

сів та посліуючого підвищення температури до значень, які відповідають початковому рівню, приводить до зростання масової швидкості росту кристалів в 1,5 – 2,0 разів.

Ключові слова: алмаз, вирощування, температурний градієнт, затравка, швидкість росту, термоцикування.

It is established that at growing diamond monocrystals on a seed use thermocycling, consisting in decrease growth temperatures to the level providing hardening of metal solvent of carbon on the basis of Fe-Co-Ti-Al, with endurance thus during 0,5 – 3,0 hours and the subsequent temperature rise to the values corresponding to initial level, leads to increase of mass crystals growth rate in 1,5 – 2,0 times.

Key words: diamond, growing, temperature gradient, seed crystal, rate of growth, thermocycling.

Литература

1. Шевчук С.Н. Закономерности роста монокристаллов алмаза в области термодинамической стабильности при изменении температурного режима кристаллизации: Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук. – Киев, ИСМ НАН Украины. – 2006. – 171 с.
2. Strong H.M., Wentorf R.H. The growth of large diamond crystals // J. Naturwissenschaften. – 1972. – 59, N 1. – P. 1–7.

Поступила 28.06.11

УДК 539.26:548.4:666.233

А. Н. Катруша, канд. техн. наук, **С. А. Ивахненко**, д-р техн. наук, **О. А. Заневский**, канд. хим. наук, **Т. В. Коваленко**; **В. В. Лысаковский**, канд. техн. наук

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

ЯЧЕЙКА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ ДО 3000 °С В ОБЛАСТИ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ АЛМАЗА

Представлена экспериментальная методика формирования резистивно-реакционных частей ячейки высокого давления для термобарической обработки при давлении до 10 ГПа и температуре до 3000 °С в аппарате высокого давления типа «тороид», в результате чего осуществлена градуировка ячейки по температуре.

Ключевые слова: высокие температуры, высокие давления, термобарическая обработка, резистометрия, датчик давления, алмаз.

В настоящее время диапазон высокого давления – 2–8 ГПа – освоен при проведении исследовательских и прикладных работ. В квазигидростатических условиях давление можно определять при использовании нагрузочных характеристик аппаратов высокого давления (АВД), построенных с помощью резистометрии по реперным точкам фиксированных фазовых превращений в Вi ($2,55 \pm 0,006$ ГПа; $7,677 \pm 0,3$ ГПа), Та ($3,67 \pm 0,03$ ГПа), Ва ($5,5 \pm 0,2$ ГПа) [1], а также в полупроводниках PbSe при $42,3 \pm 0,12$ ГПа и PbTe при $5,5 \pm 0,26$ ГПа [2]. Градуировку температуры можно осуществлять с использованием термодатчиков типа хромель–алюмель до 1200 °С, типа платина–платинородий (10 % Rh) и платинородий (30 % Rh)–платинородий (6 % Rh) до температуры 1600–1800 °С с учетом или без учета влияния давления на термо э. д. с. термодатчик [3].

АВД типа «тороид» с малым объемом полости высокого давления при диаметре сферического углубления 8–10 мм позволяют достигать давления 10 ГПа и выше и температуры до 3000 °С, но при этом существуют интервалы неопределенности давления более 7,7 ГПа и температуры более 2000 °С. Неопределенность давления в рабочей ячейке при работе в диапазоне 8–10 ГПа можно устранить с помощью реперной точки структурного превращения Sn I–III (9,4 ГПа) при комнатной температуре [1]. Однако регистрация фазового перехода SnI → SnIII по изменению электросопротивления (менее 5 %) довольно затруднительна из-за его низкой кинетики. Относительно измерения температуры в интервале 2000–3000 °С, как показывает опыт работы с термодатчиками из тугоплавких металлов W, Re,

Ir, Mo, из-за плохой воспроизводимости данных, низкой стабильности и необходимости градуировки каждой термопары отдельно, применение таких термопар не обеспечивает достаточной надежности получаемых результатов.

