

УДК 549.211: 548.5

Т. И. Смирнова, канд. техн. наук

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

ОБРАЗОВАНИЕ АЛМАЗА НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА В КОНТАКТЕ С ЛИТОГРАФСКИМ КАМНЕМ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЙ И ТЕМПЕРАТУР

Обсуждены результаты наблюдений спонтанной нуклеации и кристаллизации алмаза на поверхности графита в условиях термобарического эксперимента. Показано, что этот процесс можно использовать в качестве диагностического признака достижения определенного уровня давления в процессах спекания кубического нитрида бора.

Ключевые слова: кальцит, графит, алмаз, нуклеация, кристаллизация

Разнообразие минералогических данных по сингенетическим включениям в алмазе (кристаллическим, расплавленным и флюидным) свидетельствует о многообразии и сложности составов природных алмазообразующих сред. Кроме силикатных и сульфидных минералов в алмазах, широко представленных в условиях мантии, к числу распространенных включений относят также карбонатные минералы и карбонатитовые расплавы.

Экспериментально установлено, что карбонатные системы, как простые (А. А. Шульженко, А. Ф. Гетьман, 1971, 1972; Т. Taniguchi, 1996; Ю. А. Литвин и др., 1997, 1998, 1999; Ю. Н. Пальянов и др., 1998), так и многокомпонентные (Ю. А. Литвин, В. А. Жариков, 1999) являются высокоэффективными средами для кристаллизации алмаза. Некоторые силикатные составы, содержащие углерод, также способны продуцировать спонтанные алмазные кристаллы (М. Akaishi, 1996; Ю. А. Литвин, 2007). Эффективность карбонатно-силикатных расплавов, как простых (Ю. М. Борздов 1999; В. С. Шацкий и др., 2002), так и многокомпонентных (Ю. А. Литвин, В. А. Жариков, 2000; Ю. А. Литвин, 2006) также была доказана экспериментально.

Многокомпонентные карбонатные и карбонатно-силикатные расплавы с растворенным углеродом проявляют высокую активность в отношении нуклеации и массовой кристаллизации «карбонат-синтетического» алмаза [1, 2]. В термобарических экспериментах реализован также процесс получения поликристаллических сростков («алмазитов») типа «балласа» или «карбонадо» [2, 3]. Размеры кристаллов в сростке, который формируется в течение нескольких секунд, составляют 5–20 мкм, а их габитус определяется преимущественным развитием граней октаэдра.

В системе $\text{CaCO}_3\text{-C}$ нуклеация и рост алмаза на гранях (100) и (111) алмазных затравок экспериментально наблюдались при 7 ГПа и 1700–1750 °С (продолжительность процесса от 10 мин до 18 ч) [4]. Карбонат кальция также использовали при получении термостойкого поликристаллического алмаза [5]. При этом применяли технику инфильтрации при высоком давлении для введения карбоната в алмазный порошок. Спекание осуществляли при давлении $8 \pm 0,5$ ГПа и температурах между 2000 и 2200 °С в течение 10–15 мин.

Спонтанная кристаллизация алмаза с образованием тонкого сплошного слоя на поверхности графита, находящегося в контакте с литографским камнем, состоящим преимущественно из кальцита, наблюдалась нами в многочисленных термобарических экспериментах, включая технологические p, T -циклы спекания кубического нитрида бора (сBN) при повышенных температурах в аппарате высокого давления типа тороид (АВДТ-20) [6, 7]. В данной работе анализируются результаты этих наблюдений в контексте термобарических условий процесса алмазообразования, сам факт которого может быть использован в качестве диагностического признака нормальной работы АВДТ.

При анализе рассматривался конкретный пример использования ячейки высокого давления (ЯВД) для спекания сBN в течение 45 с при давлении 6,5–10 ГПа (технологически допустимый диапазон) и температуре $T_a = 2250$ °С (для центра образца – точка a на рис. 1). Квазистационарный тепловой режим в ЯВД устанавливается примерно через 10 с после мгновенного подключения цепи нагрева к источнику стабилизированной мощности. Градуировочная кривая ЯВД по температуре в центра образца, полученная с помощью термопар, аппроксимирована выражением T (°С) = $5,28 + 371,34 \cdot W + 67,71 \cdot W^2$ с интерполяцией до 2500 °С, где W – электрическая мощность, кВт. Для $T_a = 2250$ °С $W = 3,63$ кВт. Для

применяемой ячейки характер распределения температур в объемах образца и контейнера из литографского камня установлен ранее с использованием методов компьютерного моделирования [7, 8].

