

Влияние углеродных материалов на фазовый переход графит—алмаз при высоких давлениях и температурах

© 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 Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Kidalov@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 1 августа 2007 г.)

На основании экспериментальных данных делается попытка раскрыть механизм влияния модификации графитовой шихты фуллеренами на синтез алмазов при высоких давлениях и температурах в присутствии металлов-катализаторов. Проведены серии синтезов алмазов при различных условиях в широком интервале температур и различных давлениях, а также проведено сравнение влияния модификации шихты фуллеренами и добавления природных микрокристаллических алмазов в шихту на синтез алмазов при высоких давлениях и температурах.

Работа поддержана грантом РФФИ № 06-08-00944-а и частично Министерством науки и образования Российской Федерации (контракты № 02.513.11.3213 и 02.523.11.3003).

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

1. Введение

Ранее нами было показано [1], что модификация стандартной шихты (металл-катализатор + графит) для синтеза алмазов при высоких давлениях и температурах в аппаратах высокого давления типа „наковальня с лункой“ небольшим количеством фуллеренов приводит к увеличению выхода алмазов в 1.3–1.4 раза. Концентрация фуллеренов варьировалась от 0.045 до 0.3 wt.% от массы графита, а синтез алмазов проводился при давлении 4–4.5 GPa в камере объемом $\sim 8 \text{ cm}^3$. Нами был предложен гипотетический механизм влияния фуллеренов на синтез алмазов [2], в котором рассматриваются реакции циклоприсоединения фуллерена к краям графитовых плоскостей с последующим переводом sp^2 -связей графитовой решетки в sp^3 -связи. Результатами, косвенно подтверждающими эту модель, могут служить экспериментальные данные, полученные в работе [3].

В настоящей работе на основании экспериментальных данных делается попытка раскрыть механизм влияния модификации шихты фуллеренами на синтез алмазов. Для этого используются различные условия синтеза в широком интервале температур, аналогичные работе [4]. Также проведено сравнение влияния модификации шихты фуллеренами и добавления природных микрокристаллических алмазов в шихту на синтез алмазов при высоких давлениях и температурах.

2. Методика экспериментов

Были сделаны сравнительные серии экспериментов по синтезу алмазов из варьруемых по составу смесей металла-катализатора, графита и вещества третьей фазы при различных условиях синтеза.

Во всех экспериментах в качестве металла-катализатора использовался сплав никель—марганец с соотноше-

нием компонентов 50/50, что соответствует эвтектике с температурой плавления $\sim 1040^\circ\text{C}$ при нормальном давлении. Графит марки ЭГ15 был просеян через сито и имел размер зерен менее $800 \mu\text{m}$.

В качестве третьей фазы использовались экстракт фуллеренов — смесь фуллеренов $\text{C}_{60} \sim 85\%$ и $\text{C}_{70} \sim 15\%$ — и натуральные микрокристаллические алмазы.

Используемые в экспериментах составы шихты с указанием соотношения компонентов по массе приведены в таблице.

Для достижения равномерного распределения веществ в шихте использовались смесители со смещенной осью вращения. Для всех составов шихта массой $\sim 200 \text{ g}$ смешивалась в течение 1 h.

Давление $\sim 5 \text{ GPa}$ создавалось в камере высокого давления типа „наковальня с лункой“ в прессе ДО137А с усилием 500 тонн. Рабочий объем камеры составлял $\sim 2 \text{ cm}^3$. Температура в камере высокого давления задавалась переменным электрическим током, пропускаемым через торцевые нагревательные шайбы и непосредственно через шихту. Все эксперименты были проведены в режиме стабилизации электрической мощности.

Для каждого состава и для каждого режима синтеза проводилось по 20 пресс-спеканий. Эксперименты с разными составами при каждой определенной температуре (мощности) выполнялись последовательно по пять в поворотном столе пресса для устранения погрешности, связанной с износом блок-матриц высокого давления. Для каждого пресс-спекания в процессе синтеза регистрировалось давление в масляной системе пресса, линейное вертикальное перемещение плунжера пресса, ток и напряжение нагрева. На основании записанных данных проводилась отбраковка алмазосодержащих спеков так, чтобы в дальнейшее рассмотрение попали спеки,

Состав шихты, используемой в экспериментах

Состав	Концентрация графита, wt.%	Концентрация NiMn, wt.%	Концентрация фуллерена (wt.% от массы графита)	Концентрация алмаза (wt.% от массы графита)
1 (контрольный)	70	30	–	–
2	70	30	0.045	–
3	70	30	0.225	–
4	70	30	0.5	–
5	70	30	–	0.5
6 (контрольный)	50	50	–	–
7	50	50	0.045	–

изготовленные в идентичных условиях (по величинам регистрируемых параметров).

