

УДК 666.233

А. В. Ножкина¹, А. И. Лаптев², доктора технических наук;
А. К. Зайцев², А. А. Ермолаев², кандидаты технических наук

¹ВНИИАЛМАЗ (Всероссийский научно-исследовательский институт природных, искусственных алмазов и инструмента), г. Москва

²НИТУ "МИСиС" (Национальный исследовательский технологический университет "МИСиС"), г. Москва, Россия

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ НА ОСОБЕННОСТИ ИХ СТРУКТУРНОГО СТРОЕНИЯ

Проведен термодинамический анализ превращения графит–алмаз при синтезе алмазных поликристаллов. Установлено, что размер критических зародышей снижается с повышением давления и составляет для 12,0 ГПа 2,3 нм. При изучении кристаллического строения алмазных поликристаллов установлено, что размер их блоков (ОКР) не зависит от давления синтеза и превышает размер блоков исходных графитовых материалов. Показано, что характерные особенности для мартенситного превращения в металлах и сплавах не наблюдаются при синтезе алмазных поликристаллов.

Ключевые слова: поликристаллический алмаз, синтез, структура, термодинамический анализ.

Поликристаллические алмазы, синтезируемые при высоких давлениях (6,0-12,0 ГПа) из углеродсодержащих материалов в присутствии компактного сплава-катализатора, по аналогии с природными алмазными поликристаллами, называются «баллас» [1] и «карбонадо» [2]. Нами отмечалось ранее, что разделение поликристаллов на эти два класса весьма условно и зависит главным образом от давления синтеза [3]. В отличие от других алмазных материалов, синтез поликристаллов происходит с аномально высокими скоростями роста. Кинетике их образования посвящена работа [4]. Некоторыми авторами предполагается возможность мартенситного превращения графита в алмаз при образовании поликристалла [5–7]. Диффузионный и мартенситный механизмы полиморфного превращения реализуются при различных термодинамических условиях и проявляются в структурном строении образующейся фазы.

Целью настоящей работы было изучение структурного строения алмазных поликристаллов в зависимости от давления их синтеза, сравнении полученных данных с результатами термодинамического расчета и определение возможных механизмов их превращения. Синтез алмазных поликристаллов проводили из графита МГОСЧ при различных давлениях (6,0–12,0 ГПа) в камере типа «тороид», в качестве катализатора использовали сплав Х20Н80 и никель, размер получаемых поликристаллов – 0,8–1,0 каратов.

Изменение энергии Гиббса превращения графита в алмаз выражается формулой:

$$\Delta G_{\text{графит} \rightarrow \text{алмаз}} = G_{\text{алмаз}} - G_{\text{графит}}, \quad (1)$$

При условиях получения алмаза при высоких p (ГПа) и T (К) изменение энергии Гиббса выражается формулой:

$$\Delta G_T^p = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT - T \Delta S_{298}^0 - T \int_{298}^T \frac{\Delta C_p^0}{T} dT + \int_{0,0001}^p \Delta V_T dp \quad (2)$$

Решение данного уравнения для достижения условия равновесия графит \leftrightarrow алмаз

$$(\Delta G_T^p = 0) \quad (3)$$

приводит к уравнению [8]:

$$T_{\text{равн.}} \approx 370p - 222 \quad (4)$$

Температура плавления никеля с давлением меняется по уравнению [9]

$$T_{нл.Ni} \approx 37p + 1726 \quad (5)$$

Температура «переохлаждения» перехода графит-алмаз в зависимости от давления выразится по уравнению:

$$\Delta T_{переохлаждения} \approx 337p - 1948 \quad (6)$$

Минимальное давление синтеза поликристалла при 2000 К в присутствии никеля составит примерно 6 ГПа. Реальное давление синтеза поликристаллов составляет до 12 ГПа, что значительно превышает минимальное давление. Рассмотрим изменение энергии Гиббса реакции графит-алмаз при повышении давления синтеза при температуре 2000 К, которое можно рассчитать по формуле:

$$\left(\frac{\partial \Delta G}{\partial p} \right)_T = \Delta V_{графит-алмаз} \Rightarrow \Delta G = \int_{0,0001}^p \Delta V_T dp \quad (7)$$

Для вычисления энергии Гиббса необходимо знать изменение объема реакции графит-алмаз при различных давлениях и температуре 2000 К. Изменение удельного объема алмаза выражается уравнением [10]:

$$V_{Талмаза}^p = V_{Талмаза}^0 \left(1 - 2,27 \times 10^{-3} p \right) \quad (8)$$

где $2,27 \times 10^{-3}$ сжимаемость алмаза.