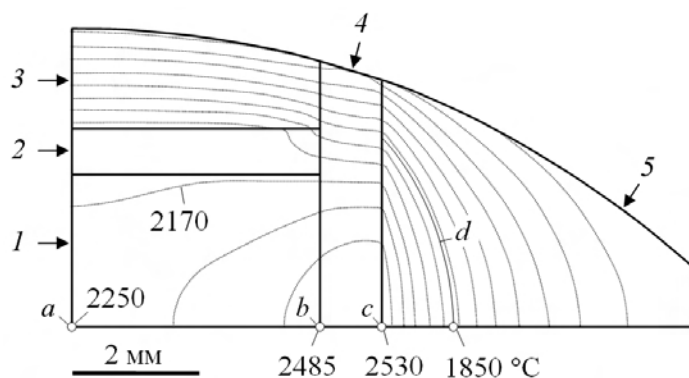


Рис. 1. Тип сборки ЯВД (четверть осевого сечения ячейки в сжатом состоянии): 1 – образец cBN ; 2 – графитовый диск; 3 – теплоизолятор из пиррофиллита; 4 – трубчатый нагреватель из графита; 5 – контейнер из литографского камня. Пунктирные линии – изотермы теплового поля с шагом $120\text{ }^\circ\text{C}$ при квазистационарных условиях p, T -воздействия

вдоль радиуса вглубь камня $l \approx 1\text{ мм}$ (см. рис. 1).

Литографский камень (Грузия, Алгетское месторождение) состоит преимущественно из карбоната кальция (тонкозернистый кальцит с размером зерен 2–8 мкм). Карбонатный материал

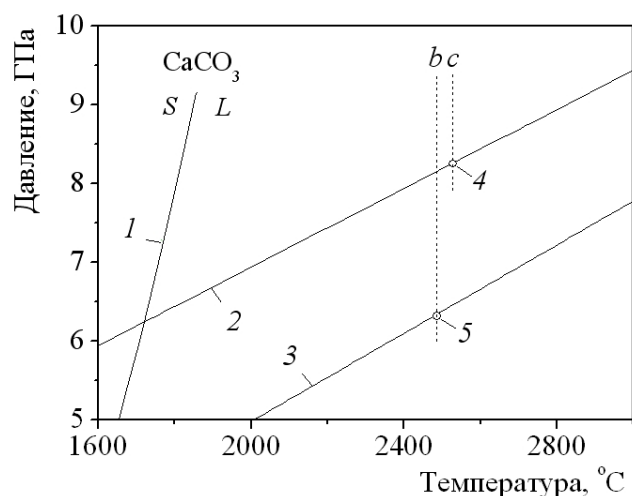


Рис. 2. Фрагменты фазовых диаграмм равновесий кальцита, углерода и нитрида бора с линиями равновесия: 1 – твердая фаза \leftrightarrow расплав $CaCO_3$ ($S \leftrightarrow L$) [9]; 2 – алмаз \leftrightarrow графит [12], p (ГПа) = $1,26 + 0,0025 \cdot T$ ($^\circ\text{C}$) + 273; 3 – $cBN \leftrightarrow hBN$ [13], p (ГПа) = $-0,617 + 0,0028 \cdot T$ ($^\circ\text{C}$); 4 – равновесие алмаз \leftrightarrow графит в точке «с» (см. рис. 1) при $2530\text{ }^\circ\text{C}$ и $8,3\text{ ГПа}$; 5 – равновесие $cBN \leftrightarrow hBN$ в точке «b» (см. рис. 1) при $2485\text{ }^\circ\text{C}$ и $6,3\text{ ГПа}$

прозрачных природных кристаллов кальцита ($d = 2,71\text{ г/см}^3$).

