

05

## Статический синтез микроалмазов из шихты, содержащей наноалмазы

© С.В. Кидалов, Ф.М. Шахов, В.М. Давиденко,  
В.А. Яшин, И.Е. Богомазов, А.Я. Вуль

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург  
E-mail: Kidalov@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 3 декабря 2007 г.

Экспериментально исследовано влияние детонационных наноалмазов на фазовый переход графит–алмаз при высоких давлениях и температурах. Показано, что использование детонационных наноалмазов в качестве добавки к графиту при синтезе искусственных алмазов позволяет при сравнительно небольших давлениях 4.5–5.5 GPa и температурах 1250–1500°С получить более высокий (в 1.4 раза) процент перехода графит–алмаз. Добавление детонационных наноалмазов в графит при синтезе влияет на распределение микрокристаллических алмазов по размерам.

PACS: 61.48.+c, 61.50.Ks, 64.70.Kb

Известно [1], что добавление микропорошков синтетических алмазов в шихту для синтеза алмазов, состоящую из графита и металлов-катализаторов, позволяет увеличить выход алмазов и существенно изменить распределение полученных алмазов по крупности при статическом синтезе при высоком давлении и высокой температуре, поскольку наряду со спонтанной кристаллизацией происходит рост алмазов на центрах кристаллизации, внесенных в шихту (затравках). В [2–4] представлены результаты исследования модификации стандартной шихты для синтеза алмазов при высоких давлениях и температурах фуллеренами. В [4] показано, что фуллерены, не являясь центрами кристаллизации, приводят к увеличению процента перехода графит–алмаз.

В этой работе исследовано влияние наноалмазов детонационного синтеза (ДНА) [5] на процессы спонтанной кристаллизации и роста алмазов на затравках, происходящих в стандартной шихте, содержащей графит, металл-катализатор и ДНА.

Составы шихты, используемой для синтеза алмазов, и соответствующий каждому составу процент перехода графит—алмаз.

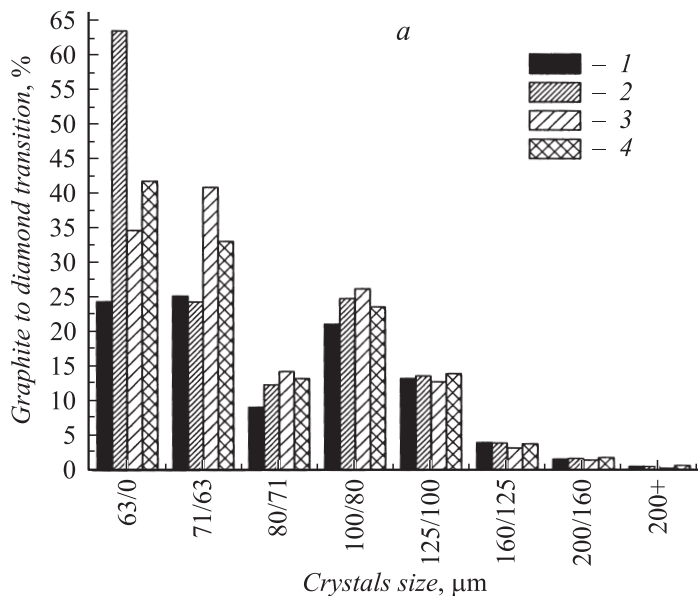
| Состав № | NiMn, wt. % | Графит, wt. % | ДНА, wt. % | ДНА: Ni, wt. % | Переход (%) при $T$ |        |
|----------|-------------|---------------|------------|----------------|---------------------|--------|
|          |             |               |            |                | 1350°C              | 1420°C |
| 1        | 50          | 50            | —          | —              | 22                  | 37     |
| 2        | 50          | 50            | 0.5        | —              | 31                  | 49     |
| 3        | 50          | 50            | 0.05       | —              | 29                  | 41     |
| 4        | 50          | 50            | —          | 0.05           | 29                  | 42     |

Синтез алмазов проводился в камере высокого давления типа наковальня с лункой (рабочий объем  $\sim 1.7 \text{ cm}^3$ ) при давлении 5.5 GPa и температуре 1350 и 1420°C, по методике, описанной в [2,4]. В качестве исходной шихты для синтеза использовалась смесь NiMn-катализатора (соотношение по массе 50/50) игольчатого типа (диаметр  $< 1 \text{ mm}$ , длина  $\sim 1-3 \text{ mm}$ ) и графита марки ЭГ15 (крупность 100–800  $\mu\text{m}$ ). В шихту добавлялись различные концентрации ДНА или ДНА, интеркалированного Ni (ДНА: Ni) [6]. Нагрев шихты проводился непосредственным пропусканием переменного электрического тока 50 Hz через шихту в режиме стабилизации электрической мощности с точностью 1%. Точность определения абсолютных значений температуры во время синтеза составляет  $\pm 50^\circ\text{C}$  из-за неконтролируемого нагрева матриц во время синтеза, время синтеза 45 с.