Изменение удельного объема графита выразим уравнением:

$$V_{Тграфита}^p = V_{Тграфита}^0 - V_{Тграфита}^0 \int_{0,0001}^p \chi_{графита} dp \quad (9)$$

где $\chi_{графита}$ – объемная сжимаемость графита, экспериментальные значения которой при давлениях до 6 ГПа приведены в [11]. Аппроксимируем экспериментальные данные [11] уравнением:

$$V_T^p = V_T^0 (1 - 0,0292p + 0,00317p^2 - 0,000184p^3) \quad (10)$$

В наших последующих расчетах экстраполируем полученное уравнение до 12 ГПа.

Расчет удельного объема алмаза при температуре 2000К и нормальном давлении проведем по формуле:

$$V_{2000алмаза}^0 = V_{298}^0 + 3V_{298}^0 \int_{298}^{2000} \alpha dT \quad (11)$$

где $V_{298алмаза}^0$ – удельный объем алмаза при 298К = 3,42 см³/моль [12], 3α - коэффициент объемного расширения алмаза ($\beta=3\alpha$ для кубических структур).

Аппроксимируя данные по коэффициенту линейного расширения, приведенные в [9], получим уравнение:

$$\alpha_{алмаза} = 1,48 \times 10^{-5} + 2,79 \times 10^{-6} \ln T \quad (12)$$

$$V_{2000алмаза}^0 = 3,42 \times (1 + 3 \times 0,0077) = 3,50 \left[\frac{\text{см}^3}{\text{моль}} \right] \quad (13)$$

Удельный объем графита при 2000 К вычислим по формуле:

$$V_{2000графита}^0 = V_{298графита}^0 (1 + \bar{\alpha}_{графита} \times 10^{-6} \times (2000 - 298)) = 5,56 \left[\frac{\text{см}^3}{\text{моль}} \right] \quad (14)$$

где $\bar{\alpha}_{графита}$ – средний коэффициент объемного расширения графита при температурах 298–2000К [12], $V_{298графита}^0$ – удельный объем графита при 298К=5,33 см³/моль [12].

Выразим изменение удельного объема при реакции графит-алмаз при 2000 К уравнением:

$$\Delta V_{2000}^p = 10^9 \times \left(3,50 \times 10^{-6} (1 - 2,27 \times 10^{-3} p) - 5,56 \times 10^{-6} (1 - 0,0292 p + 0,00317 p^2 - 0,000184 p^3) \right) \quad (15)$$

Изменение энергии Гиббса реакции графит-алмаз выразим уравнением:

$$\Delta G_{2000}^p = \Delta G_{2000}^0 + \int_{0,0001}^p \Delta V_{2000} dp \quad (16)$$

где

$$\begin{aligned} \Delta G_{2000}^0 &= G_{2000_{алмаз}}^0 - G_{2000_{графит}}^0 = \\ &= (2000 \times (-\Phi_{2000_{алмаз}}^0) + \Delta H_{f0}^0 - 2000 \times (-\Phi_{2000_{графит}}^0)) \end{aligned} \quad (17)$$

так как $G_T^0 = -T \times \Phi_T^0 + H_0^0$, значения Φ_T^0 приведены в [8].

$$\begin{aligned} \Delta G_{2000}^0 &= 2000 \times (-18,59) + 2500 - 2000 \times (-22,54) = -37180 + 2500 - (-45080) = 10400 \text{ Дж/моль,} \\ &\text{(расчет по базе термодинамических данных ИВТАНТЕРМО дает значение 10200 Дж/моль) то} \\ \Delta G_{2000}^p &= 10400 + 10^9 \times \\ &\times \int_0^p (5,56 \times 10^{-6} (1 - 0,0292 p + 0,00317 p^2 - 0,000184 p^3) - 3,50 \times 10^{-6} (1 - 0,00227 p)) dp \end{aligned} \quad (18)$$

Решение уравнения (18) для различных давлений сведем в таблицу 1.