После отбраковки оставалось порядка 12–15 спеков, которые затем дробились, и проводилось химическое обогащение алмазов с удалением металла, графита, неалмазного углерода и карбидов из дробленых спеков. Полученные таким образом алмазы взвешивались и отсеивались через систему сит для оценки распределения алмазов по размерам.

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2 показаны зависимости процента перехода графит–алмаз при различных температурах синтеза. Рис. 1 соответствует составу 50 wt.% графита и 50 wt.% металла-катализатора NiMn, рис. 2 — 70 wt.% графита и 30 wt.% NiMn, при этом максимальный весовой выход алмазов после одного спекания при двух различных соотношениях металл–графит одинаков, а максимальный процент перехода графит–алмаз различен и составляет ~ 55 и ~ 44% соответственно. Это означает, что эксперименты проводились при избыточной концентрации металла-катализатора по отношению к графиту. Из рис. 1 видно, что при температуре ниже 1250°C не происходит образования алмазов. Это связано с тем, что при давлениях, при которых проводится синтез, металл-катализатор не плавится при температурах ниже 1250°C и не проявляет своих каталитических свойств. На рис. 2 при температуре выше 1500°C процент перехода графит–алмаз перестает зависеть от температуры и достигает максимального значения, которое во всех опытах не различается более чем на ±4%. Это обстоятельство связано с тем, что при переходе графита (плотность 2.23 g/cm³) в алмаз (плотность 3.52 g/cm³) объем шихты в камере высокого давления значительно падает, а вместе с тем падает и давление.

Таким образом, для того чтобы наблюдать количественные эффекты, связанные с модификацией шихты различными материалами, по интегральному массовому выходу алмазов для данной камеры высокого давления, необходим ряд условий: 1) температура должна быть выше температуры плавления металла-катализатора;

2) необходимо давление, соответствующее давлению термодинамической стабильности алмаза; 3) температура и время выбраны так, чтобы выход алмазов определялся составом шихты, а не техническими ограничениями процесса синтеза и типом камеры высокого давления.

В данном случае увеличение процента перехода графит–алмаз за счет модификации шихты фуллеренами

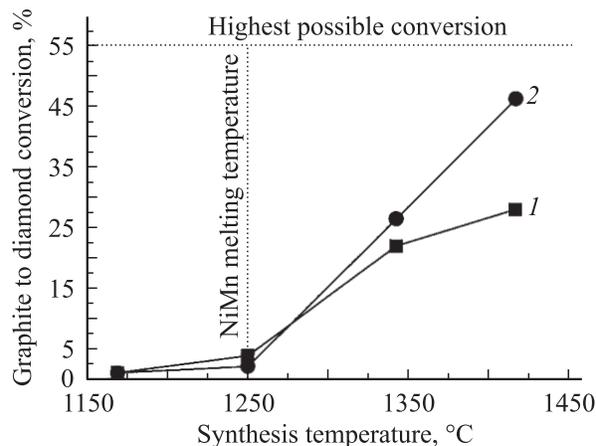


Рис. 1. Переход графит–алмаз при различных температурах синтеза. 1 — состав 6 (контрольный), 2 — состав 7.

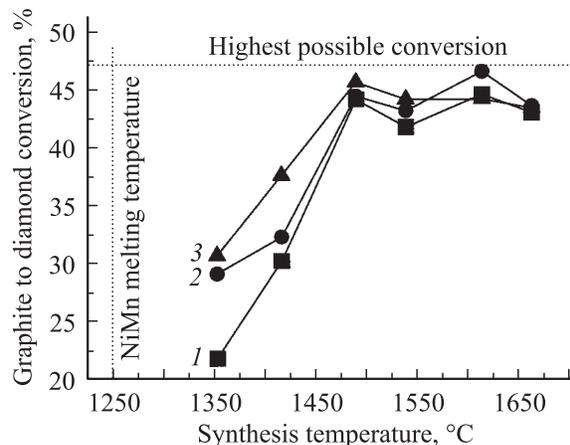


Рис. 2. Переход графит–алмаз при различных температурах синтеза. 1 — состав 1 (контрольный), 2 — состав 2, 3 — состав 5.