Отметим, что в контакте с графитом возможно эвтектическое плавление кальцита, что наблюдается во многих карбонат-графитовых смесях [1]. Температура контактного плавления литографского камня в ячейке при высоком давлении оценивается как существенно более низкая (в среднем на $200\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$) по отношению к температуре конгруэнтного плавления $CaCO_3$ [11].

Температура плавления ($T_{пл}$) $CaCO_3$ в зависимости от давления, по-видимому, наиболее точно определена в экспериментах *in situ* [9]. В частности, при 9 ГПа кальцит инконгруэнтно плавится при $1850\text{ }^\circ\text{C}$.

Максимальная температура в образце $T_b = 2485\text{ }^\circ\text{C}$ (при температуре в центре $2250\text{ }^\circ\text{C}$) создается на его цилиндрической поверхности вдоль линии диаметрального сечения, т.е. в контакте с графитовым нагревателем на середине его высоты (точка b , см. рис. 1). С внешней стороны, в контакте с литографским камнем, графитовый нагреватель разогревается до температуры $T_c = 2530\text{ }^\circ\text{C}$ в точке c , расстояния от которой (l) до изотермы d ($T_d = 1850\text{ }^\circ\text{C}$) определяют зону плавления $CaCO_3$ при $p = 9\text{ ГПа}$: вдоль вертикали цилиндра $l = 3\text{ мм}$;

равномерно распределен в тонкодисперсном материале примесей (глины). Содержание нерастворимого остатка в различных пробах породы после полного растворения карбонатной части камня в 10% -ном растворе HCl обычно колеблется в пределах $6,2\text{--}13,9\%$, но может достигать 20% (по массе) и более [10]. По гранулометрическому составу в нерастворимом остатке преобладают тонкодисперсные (пелитовые) фракции с размером зерен менее 10 мкм . По минеральному составу основная масса нерастворимого остатка состоит из глинистого материала, который определяется как Са-монтмориллонит. Крупный пелитовый материал – кварц, полевой шпат, единичные зерна гидроксидов железа. Плотность литографского камня ($d = 2,48\text{--}2,52\text{ г/см}^3$) заметно ниже плотности

Пересыщенный растворенным углеродом расплав карбоната кальция является алмазобразующей средой в условиях термодинамической стабильности алмаза (рис. 2).

В случае применения гомогенизированных карбонат-углеродных смесей растворение углерода в расплаве приводит к образованию однородного раствора (лабильного или метастабильного), пересыщенного по отношению к алмазу. В лабильном состоянии стимулируется спонтанная кристаллизация алмаза, в метастабильном – нуклеация не происходит, но возможен рост алмаза на затравках [14].

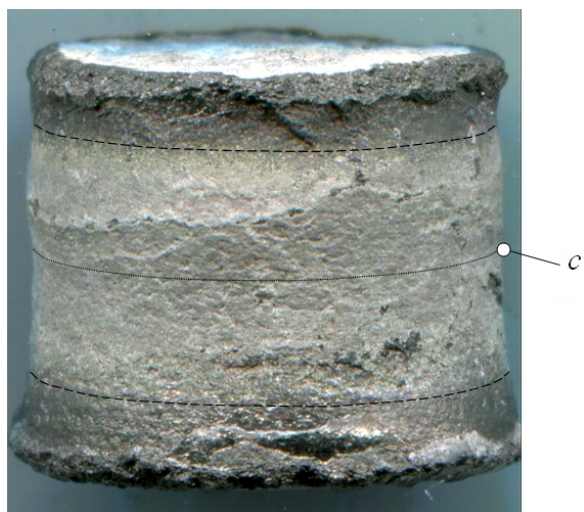


Рис. 3. Алмазный поясok шириной $\approx 5,2$ мм на внешней стороне графитового нагревателя, образующийся в контакте с литографским камнем при высоком давлении по раствор-расплавному механизму: точка «с» (см. рис. 1) отвечает 2530 °С

В случае, когда источником углерода является «массивный» графитовый нагреватель, его поверхность одновременно является подложкой, на которой облегчается нуклеация алмаза. Насыщение расплавленного литографского камня углеродом происходит только в непосредственной близости к межфазной границе. При p, T, t -условиях, которые рассматривались в данной работе, лабильное состояние раствора углерода в расплаве, вероятно, не возникает, что связано с кратковременностью процесса. По мере кристаллизации алмаза из пересыщенного углеродом раствор-расплава алмазный слой, образующийся на поверхности нагревателя, затрудняет дальнейший массоперенос углерода к расплаву. Рост алмазного слоя прекращается, когда раствор обедняется углеродом до уровня насыщения по отношению к алмазу.