При термобарической обработке (НТНР-обработке) алмазов необходимого давления 10 ГПа и температуры до 3000 °С, соответствующих области стабильности алмаза, достигали применением АД типа «тороид» ТС8,5-2 со сферическим углублением радиуса 5,5 мм и диаметром полости высокого давления матрицы 8,5 мм, изготовленной из твердого сплава ВК6 [4].

Для этого аппарата разработали конструкцию контейнера для НТНР-обработки, схема которого показана на рис. 1. Основная особенность сборки контейнера состоит в применении кольца из прессованного литографского камня с плоскопараллельными верхней и нижней поверхностями (в отличие от контейнеров АД типа «тороид» большего диаметра, у которых эта деталь повторяет профиль тороидальной поверхности матрицы). Выбор других материалов для сборки контейнера был обусловлен необходимостью обеспечить упруго-пластичные свойства сжимаемой прокладки, определяющих генерацию давления в ячейке и надежную теплоизоляцию реакционного объема при максимальной температуре до 3000 °С. Для работы при такой высокой температуре выбор веществ для передачи давления и теплоизоляции ячеек ограничен и имеется небольшое количество материалов, которые можно использовать в качестве квазигидростатических сред для передачи давления до 10 ГПа и термически стабильных при температуре до 3000 °С. Анализ литературы позволил остановиться на следующих материалах, которые удовлетворяют этим требованиям.

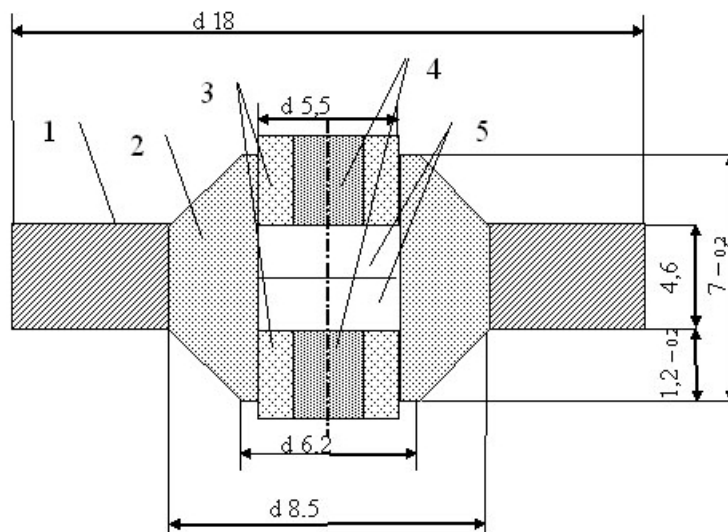


Рис. 1. Схема сборки контейнера для термобарической обработки с помощью АД «тороид» 2С8,5: 1 – уплотнительное кольцо, прессованный литографский камень; 2 – втулка, точеный литографский камень; 3 – кольцо теплоизолирующее, прессованный пирофиллит; 4 – осевой электроввод, прессованная смесь диоксида циркония и графита; 5 – среда для образцов, прессованная смесь AlN и графита

Природный графит ГСМ-1. Поставляется согласно ГОСТ 18191, довольно пластичен при высоком давлении, не плавится при температуре до 3000 °С и выше. Хорошо формуется при прессовании под давлением 0,2–0,3 ГПа, имеет высокую электро- и теплопроводность при высоком давлении и температуре.

Диоксид циркония. Стабилизированный окисью кальция или окисью иттрия диоксид циркония изготавливает харьковский опытный завод Института огнеупоров НАН Украины согласно ТУ У26.2-00190503-256-2004; выдерживает нагревание до температуры более 3000 °С при давлении до 10 ГПа без плавления и имеет хорошие теплоизоляционные свойства (2–10 Вт/(мК)).