или добавления микроалмазов проявляется при температурах от 1300 до 1500°C при времени синтеза 45 с.

На рис. 3 представлены распределения по размерам алмазов, полученных при различной температуре синтеза. Из рисунка видно, что при различных температурах синтеза распределение алмазов по размерам не меняется, с ростом температуры лишь увеличивается интегральное значение процента перехода графита в алмаз. По-видимому, это обстоятельство объясняется тем, что при повышении температуры увеличивается объемная доля шихты, в которой происходит синтез алмазов и/или растет скорость роста алмазов из графита.

Концентрационная зависимость процента перехода графита в алмаз, полученная при температуре 1350°C, приведена на рис. 4. Как и в [1], при концентрации экстракта фуллеренов $C_{60} + C_{70}$ в графите от 0 до 0.3% наблюдается максимум процента перехода графита в алмаз

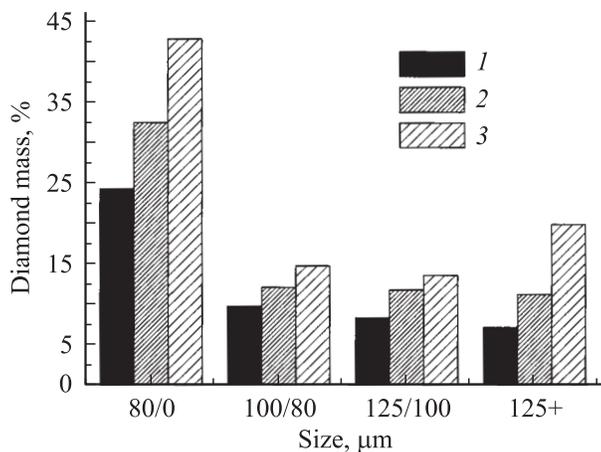


Рис. 3. Массовое распределение по размерам алмазов, полученных из шихты состава 1 (контрольный) при различных температурах синтеза. T , °C: 1 — 1350, 2 — 1400, 3 — 1475. Распределение построено с учетом процента перехода графита в алмаз.

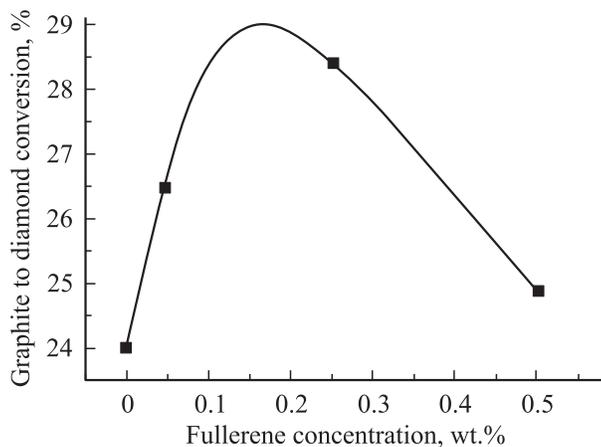


Рис. 4. Переход графит—алмаз при различных концентрациях фуллерена при модификации графита. Составы шихты 1—4 (см. таблицу). Температура синтеза 1350°C.