Алмазный сплошной слой, опоясывающий центральную часть цилиндрической поверхности нагревателя («алмазный поясok»), имеет скрытокристаллическую структуру и резко отличается от графита благодаря своей светло-серой окраске (рис. 3).

Как видно из рис. 1 и 2, если точка с смещается по давлению ниже $8,3$ ГПа (при $T_c = 2530$ °С), кристаллизация алмаза в окрестности пунктирной линии с (см. рис. 3) должна прекратиться, так как эта часть нагревателя оказывается в области термодинамической стабильности графита.

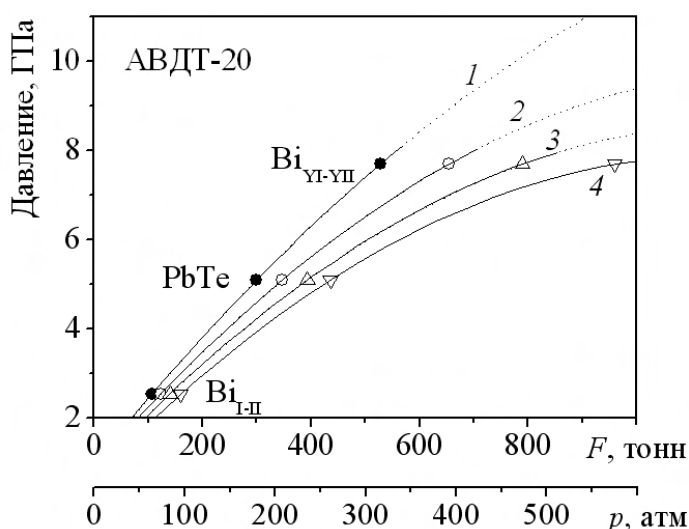


Рис. 4. Градировочные кривые АВДТ-20 в зависимости от усилия сжатия аппарата (F), давления масла в гидросистеме (p) прессы ДО-043 и количества термобарических нагружений: 1 – исходное состояние; 2, 3 и 4 – соответственно после 5, 10 и 15 циклов p, T -воздействия

Алмазный поясok при этом разделяется на два более узких, что также наблюдается, если повышать температуру выше равновесной.

Если давление в ЯВД оказывается значительно ниже $8,3$ ГПа, алмазный поясok не образуется. Как известно из технических характеристик АВДТ-20, зависимости давления при комнатной температуре от усилия сжатия аппарата имеют определенную динамику изменений после каждого цикла термобарического нагружения с нагреванием ЯВТ до высоких температур (~ 2250 °С), что связано с изменением геометрического профиля силовых твердосплавных элементов блоков матриц аппарата вследствие их пластического деформирования. С каждым циклом нагружения эффективность создания высокого давления уменьшается, что требует постоянных коррекций

величины усилий, необходимых для достижения необходимого уровня давления, например, реперного значения для висмута 7,7 ГПа (рис. 4).

Считается, что существует температурный прирост давления в АД, обусловленный тепловым расширением материалов при их нагревании до определенных, относительно невысоких температур. При более высоких температурах баротермического воздействия, наоборот, происходит падение давления в АД, даже ниже исходного уровня, что связано с отрицательными объемными эффектами фазовых превращений в материалах контейнера и образца, уплотнением и усадкой прессованных деталей и др.

Из рис. 1 и 2 следует также, что если точка *b* смещается по давлению ниже 6,3 ГПа, то есть в область стабильности графитоподобного нитрида бора (*h*BN) при $T_c = 2485$ °С, то на боковой поверхности спеченного поликристаллического образца *c*BN, в его «горячей» зоне, будет происходить обратное фазовое превращение *c*BN→*h*BN с образованием белого мягкого поликристаллического продукта (рис. 5.)

