

УДК 666.233

А. В. Ножкина¹, докт. техн. Наук;
А. А. Ермолаев², **А. И. Лаптев**², кандидаты техн. наук

¹ОАО «Научно-исследовательский институт природных, синтетических алмазов и инструмента» («ВНИИАЛМАЗ»), г. Москва, Россия

²Московский государственный институт стали и сплавов, г. Москва, Россия

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗНОГО ПОЛИКРИСТАЛЛА

We experimentally researched change of the period of a crystal lattice of metal inclusions on the basis of nickel at their use as catalysts for a synthesis of diamond polycrystals.

Поликристаллические алмазы карбонадо получают путем синтеза графита при высоких давлениях и температурах в присутствии металла–катализатора. При этом карбонадо представляет собой композиционный материал, состоящий из алмазной матрицы и металлической связки. Формирование структуры синтетического алмазного поликристалла происходит через стадии плавления и инфильтрации жидкого металла – катализатора в объем графитовой заготовки, фазового превращения графита в алмаз и взаимодействия расплава с углеродным материалом. Вопросу фазового перехода графит – алмаз посвящено множество работ с различными трактовками механизма полиморфного превращения. Несколько работ посвящено описанию механизма алмазообразования при синтезе поликристаллов [1, 2]. Вопросу инфильтрации расплава катализатора в объем графитовой заготовки в литературе уделено значительно меньше внимания [3–5]. В целом картина формирования структуры алмазного поликристалла остается не вполне ясной и требует дальнейших исследований. В данной работе предпринята попытка прояснить эту картину путем изучения кристаллической структуры металлических включений в поликристаллах карбонадо.

Известно, что в алмазных поликристаллах, полученных на основе системы С–Ni, присутствуют металлические включения с ГЦК решеткой, закономерно сопряженные (ориентированные) с решеткой алмаза [6]. Никелевые включения в поликристаллическом алмазе имеют период решетки больше периода решетки чистого никеля. Наблюдаемое увеличение периода решетки металлических включений, предположительно, связано: 1) с образованием сильно пересыщенного по сравнению с равновесным состоянием твердого раствора углерода в никеле [7]; 2) с наличием межфазных статических искажений в системе алмазная матрица – металлические включения, связанных с различием коэффициентов термического расширения матрицы и включений [6].

В настоящей работе для получения алмазных поликристаллов в качестве катализаторов использовали никель-молибденовые и никель-молибден-титановые сплавы. Синтез проводили в камере высокого давления типа тороид при давлении 8 ГПа и температуре 1900 К. Использовали графит марки МГ ОСЧ. Период решетки a γ -твердого раствора рассчитывали по дифрактограмме (установка ДРОН-2, $\text{Cu } K_{\alpha}$ – излучение) для никелевого отражения (222). В качестве эталона использовали алмазное отражение (311). Точность определения a составляла $0,001 \cdot 10^{-10}$ м.

Экспериментально определенные значения периода решетки твердого раствора на основе никеля в исходных катализаторах и металлической фазе синтезируемых поликристаллов карбонадо представлены в табл. 1.

Таблица 1. Период решетки твердого раствора на основе никеля

Количество Мо в исходном катализаторе, % (по массе)	Период решетки в исходном катализаторе, 10^{-10} м	Период решетки в металлической фазе карбонадо, 10^{-10} м
0	3,524	3,541
5	3,537	3,550
10	3,550	3,559
15	3,562	3,561
20	3,578	3,561
30	3,608	3,561

Период решетки a в процессе получения алмазных поликристаллов изменяется по-разному: максимальное увеличение наблюдается при использовании в качестве катализатора чистого никеля; при сильном легировании исходного γ -твердого раствора его период решетки в металлических включениях поликристаллического алмаза уменьшается. Необходимо отметить, что период решетки a включений на основе никеля в карбонадо не превышает величины $3,561 \cdot 10^{-10}$ м, что по значению близко к периоду решетки алмазной матрицы ($3,567 \cdot 10^{-10}$ м). По нашему мнению такое большое изменение параметра a в процессе формирования структуры поликристаллического алмаза не может быть связано с образованием пересыщенного твердого раствора углерода в никеле, а обусловлено, вероятно, межфазными упругими напряжениями в системе алмазная матрица – включения.