Нитрид алюминия. Из имевшихся в наличии трех типов нитрида алюминия – порошка после СВС-синтеза, мелкодисперсного порошка плазмохимического синтеза и порошка печного синтеза выбрали последний благодаря значительно меньшей гигроскопичности по сравнению с первыми двумя образцами. Этот порошок AlN (ТУ 6-09-110-70) при атмосферном давлении разлагается на компоненты при температуре 2400–2500 °С однако высокое давление подавляет диссоциацию.

Перечисленные порошковые материалы – графит ГСМ-1, диоксид циркония и нитрид алюминия – выбрали основными для формирования резистивно-реакционной частей ячейки и термобарической обработки при давлении до 10 ГПа и температуре до 3000 °С. В качестве теплоизоляции НТНР-ячеек применяли также пиррофиллит и хлористый цезий, которые размещали в низкотемпературных областях контейнера – за счет теплоотвода металлическими частями АДВ максимальная температура для этих материалов не превышала 2400–2500 °С при температуре в центре около 3000 °С.

Градуировку по температуре осуществляли, исходя из интерполяционных кривых, построенных по температуре плавления никеля, платины и молибдена, определенной при различном давлении.

Материал среды для проведения НТНР-обработки представлял собой мелкодисперсную смесь AlN (20–30 мкм) и чешуйчатого графита ГСМ-1 (30–40 мкм); этот материал получили путем совместного измельчения нитрида алюминия и графита в шаровой мельнице в соотношении, обеспечивающем необходимое электрическое сопротивление для прямого резистивного нагрева через этот материал. Эффективность нагрева при использовании различных составов оценивали при давлении 7,7 ГПа при пропускании тока заданной мощности 0,3 кВт через предварительно спрессованные образцы и измерении температуры с помощью расположенной в характеристической точке ячейки термопары платинородий 30/6 при $T = 1800–2000$ °С. Установили, что при повышении концентрации нитрида алюминия от 10 до 30 % масс. в смеси эффективность тепловыделения монотонно повышается; при содержании AlN более 30 % масс. обнаруживается нестабильность вольтамперных характеристик образцов среды, что происходит, по-видимому, из-за непостоянства контактных поверхностей частиц графита и алюминия. В этой связи выбранный состав среды для НТНР-обработки алмазов содержал 30 % масс. нитрида алюминия.

Оптимизацию размеров деталей ячеек и контейнеров выполнили, исходя из соображений линеаризации нагрузочной характеристики используемых аппаратов. Для этого калибровку камер производили при варьировании размеров деталей контейнера и ячейки в целях получения усилия прессы, необходимого для достижения перехода Vi_{III-V} при значениях, в три раза превышающих усилия достижения перехода Vi_{I-II} . Электрический ток к НТНР-ячейке подводили посредством электроввода, сформованного из мелкодисперсной смеси диоксида циркония с графитом ГСМ-1 (см. рис. 1).

Нагрузочную характеристику АДВ «тороид» 2С8,5 построили при комнатной температуре по реперным точкам Vi (2,55 и 7,7 ГПа) и Sn (9,4 ГПа).

При термобарической обработке алмаза давление в рабочей ячейке должно соответствовать области его термодинамической стабильности; это можно оценить по кривой равновесия Бермана – Симона [5]

$$P = 0,6865 + 0,01441T, \quad (1)$$

которая соответствует результатам расчетов Лейпунского и экспериментальным данным по определению линии равновесия графит – алмаз [6–8].