Таблица 1. Значения энергии Гиббса превращения графита в алмаз при различных давлениях

p, ГПа	0,0001	1	2	3	4	5	6
ΔG_{2000}^p , Дж/моль	10400	8412	6546	4777	3085	1456	-118
p, ГПа	7	8	9	10	11	12	
ΔG_{2000}^p , Дж/моль	-1638	-3099	-4491	-5797	-6993	-8051	

Данные таблицы 1 можно аппроксимировать уравнением:

$$\Delta G_{2000}^p = 10,4 \times 10^3 - 1,97 \times 10^3 \times p + 0,036 \times 10^3 \times p^2 \text{ Дж/моль} \quad (19)$$

С термодинамической точки зрения самым неблагоприятным является образование сферического зародыша при кристаллизации. При образования зародыша алмаза из графита для системы никель-графит можно записать уравнение для его критического радиуса при 2000К r^* :

$$r^* = \frac{2\sigma_{т-ж} V_a}{\Delta G_{2000}^p} \quad (20)$$

где $\sigma_{т-ж}$ поверхностная энергия алмаз-расплав никеля, равная 3,24 Дж/м²

Расчет критического зародыша по уравнению (20) дает следующие значения: для 7 ГПа $r^* = 11,5$ нм, для 12 ГПа $r^* = 2,3$ нм, т.е. увеличение давления синтеза должно приводить к значительному уменьшению критических алмазных зародышей при синтезе алмазных поликристаллов, а, следовательно, если реализуется модель мартенситного образования алмазов, к уменьшению размеров их кристаллитов.

Таблица 2. Результаты расчета количественного расчета рентгенофазового анализа алмазных поликристаллов, синтезированных при различных условиях

№	Катализатор	Давление синтеза, ГПа	Фазовый состав, %				
			Алмаз	Графит	Никель	Cr ₃ C ₂	WC ¹
1	Никель	6,0	70	10,2	17,5	-	0,3
2		8,0	82	3,6	13,9	-	0,5
3		10,0	84,1	1,7	13,0	-	1,2
4		12,0	82,2	1,0	15,1	-	1,7
5	X20H80	7,0	71,8	4,5	10,7	5,4	7,9
6		8,0	73,1	3,1	9,6	5,0	9,1
7		9,1	76,4	1,4	8,0	5,0	9,1
8		10,6	75,9	1,0	9,2	5,1	8,9

1. Примечание. WC попадает при дроблении алмазных поликристаллов в твердосплавной ступке.

Таблица 3. Результаты рентгеноструктурного анализа алмазных поликристаллов, синтезированных при различных условиях

№	Катализатор	Давление синтеза, ГПа	Параметры решетки, нм				Размер ОКР, нм		
			Алмаз	Графит		Никель	Алмаз	Графит	Никель
				a	c				
1	Никель	6,0	0,3566	0,246	0,672	0,3562	74	20	46
2		8,0	0,3566	0,247	0,671	0,3546	78	17	25
3		10,0	0,3567	0,246	0,672	0,3548	60	16	23
4		12,0	0,3566	0,246	0,671	0,3550	62	-	23
5	X20H80	7,0	0,3567	0,246	0,671	0,3544	80	-	20
6		8,0	0,3567	0,246	0,671	0,3544	105	-	22
7		9,1	0,3567	0,246	0,671	0,3544	117	-	26
8		10,6	0,3567	0,246	0,671	0,3544	99	-	23