Выделение ДНА из детонационного углерода проводилось по модифицированной методике [5]. Размер частиц ДНА составлял в среднем 100–200 nm; таким образом, каждая частица содержит  $10^4-10^5$  алмазных ядер с размером области когерентного рассеяния 4–5 nm.

Модификация поверхности ДНА никелем проводилась по методике, описанной в [6]. Содержание никеля в модифицированных образцах ДНА: Ni составляло 3 wt. %.

Составы шихты, которые использованы для синтеза алмазов, приведены в таблице. Подготовка шихты проводилась в смесителях со смещенной осью вращения типа „пьяная“ бочка в течение 60 min. Общая масса смешиваемой шихты каждого состава  $\sim 250 \text{ g}$ . Для каждого состава делалось по 16 пресс-спеканий. Общая погрешность синтеза по выходу алмазов не превышала 5 wt. %.

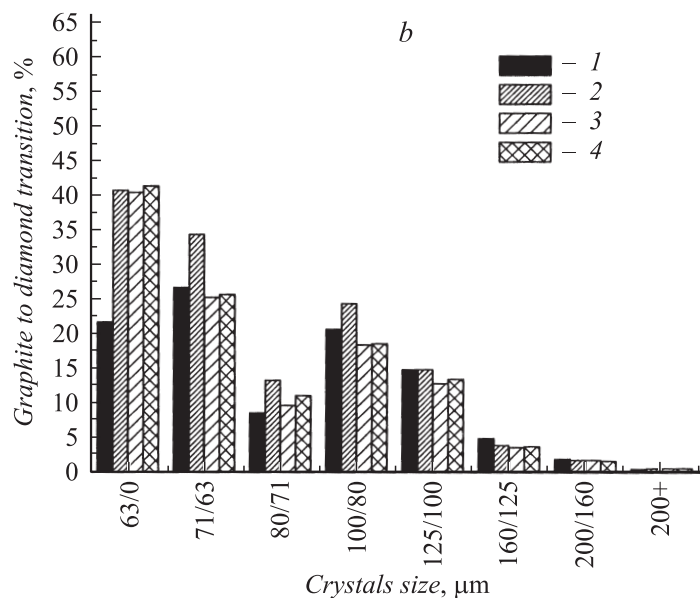


Распределение алмазов, синтезированных по крупности при температуре: *a* — 1350°C, *b* — 1420°C. Номера составов приведены в таблице. Интегральное распределение для состава № 1 составляет 100%. Распределения для других составов приведены с учетом большего процента перехода графит–алмаз.

После синтеза алмазосодержащие спеки дробились до частиц размером менее 800 μm и проводилось химическое обогащение алмазов по методике, описанной в [7,8]. После обогащения алмазы просеивались через колонну сит с размером ячеек от 40 до 200 μm и определялась масса алмазов каждого размера.

Известно [4], что при температуре синтеза ниже температуры плавления NiMn-катализатора 1250°C не происходит фазового перехода графит–алмаз.

Процент перехода графита в алмаз в шихте, содержащей 0.05 wt.% ДНА (состав № 3) и 0.05 wt.% ДНА:Ni (состав № 4), практически не отличается (см. таблицу). Распределение алмазов по крупности для этих составов имеет одинаковый характер (см. рисунок, *a, b*), т. е. наблюдается увеличение массы синтезированных алмазов с крупностью < 63 и



(Продолжение рисунка).

63–71  $\mu\text{m}$  (см. рисунок, *a*) и < 63  $\mu\text{m}$  (см. рисунок, *b*) почти в 2 раза по сравнению с массой алмазов, полученных в контрольном опыте (состав № 1). По-видимому, при термическом воздействии во время синтеза происходит агломерация введенных в ДНА атомов никеля в кластеры макроскопического размера, как и предполагалось в [6]. При этом влияние ДНА:Ni на фазовый переход графит–алмаз практически не отличается от влияния чистых ДНА, поскольку введенный никель ведет себя подобно никель-марганцевому катализатору, растворяясь в нем.

При температуре 1350°C процент перехода графит–алмаз практически не зависит от концентрации ДНА в шихте. Так, для концентрации ДНА 0.05% (состав № 3) и 0.5% (состав № 2) выход алмазов составляет ~ 30%, в то время как для контрольного состава № 1 он равен 22%. По-видимому, при этой температуре увеличение количества центров кристаллизации в 10 раз не приводит к существенному увеличению

выхода алмазов из-за недостатка количества раствора-расплава углерода в металле.