Принцип градуировки по температуре ячеек прямого нагрева образцов состоял в определении мощности электрического тока нагрева НТНР-ячейки при плавлении чистых металлов никеля, платины и молибдена (чистота более 99,99 %). Экспериментально зависимости $T_{пл} = f(W_{эл})$ определяли по методике измерения сопротивления проволочных образцов по двухконцевой схеме [9]. Для градуировки АДВ его нагружали до усилия, соответствующего давлению 6, 8 и 10 ГПа, после чего определяли температуру плавления с помощью реперного датчика. Реперный датчик представлял собой проволоку диаметром 0,3 мм из никеля, платины или молибдена, часть которой располагалась на периферии ячейки и изолировалась от электропроводной передающей давления среды тонким слоем нитрида алюминия (около 0,3 мм). Схема измерений позволяла регистрировать повышение электросопротивления реперного датчика при повышении мощности нагрева ячейки, при достижении температуры плавления цепь измерения размыкалась из-за растекания проволочного датчика, при этом фиксировали мощность тока нагрева ячейки. Скорость нагрева ячейки для проведения таких калибровок выбрали 25–35 °С/с.

Выбранные кривые плавления [1] никеля (до 5,5 ГПа), платины (до 6,0 ГПа) и молибдена (до 9,0 ГПа) представлены в аналитическом виде и экстраполированы до 10 ГПа (см. таблицу).

Значения температуры плавления [1] никеля, платины и молибдена при 6, 8 и 10 ГПа, определенные экспериментально и путем экстраполяции и использованные как реперные точки для калибровки АД

Кривая плавления	Температура плавления, °С, при давлении P		
	6 ГПа	8 ГПа	10 ГПа
Ni	1650±40	1719	1785
Pt	2030±50	2108	2192
Mo	2668	2684±100	2700±120

Сопоставление исходных данных по температуре плавления никеля, платины и молибдена [1] со значениями мощности, полученными экспериментально и соответствующими этим реперным точкам (таблица), позволяет для каждого значения давления – 6, 8 и 10 ГПа – иметь градуировочную кривую зависимости температуры от мощности (рис. 2).

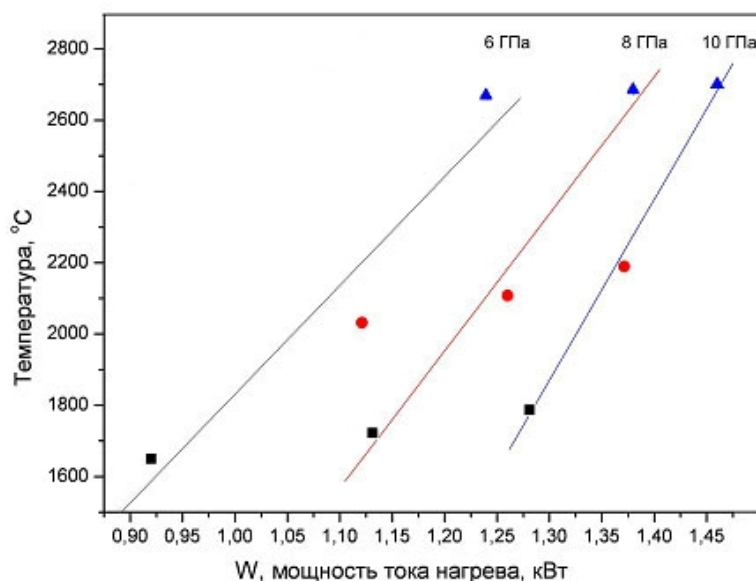


Рис. 2. Экспериментальные точки температуры плавления никеля (■), платины (●) и молибдена (▲) определяющие зависимость изменения температуры от мощности при давлении соответственно 6, 8 и 10 ГПа

В результате обработки полученных данных определили зависимости $T_{пл} = f(W_{эл})$ как линейные. Аналитические выражения для температуры в ячейке как функции мощности электронагревания имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} T_{6\text{ГПа}} &= 3050,51W - 1219,22; \\ T_{8\text{ГПа}} &= 3847,97W - 2665,29; \\ T_{10\text{ГПа}} &= 5083,33W - 4738,50. \end{aligned} \quad (2)$$

Используя выражения (2) при различном давлении, определяли мощность, которую необходимо задавать для получения температуры термобарической обработки 2500 – 3000 °С при различном давлении.