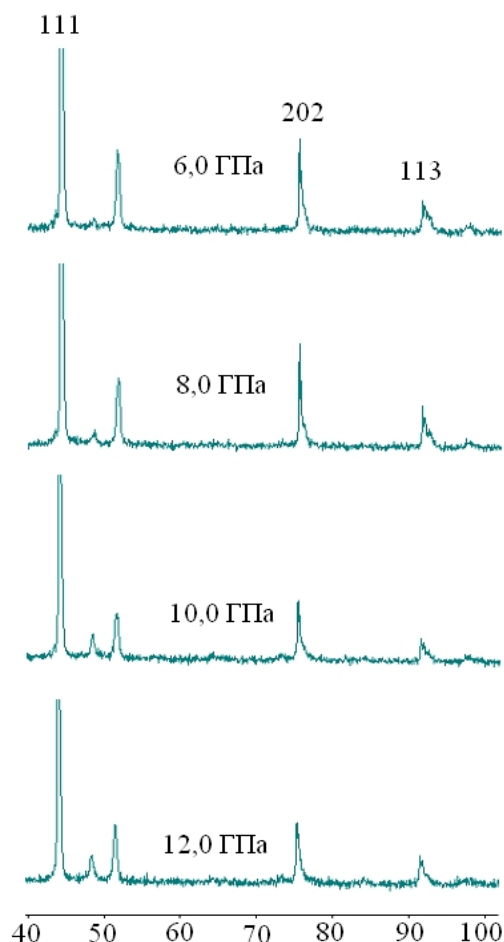
Определение размера кристаллитов по шлифам алмазных поликристаллов практически не возможно из-за их дендритного строения. Однако количественной оценкой размеров алмазных кристаллитов, при условии их формирования по мартенситному (бездиффузионному) механизму могут служить размеры блоков-областей когерентного рассеяния (ОКР), получаемые из дифрактограмм алмазных поликристаллов. На рисунке представлены дифрактограммы алмазных поликристаллов, синтезированных при различных давлениях.

В таблицах 2 и 3 приведены данные рентгенофазового анализа алмазных поликристаллов, синтезированных при различных давлениях.

Как следует из представленных в таблицах 2 и 3 данных, уменьшения размеров ОКР алмазных поликристаллов при увеличении давления синтеза не наблюдается. Размер ОКР для алмазных поликристаллов составляет примерно 60-100 нм, что значительно превышает критический размер зародыша алмаза, кристаллизующегося по самому неблагоприятному механизму. Образование плоского алмазного зародыша на подложке значительно термодинамически выгоднее. Кроме того размер ОКР алмазных поликристаллов значительно превышает размер ОКР искусственных графитов, применяемых для их синтеза [14]. Известно, что повышение давления приводит к ускорению процессов графитации углеродных материалов, однако приложение сверхвысоких давлений к высокосовременным графитам приводит к снижению их кристаллографического совершенства [14].

Рассмотрим возможность превращения графита в алмаз по мартенситному механизму. Механизм полиморфного превращения решетки при мартенситном превращении описан в работах Г. В. Курдюмова. Мартенситный механизм отличается упорядоченным, кооперативным, взаимосвязанным характером перемещений атомов на расстояния меньше межатомных без обмена атомов местами. Этим достигается огромная скорость полиморфного превращения. Однако, при мартенситном превращении из за объемного эффекта увеличивается энергия упругой деформации,

которая препятствует его протеканию. Накопление упругой деформации приводит к возникновению пластической деформации и нарушению когерентности исходной и образующейся фаз. В случае превращения графита в алмаз должно происходить разрушение на границе графит–алмаз и образование алмазного кристаллита размером меньше исходного графитового. Следовательно, при мартенситном превращении должно происходить измельчение кристаллитов. Полиморфное превращение по мартенситному механизму разработано для полиморфных превращений в металлах и сплавах, т.е. веществах с одинаковым типом химических связей. Превращение графит–алмаз происходит с изменением типа химической связи, что также не характерно для мартенситного превращения.



Дифрактограммы поликристаллических алмазов, синтезированных при различных давлениях (излучение $Cu K\alpha$)

Выводы

1. Проведен термодинамический расчет превращения графит–алмаз при условиях синтеза поликристаллических алмазов. Установлено, что размер критических зародышей снижается с повышением давления и составляет для 12,0 ГПа 2,3 нм.
2. При изучении кристаллического строения алмазных поликристаллов установлено, что размер их блоков (ОКР) не зависит от давления синтеза и превышает размер блоков исходных графитовых материалов.
3. Проведен анализ возможности полиморфного превращения графит–алмаз при синтезе алмазных поликристаллов по типу мартенситного превращения. Показано, что характерные особенности для мартенситного превращения в металлах и сплавах при синтезе алмазных поликристаллов не наблюдаются.

