при высоких давлениях. Осуществлена спонтанная кристаллизация алмаза. Определены концентрационные области образования фаз изученной тройной системы. В системе Al–Ni–C алмазы образуются при использовании сплавов-растворителей, богатых никелем (содержание никеля более 50 % (по массе)). При проведении экспериментов по синтезу алмаза в указанном диапазоне концентраций при 1900 °С и давлении 7,0 ГПа установлено отсутствие графитовых линий на рентгенограммах, что указывает на высокую степень превращения графита в алмаз при данных параметрах. В областях, богатых алюминием, спонтанной кристаллизации алмазов не наблюдается.

Литература.

1. Strong H. M., Hanneman R. E. Crystallisation of diamond and graphite // J. Chem. Phys. – 1967. – **46**, № 9. – P. 3668–3676.
2. Барабаш О. М., Коваль Ю. Н. Кристаллическая структура металлов и сплавов. – К.: Наукова думка, 1986. – 598 с.
3. Oden L. L., McCune R. A. Phase equilibria in the Al–Si–C system // Metallurgical Transaction. – 1987. – **18A**. – P. 2005–2014.
4. Диаграмма состояния системы Al–C при давлении 8 ГПа / Туркевич В. З., Кулик О. Г., Гаран А. Г., Петруша И. А., Луценко А. Н., Ващенко А. Н. // Сверхтв. материалы. – 2004. – № 4. – С. 29–34.
5. Pat. 6129900 USA, IC³ B 01 J3/06. Process for the synthesis of diamond / Sumitomo Electric Industries (JP). – Publ. 10.10.2000.
6. Пат. 93030047 RU, МПК⁵ C 01 B 31/06. Способ получения синтетических алмазов / В. А. Дятленко, Л. Н. Лижевская, И. В. Мелентьев, М. Н. Скурихин. – Оpubл. 27.09.95.
7. Cannon P., Conlin E. T. Formation of silicon on the nucleation and growth of diamond // Journal of American Chemical Society, – 1964. – **86**. – P. 4540–4544.
8. Тонков Е. Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении: В 2 т. – М.: Металлургия, 1988. – 822 с.
9. Кацай М. Я. Управление процессом спонтанной кристаллизации алмаза с целью получения высокопрочных термостойких монокристаллов. Дис. ... канд. техн. наук. – К., 1986. – 278 с.
10. Schuster J. C., Nowotny H. The ternary system nickel-aluminum-carbon // Monatshefte fur Chemie. – 1982. – **113**. – P. 163–170.

Поступила 28.04.2006 г.