Точность оценки температуры, определяемой как функция мощности тока нагревания, составляет ±100 и ±120 °С при температуре ячейки соответственно 2500 и 3000 °С.

Наведено експериментальну методику формування резистивно-реакційних частин комірки високого тиску для термобаричного оброблення при тиску до 10 ГПа та температурі до 3000 °С в апараті високого тиску типу «тороїд», у результаті чого здійснено градування комірки за температурою.

Ключові слова: високі температури, високі тиски, термобарична обробка, резистометрія, датчик тиску, алмаз.

The experimental methodic for producing resistive and reaction parts of the high pressure cell, which was applied to perform high pressure–high temperature treatment at pressure up to 10 GPa and temperature up to 3000 °C in the high pressure apparatus type “toroid” are presented as well as results on temperature graduation of the directly heating cells.

Key words: higher temperatures, higher pressures, HTHP-treatment, resistor measuring, the pressure gage, diamond.

Литература

1. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. – М.: Наука, 1979. – 192 с.
2. Тонков Е.Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении: Справоч. изд.: В 2 кн. / Под ред. Е.Г. Понятовского – М.: Металлургия, 1988. – 464 с.
3. Getting J.C., Kennedy G.C. Effect of pressure on the emf chromel-alumel and platinum-platinum 10 % rhodium thermocouples // J. Appl. Phys. – 1970. – 41, N 11. – P. 4552 – 4562.
4. Пат. 1342369 Англия, МКИ В 01 3/00. Устройство для создания высокого давления / А.В. Колчин, В.И. Вепринцев, М.И. Глачко и др. – Приор. от 03.01.74.
5. Berman R., Simon F. On the graphite-diamond equilibrium // J. Electrochem. Soc. – 1955. – 59, № 2. – P. 333 – 338.
6. Diamond-graphite equilibrium line from growth and graphitization of diamond / F.P. Bundy, H. P. Bovenkerk, H.M. Strong, R.H. Wentorf // J. Chem. Phys. – 1961. – 35, N 2. – P. 383 – 391.
7. Strong H.M., Hanneman R.E. Crystallization of diamond and graphite // J. Chem. Phys. – 1967. – 46, N 9. – P. 3668 – 3676.
8. Условия термодинамического равновесия алмаза с различными углеродными материалами / Л.Ф. Верещагин, Е.Н. Яковлев, Л.М. Бучнев, Б.К. Дымов // Теплофизика высоких температур. – 1977. – № 2. С. 316 – 321.
9. Исследование физико-химических закономерностей направленного роста и легирования монокристаллов алмаза, разработка методов управления процессом синтеза в течение 20–100 часов // Отчет по теме 0167. – К. : ИСМ АН УССР, 1989.

Поступила 20.06.11

УДК 62-988

П. А. Балабанов, канд. техн. наук

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

АППАРАТЫ ОДНООСНОГО СЖАТИЯ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ДАВЛЕНИЙ БОЛЕЕ 10 ГПА

Представлен литературный обзор конструкций и характеристик аппаратов одноосного сжатия, применяемых для создания давлений более 10 ГПа.

Ключевые слова: аппарат высокого давления и температуры, наковальни.

Экспериментальная физика высоких давлений, являясь продолжением физики атмосферного давления в новое измерение, существенно повышает возможности эксперимента и увеличивает объем доступной информации. При воздействии внешнего давления на вещество могут появляться более плотные его модификации со специфическими механическими, электрическими, магнитными и сверхпроводящими свойствами. Количество таких модификаций по мере достижения все более высоких давлений непрерывно увеличивается. Это открывает большие возможности для создания новых материалов, в том числе стабильных при нормальных условиях. Нередки случаи, когда при изучении фазовых переходов под давлением обнаруживаются модификации, стабильные при атмосферном давлении. Метастабильность фаз – это практический вопрос создания новых материалов, тесно связанный с кинетическими особенностями фазовых превращений.