По мере роста температуры синтеза до 1420°C, когда существенно возрастает спонтанная кристаллизация, увеличение выхода алмазов за счет ДНА становится заметным по сравнению с контрольным только при добавлении ДНА 0.5 wt.% в исходную шихту. При такой температуре малые добавки 0.05 wt.% ДНА практически не влияют на выход алмазов. Выход алмазов увеличивается более чем в 1.4 раза при добавлении 0.5 wt.% ДНА.

Исследование распада алмазов по крупности, синтезированных при температуре (см. рисунок) 1350 (а) и 1420°C (б) с добавлением ДНА, показало, что происходит увеличение массы алмазов крупностью менее  $< 71 \mu\text{m}$  более чем в 1.5–1.6 раза. Это свидетельствует о существенном вкладе алмазов, выросших на центрах кристаллизации ДНА.

Выход алмазов из шихты состава № 2 при температуре 1350°C не увеличивается по сравнению с выходом алмазов из шихты состава № 3 и 4, вероятно, из-за недостаточного количества углерода в расплаве металла для кристаллизации алмаза на всех затравках.

При увеличении температуры синтеза до 1420°C существенно возрастает спонтанная кристаллизация. Интегральный переход графита в алмаз увеличился с 22 до 37%. Поскольку спонтанная кристаллизация и кристаллизация на затравках являются конкурирующими процессами, масса алмазов, образовавшихся на затравках, существенным образом определяется количеством введенных затравок ДНА. Существенный рост массы алмазов в 1.3 раза за счет центров кристаллизации, как и при температуре 1350°C (в 1.4 раза), происходит только для состава № 2 (см. таблицу). При меньшей концентрации ДНА 0.05 wt.% (состав № 3 и 4) преобладает спонтанная кристаллизация, и увеличение массы алмазов не превышает 1.1 раза.

Экспериментально показано, что переход графита в алмаз при давлении 5 GPa и температуре 1250–1500°C из шихты, состоящей из 50 wt.% NiMn и 50 wt.% графита и ДНА с концентрацией 0.05–0.5 wt.% от массы графита, больше, чем переход графита в алмаз в стандартной немодифицированной шихте без ДНА, в  $\sim 1.4$  раза.

Увеличение процента перехода графит–алмаз при синтезе из шихты с ДНА в течение 45 s происходит в основном за счет увеличения массы алмазов с размером менее  $71 \mu\text{m}$ . Особенно заметно увеличение массы алмазов менее  $63 \mu\text{m}$  по сравнению с контрольными образцами. Это

свидетельствует о том, что ДНА являются центрами кристаллизации и дополнительный рост алмазов происходит по механизму роста на затравках.

Процент перехода графит–алмаз, так же как и форма распределения синтезированных алмазов по крупности для составов № 3 и 4 практически не отличается. Не обнаружено отличий влияния чистых ДНА и ДНА, модифицированных атомами никеля, на механизм роста алмазов на затравках при их добавлении в шихту.

Авторы благодарят А.Е. Алексенского за предоставленные ДНА и ДНА, модифицированные никелем.

Работа поддержана грантом РФФИ 06-08-00944-а и частично Государственными контрактами 02.513.11.3213 и 02.523.11.3003 Министерства науки и образования Российской Федерации.

## Список литературы

- [1] *Способ* получения сверхтвердых материалов кубической структуры / С.В. Боровиков, В.М. Давиденко, Э.Я. Довгаль, А.Д. Лыкова, В.М. Филиппов, В.И. Шеманин, В.А. Яшин. Патент Ru № 2159736 С1 от 13.05.1999.
- [2] Вуль А.Я., Давиденко В.М., Кидалов С.В., Орданьян С.С., Яшин В.А. // Письма в ЖТФ. 2001. Т. 27. В. 9. С. 72–78.
- [3] *Davidenko V.M., Kidalov S.V., Shakhov F.M., Yagovkina M.A., Yashin V.A., Vul' A.Ya.* // *Diamond Relat. Mater.* 2004. V. 13. P. 2203–2206.
- [4] *Кидалов С.В., Шахов Ф.М., Давиденко В.М., Яшин В.А., Богомазов И.Е., Вуль А.Я.* // ФТТ. 2008. Т. 50. В. 5. С. 940–944.
- [5] *Алексенский А.Е., Байдакова М.В., Вуль А.Я., Сиклицкий В.И.* // ФТТ. 1999. Т. 41. В. 4. С. 740–743.
- [6] *Алексенский А.Е., Яговкина М.А., Вуль А.Я.* // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 4. С. 668–669.
- [7] *Способ* обогащения алмазом его смесей с графитом и окислами / В.Н. Воллов, Н.А. Молчанов, Н.А. Овечко, С.С. Семенов, Э.Я. Довгаль, В.А. Яшин. Патент RU № 2133216 С1 от 25.02.1998.
- [8] *Муханов В.А.* // Сверхтвердые материалы. 2003. Т. 4. С. 16–26.