Проведено термодинамічний аналіз перетворення графіт–алмаз при синтезі алмазних полікристалів. Встановлено, що розмір критичних зародків знижується з підвищенням тиску і ста-

новить для 12,0 ГПа 2,3 нм. При вивченні кристалічної будови алмазних полікристалів встановлено, що розмір їх блоків (ДКР) не залежить від тиску синтезу і перевищує розмір блоків вихідних графітових матеріалів. Показано, що характерні особливості для мартенситного перетворення в металах і сплавах не спостерігаються при синтезі алмазних полікристалів.

Ключові слова: полікристалічний алмаз, синтез, структура, термодинамічний аналіз.

The thermodynamic analysis of transformation graphite-diamond is carried out at synthesis of diamond polycrystals. It is established that the size of critical germs decreases with increase of pressure and makes for 12,0 ГПа 2,3 nanometers. At studying of a crystal structure of diamond polycrystals it is established that the size of their blocks (OKP) doesn't depend on pressure of synthesis and exceeds the size of blocks of initial graphite materials. It is shown that prominent features for without diffusive transformation into metals and alloys aren't observed at synthesis of diamond polycrystals.

Key words: Polycrystalline diamond, synthesis, structure, thermodynamic analysis.

Литература

1. Образование искусственным путем алмаза типа «баллас» / Я. А. Калашников, Л. Ф. Верещагин, Е. М. Фекличев и др. // ДАН СССР. – 1967. – 172. – С. 76.
2. Синтез алмазов типа «карбонадо» / Л. Ф. Верещагин, Е. Н. Яковлев, Т. Д. Варфоломеева и др. // ДАН СССР. – 1969. – 185. – С. 355.
3. 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. – 22. – P. 545–549.
4. Колчманов Д. Н. /Сверхтвердые материалы. –2003. – № 2. – С. 26–33.
5. Синтез поликристаллических алмазов «карбонадо» из пирографита / А. В. Елютин, А. И. Лаптев, А. В. Манухин и др. // Доклады РАН. – 2001. – 378, № 6. – С. 1–6.
6. О механизме образования поликристаллов синтетических алмазов / Л. С. Палатник, Л. И. Гладких, А. В. Аринкин и др. //Сверхтвердые материалы. – 1980. – № 1. – С. 7–13.
7. Бритун В. Ф., Курдюмов А. В. Мартенситные превращения в углероде и нитриде бора // Сверхтвердые материалы. – 2001. – № 2. – С. 3–14.
8. Полиморфные модификации углерода и нитрида бора /А. В. Курдюмов, В. Г. Малоголовец, Н. В. Новиков и др. – М.: Металлургия, 1994. – 318 с.
9. Тонков Е. Ю. Фазовые превращения соединений при высоких давлениях. – М.: Металлургия, 1988. –358 с.
10. Синтетические сверхтвердые материалы. Т. 1. Синтез сверхтвердых материалов / В. Г. Алешин, В. Д. Андреев, Г. П. Богатырева и др. – Киев: Наукова Думка, 1988. – 280 с.
11. Соложенко В. Л., Соложенко Е. Г. К вопросу о сжимаемости графита // Сверхтвердые материалы. – 2000. – № 6. – С. 85–86.
12. Калашников Я. А. Физическая химия веществ при высоких давлениях – М.: Высшая школа, 1987. – 241 с.
13. Алмаз. Справочник. / Д. В. Федосеев, Н. В. Новиков, А. С. Вишневский, И. Г. Теремцкая – Киев: Наукова Думка, 1981. – 78 с.
14. Применение графитов различных марок для синтеза поликристаллических алмазов «карбонадо» / А. И. Лаптев, А. В. Манухин, Д. С. Санников и др. // Изв. ВУЗов. Цветная металлургия. – 2002. – № 1. – С.41–44.

Поступила 15.07.11