Для подтверждения данного предположения был проведен отжиг поликристаллов карбонадо в вакууме (давление менее $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па) в течение двух часов при различных температурах. Значения полученных периодов решетки включений приведены в табл. 2.

Таблица 2. Период решетки металлических включений после отжига алмазных поликристаллов

Температура отжига, К	Период решетки металлических включений в алмазных поликристаллах, (10^{-10} м), полученных с использованием катализаторов		
	Ni	Ni–30Mo	(Ni–15Mo)–6Ti ($a = 3,583$)
270	3,541	3,561	3,561
570	3,541	3,561	3,561
670	3,527	3,553	3,553
970	3,527	3,553	3,553

Независимо от состава включений твердого раствора на основе никеля их период решетки после отжига алмазных поликристаллов при температуре 670 К и выше необратимо уменьшается, что согласуется с известными литературными данными [6].

Затем поликристаллы карбонадо, синтезированные с применением никель-молибденовых сплавов, отжигали в вакууме при температуре 770 К. Значения периода решетки металлических включений до и после отжига представлены в табл. 3.

Уменьшение периода решетки включений после отжига алмазных поликристаллов является максимальным в случае использования в качестве катализатора чистого никеля. При этом значение параметра a несколько больше периода решетки никеля ($3,524 \cdot 10^{-10}$ м). Это связано с растворением углерода в никеле в пределах равновесного (не пересыщенного) раствора в процессе синтеза карбонадо. Уменьшение периода решетки металлических вклю-

чений в результате отжига поликристаллов может быть объяснено устранением межфазных упругих напряжений в системе алмазная матрица – включения [6].

Таблица 3. Период решетки включений твердого раствора на основе никеля до и после отжига алмазных поликристаллов

Количество Мо в исходном катализаторе, % (по массе)	Период решетки включений твердого раствора, 10^{-10} м	
	до отжига	после отжига
0	3,541	3,527
5	3,550	3,539
10	3,559	3,551
15	3,561	3,553
30	3,561	3,553

Наблюдаемое экспериментально максимальное значение периода решетки включений в алмазных поликристаллах не связано с существованием предельного значения параметра a твердого раствора на основе никеля в условиях высоких давлений и температур, поскольку период решетки сплава Ni–30Mo, подвергнутого обработке высокими p и T , но не участвовавшего в алмазообразовании, равен $3,606 \cdot 10^{-10}$ м. Этот экспериментальный факт не подтверждает также и ограничение значения периода решетки включений на основе никеля за счет возможного уменьшения растворимости молибдена в никеле в присутствии углерода. При проведении дополнительных экспериментов по синтезу карбонадо с использованием катализатора из сплавов систем Ni–Mo, Ni–Mo–Ti установлено одинаковое предельное значение параметра a никелевого твердого раствора (см. табл. 2).

Предельность значений периода решетки никелевых включений, по-видимому, связана с их межфазной ориентацией относительно алмазной матрицы. Об этом свидетельствует и хорошее совпадение экспериментальных значений периода решетки включений ($3,553 \cdot 10^{-10}$ м) в условиях синтеза алмазных поликристаллов (при высоких p и T) и литературных данных по величине периода решетки алмаза в условиях высоких давления (6 ГПа) и температуры (1770 К) – $3,555 \cdot 10^{-10}$ м [8]. Ориентация никелевой и алмазной фаз происходит в процессе образования алмазного поликристалла при высоких p, T -параметрах синтеза. Данное заключение противоречит гипотезе эндотаксиального выделения ориентированных относительно алмазной фазы металлических включений в результате распада пересыщенного раствора никеля в углероде, которое может происходить только при низких температурах [2]. Дополнительным свидетельством ориентированных выделений Ni при высоких температурах является тот факт, что в алмазных поликристаллах, синтезированных с применением Ni–Mo катализаторов с высоким содержанием Мо, более 20 % (по массе), обнаружены карбиды MoC_{1-x} (α - MoC_{1-x} со сложной гексагональной структурой и β - MoC_{1-x} с ГЦК структурой), которые устойчивы только при высоких температурах [9]. Наличие таких карбидов в поликристаллах карбонадо (обнаруженных рентгенофазовым анализом) обусловлено, по-видимому, закалкой при высокой температуре (температуре синтеза) и высоком давлении (давлении синтеза).