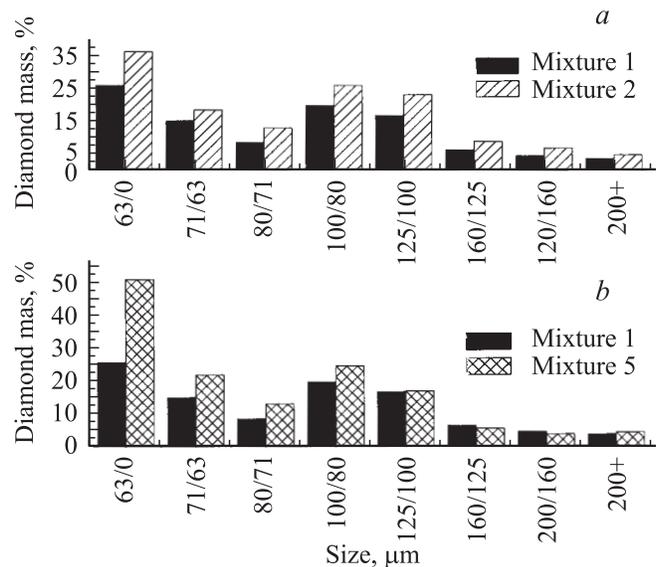


Рис. 5. Массовое распределение по размерам алмазов, полученных при температуре синтеза 1350°C из шихт составов 1 (контрольный), 2 и 5. Распределение алмазов, полученных из шихты состава 1, принято за 100%, распределение алмазов, полученных из шихты составов 2 и 5, приведено с учетом большего процента перехода графита в алмаз.

в зависимости от содержания фуллеренов в шихте. Можно предположить, что дальнейшее увеличение концентрации фуллеренов не приводит к увеличению выхода алмазов, поскольку в [5] сообщается, что из фуллеренов с никелем или со сплавом кобальта алмазы невозможно получить или процент перехода фуллеренов в алмаз существенно меньше, чем из графита, а в [6] делается вывод, что существенного различия при синтезе алмазов из графита и фуллеренов с NiMnCo-катализатором не наблюдалось. По-видимому, в наших экспериментах спонтанное образование алмазов из графита в присутствии металлов-катализаторов является основным процессом, а модификация графита фуллеренами влияет лишь на скорость (начальную стадию) этого процесса.

На рис. 5 приведены гистограммы распределения по размерам алмазов, полученных при температуре синтеза 1350°C из шихты с содержанием 70 wt.% графита и 30 wt.% NiMn. За 100% принято распределение алмазов, полученных из контрольной шихты. Распределения алмазов, полученных из модифицированной фуллеренами (0.045 wt.%) шихты (рис. 5, *a*) и шихты, содержащей 0.5 wt.% микроалмазов (рис. 5, *b*), приведены с учетом большего по отношению к контрольному выходу алмазов в 1.3 и 1.4 раза соответственно.

Оказалось, что вид распределения по размерам алмазов, полученных из модифицированной фуллеренами шихты (рис. 5, *a*), не отличается от контрольного распределения, а изменяется лишь интегральный выход алмазов. Это, с нашей точки зрения, может качественно объяснить влияние фуллеренов на синтез. Мы считаем,

что оно проявляется в ускорении спонтанной кристаллизации алмазов без существенного изменения параметров получаемых алмазов и проявляется лишь в увеличении интегрального выхода по массе.

Напротив, распределение по размерам алмазов, полученных из шихты с микрокристаллическими алмазами (рис. 5, *b*), сильно смещается в область размеров менее $100\ \mu\text{m}$. Так, прирост алмазов с размерами кристаллов от 63 до $80\ \mu\text{m}$ составляет 67% , а с размерами менее $63\ \mu\text{m}$ — до 50% .

Это позволяет сделать вывод, что при синтезе алмазов из шихты, содержащей микрокристаллические алмазы, происходят два параллельных процесса. Во-первых, обычная спонтанная кристаллизация и, во-вторых, наращивание алмазов на микрокристаллических затравках. Приведем здесь оценку количества добавленных в контрольную (NiMn/графит в соотношении 30/70) шихту $0.5\ \text{wt.}\%$ от массы графита $10\text{--}14\ \mu\text{m}$ алмазов (затравок), их возможного конечного размера и скорости роста на затравках.

Предположим, что средний размер микрокристаллического алмаза $d = 12\ \mu\text{m}$ и кристалл является шаром. Тогда объем одного кристалла равен

$$V_{\text{dia}} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \approx 9 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^3. \quad (1)$$

Масса загрузки шихты в контейнере составляет $M_c = 2.7\ \text{g}$, где доля графита $f_G = 0.695$, доля микроалмазов $f_D = 0.005$ и доля NiMn $f_{\text{NiMn}} = 0.3$. При плотности алмаза, равной $\rho = 3.52\ \text{g/cm}^3$, количество кристаллов микроалмаза N в одном контейнере составляет порядка

$$N = \frac{M_{\text{dia}}}{m_{\text{dia}}} = \frac{M_c f_G f_D}{V_{\text{dia}} \rho} \approx 3 \cdot 10^6, \quad (2)$$

где M_{dia} — суммарная масса микрокристаллических алмазов в одном спеке, m_{dia} — масса одного кристалла микроалмаза.