При анализе представленных экспериментальных фактов становится понятным установленное изменение параметра a твердого раствора на основе никеля с различным содержанием молибдена в процессе синтеза алмазных поликристаллов (см. табл. 1) или при их отжиге (см. табл. 3). Вклад упругих напряжений (между алмазной матрицей и ориентированными с относительно нее металлическими включениями) в изменение параметра a тем больше, чем больше разница между значениями периодов решеток алмаза и включений.

Полученные экспериментальные данные позволяют следующим образом описать механизм формирования структуры поликристаллического алмаза. Сплав – катализатор при высоких p и T плавится и распространяется по объему графита (возможность распространения обусловлена объемным эффектом превращения графита в алмаз). При этом в зоне кон-

такта жидкого металла с графитом происходит бездиффузионная трансформация решетки графита в решетку алмаза [1]. В процессе охлаждения поликристалла на поверхности алмазных зерен происходит кристаллизация расплава катализатора, состав которого соответствует составу исходного сплава – катализатора. Дальнейшее быстрое охлаждение поликристалла приводит к возникновению упругих напряжений, обусловленных различием коэффициентов теплового расширения алмазной матрицы и металлических включений.

Выводы

1. Экспериментально исследовано изменение периода кристаллической решетки металлических включений на основе никеля при их использовании в качестве катализаторов для синтеза алмазных поликристаллов.

2. На основании полученных экспериментальных данных предложен механизм формирования структуры поликристаллического алмаза.

Литература

1. Верещагин Л. Ф., Калашников Я. А., Фекличев Е. М. и др. К вопросу о механизме полиморфного превращения графита в алмаз // Докл. АН СССР. – 1965. – **162**. – С. 1027–1029.
2. Палатник Л. С., Гладких Л. И., Аринкин А. В. и др. О механизме образования синтетического алмаза // Сверхтв. материалы. – 1980. – № 1. – С. 7–13.
3. Елютин В. П., Поляков В. П., Шалимов М. Д. и др. Исследование процесса образования поликристаллических алмазов // Докл. АН СССР. – 1984. – **275**, № 1. – С. 135–139.
4. Шульпяков Ю. Ф., Дремин А. Н., Доронин В. Н. и др. Распространение жидкого металла в углероде при высоких статических давлениях // Изв. АН СССР: Неорг. материалы. – 1987. – **17**, № 4. – С. 635–639.
5. Елютин А. В., Лаптев А. И., Манухин А. В. Механизм проникновения металла-катализатора в объем графитовой заготовки в процессе образования поликристаллических алмазов типа «карбонадо» // Материаловедение. – 2001. – № 12. – С. 33–39.
6. Палатник Л. С., Гладких Л. И., Фукс М. Я. и др. О структурных изменениях поликристаллов синтетического алмаза при нагреве // Синтетические алмазы. – 1976. – № 4. – С. 3–7.
7. Гладких Л. И., Колупаева З. И., Фукс М. Я. Структурные изменения в металлических включениях при нагреве синтетических поликристаллических алмазов типа баллас // Сверхтв. материалы. – 1986. – № 3. – С. 20–23.
8. Алиханов Р. А., Бузин В. И. Кристаллические кластеры в синтезированных алмазах // Физика твердого тела. – 1971. – **13**, № 8. – С. 2222–2228.
9. Стормс Э. Тугоплавкие карбиды. – М.: Атомиздат, 1970. – 304 с.

Поступила 17.07.2006 г.