Далее предположим, что, во-первых, все кристаллы микроалмаза сохранились и не перешли в графит или раствор углерода в металле и, во-вторых, наращивание на все микроалмазы происходило одновременно и равномерно. Второе обстоятельство и обеспечило прирост алмазов размером $0\text{--}63\ \mu\text{m}$, т.е. по сравнению с контрольным столбик с размером $0\text{--}63\ \mu\text{m}$ на рис. 5, *b* увеличился с ~ 26 до $\sim 52\%$ ($k = 2$). Интегральный процент перехода графита в алмаз при 1350°C составляет 31% ($k_{G \rightarrow D} \approx 0.31$) (рис. 2, кривая 3). Увеличение алмазов размером $63\text{--}100\ \mu\text{m}$ по сравнению с контрольным не будем принимать во внимание, так как оно составляет менее 28% . Теперь определим диаметр кристаллов микроалмаза после синтеза

$$D = 2 \sqrt[3]{\frac{M_c f_G k_{G \rightarrow D}}{\frac{4}{3} \pi \rho n}} k \approx 30\ \mu\text{m}. \quad (3)$$

Приведенная оценка показывает, что микроалмазы, добавленные в контрольную шихту, увеличились в размере с $10\text{--}14$ до $30\ \mu\text{m}$ за время синтеза менее $45\ \text{s}$.

Из сравнения распределений алмазов по размерам (рис. 5, *a* и *b*) можно заключить, что механизм действия фуллеренов на синтез алмазов, оставаясь пока до конца не ясным, проявляется в увеличении скорости спонтанной кристаллизации алмаза из графита, т.е. приводит к интегральному увеличению выхода алмазом без изменения формы распределения кристаллов по размерам.

Кривые электрического тока, используемого для нагрева, имеют максимум, соответствующий по времени моменту полного расплавления металла-катализатора (проявляется в уменьшении сопротивления шихты) и началу спонтанной кристаллизации алмазов (рост сопротивления). Положение максимума тока (от времени синтеза) зависит от температуры синтеза и от модификации шихты различными добавками (рис. 6) аналогично данным, приведенным в [7]. Так, при увеличении тем-

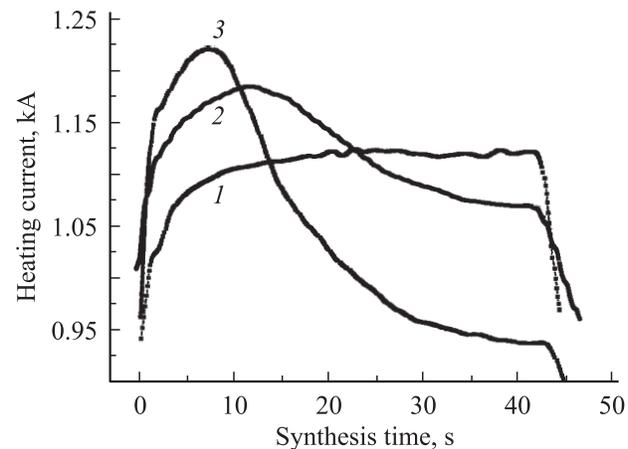


Рис. 6. Типичные зависимости тока нагрева шихты состава 1 от времени синтеза. Переход графит–алмаз, %: 1 — < 3 , 2 — $30\text{--}40$, 3 — 55 .

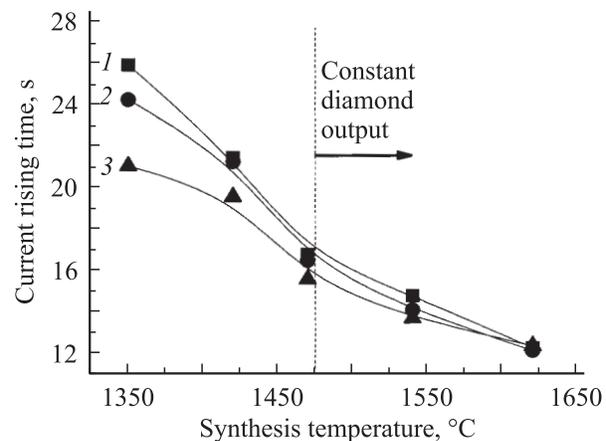


Рис. 7. Среднее значение времени нарастания тока нагрева шихты в зависимости от температуры синтеза при различном составе шихты: 1 — 1 (контрольный), 2 — 2, 3 — 5.

пературы синтеза положение максимума тока смещается по времени к началу включения нагрева и может уменьшиться до ~ 12 s (кривая 2) для данного типа снаряжения контейнера и камеры высокого давления. Добавление фуллеренов или алмазов в контрольную шихту также приводит к уменьшению времени нарастания тока до максимального значения (кривая 3), что указывает на более раннее начало роста алмазов и/или большую скорость роста. Эти обстоятельства могут объяснить больший процент перехода графит–алмаз. При модификации контрольной шихты фуллеренами или добавлении в нее микроалмазов амплитуда тока уменьшалась в среднем на $\sim 2\%$ по сравнению с контрольной шихтой и максимум тока сдвигался к началу процесса на 1–2 s (рис. 7). Механизм этого сдвига различен для этих двух случаев. В случае использования фуллеренов увеличение сопротивления шихты вызвано ускорением спонтанной кристаллизации алмазов из графита, а при добавлении алмазов — интенсивным ростом алмазов на затравках.

В ряде работ авторы считают, что при синтезе алмазов графит растворяется в металле-катализаторе в виде кластеров [8] или атомов углерода [9] и в расплаве металла создается большее пересыщение углерода по отношению к алмазу, чем к графиту. В рамках этой модели можно предположить, что фуллерены влияют на растворимость кластеров графита в металле-катализаторе, ускоряя процесс спонтанной кристаллизации алмаза.

4. Заключение

При синтезе алмазов из графита в присутствии металлов-катализаторов модификация графита фуллеренами приводит к ускорению спонтанной кристаллизации алмазов из графита. Это проявляется в более раннем начале роста алмазов и неизменном распределении получаемых алмазов по размерам по сравнению с контрольными образцами, приводя к увеличению процента перехода графит–алмаз до 1.3 раза.

Добавка алмазных микропорошков в шихту, состоящую из NiMn и графита, приводит к повышению степени превращения графита в алмаз за счет дополнительного роста алмазов на затравках. Это проявляется в изменении распределения алмазов по размерам по сравнению с контрольными образцами — происходит существенное увеличение массы алмазов с размером менее $80 \mu\text{m}$. При этом скорость роста алмазов на затравках составляет около $20 \mu\text{m}$ в минуту.

Список литературы

- [1] V.M. Davidenko, S.V. Kidalov, F.M. Shakhov, M.A. Yagovkina, V.A. Yashin, A.Ya. Vul'. *Diamond. Rel. Mater.* **13**, 2203 (2004).
- [2] С.В. Кидалов, В.И. Соколов, Ф.М. Шахов, А.Я. Вуль. *ДАН* **404**, 179 (2005).

- [3] V.A. Davydov, A.V. Rakhmanina, V. Agafonov, B. Narymbetov, J.P. Boudou, H. Szwarc. *Carbon* **42**, 261 (2004).
- [4] В.Б. Шипило, А.Г. Дутов, Н.В. Шипило, В.А. Комар, И.И. Азарко. *Сверхтвердые материалы* **4**, 46 (2003).
- [5] G. Vocquillon, C. Bogicevic, C. Fabre, A. Rassat. *J. Phys. Chem.* **97**, 12 924 (1993).
- [6] Ya. Ma, G. Zao, H. Yang. *J. Meng. Appl. Phys. Lett.* **65**, 822 (1994).
- [7] Я.А. Калашников, М.Д. Шалимов, И.В. Никольская. *ДАН* **219**, 405 (1974).
- [8] C.M. Sung, M.F. Tai. *J. Refractory Metals Hard Mater.* **15**, 237 (1997).
- [9] Ю.А. Литвин. *Неорганические материалы* **4**, 175 (1968).