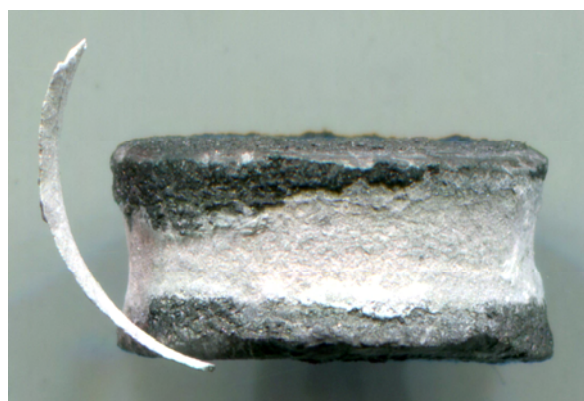


Рис. 5. Обратное фазовое превращение *c*BN→*h*BN в спеченном поликристаллическом образце при уменьшении давления в АД ниже 6,3 ГПа

Наличие «неразделенного» алмазного пояса на внешней поверхности нагревателя очевидно можно использовать в качестве диагностического признака нормальной работы АДТ-20 при спекании *c*BN в условиях высоких температур (2250 °С в центре образца). При появлении разрыва пояса в средней части (см. рис. 3, линия *c*) давление в АД становится ниже 8,3 ГПа. При появлении признаков обратного фазового превращения на боковой поверхности образца давление в ячейке падает до критического значения 6,3 ГПа.

Автор выражает благодарность д. т. н. И. А. Петруше, А. И. Кириченко, Т. А. Цысарь за участие в работе и обсуждении ее результатов.

Обговорено результати спостережень спонтанної нуклеації і кристалізації алмазу на поверхні графіту в умовах термобаричного експерименту. Показано, що цей процес можна використовувати в якості діагностичної ознаки досягнення певного рівня тиску в процесах спікання кубічного нітриду бору.

Ключові слова: кальцит, графіт, алмаз, нуклеація, кристалізація.

The observations of diamond spontaneous nucleation and crystallization on the graphite surface at a thermobaric experiments were discussed. It was shown that this process can be used as a diagnostic criterion of a certain level pressure achieving at sintering of cubic boron nitride.

Key words: calcite, graphite, diamond, nucleation, crystallization.

Література

1. Природная и синтетическая химия алмазообразования / Ю. А. Литвин, А. В. Спивак, Н. А. Солопова, А. В. Кузюра // Синтез, спекание и свойства сверхтвердых материалов: Сб. науч. тр. (Сер. «Материаловедение») / Отв. ред. Н. В. Новиков, А. А. Шульженко; НАН Украины. Ин-т сверхтвердых матер. им. В. Н. Бакуля. – К., 2011. – С. 61–71.

2. Бобров А. В. Минеральные равновесия алмазообразующих карбонатно-силикатных систем: Автореф. Дис. докт. геол.-минералог. наук: 25.00.04 / МГУ им. М. В. Ломоносова. – М., 2009. – 44 с.
3. Литвин Ю. А., Спивак А. В. Алмазиты: быстрый рост в контакте графита и карбонатных расплавов (опыты при 7,5–8,5 ГПа) // Доклады Академии наук. – 2003. – Т. 391, № 5. – С. 673–677.
4. Рост алмаза из раствора в расплаве CaCO₃ / А. Ф.Хохряков, Ю. М. Борздов, Ю. Н. Пальянов, А. Г. Сокол // Записки всероссийского минералогического общества: Экспериментальная минералогия. – 2003. – Ч. СXXXII, № 2. – С. 87–94.
5. Thermally stable polycrystalline diamond sintered with calcium carbonate / J. E. Westraadt, N. Dubrovinskaia, J. H. Neethling, I. Sigalas // Diamond Relat. Mater. – 2007. – N 16. – P. 1929–1935.
6. High-E / Low-E CBN/Si₃N₄ Composite for Heavy Interrupted Cutting / I. A. Petrusha, A. S. Osipov, T. I. Smirnova et al. // SPS11: Proc. 4th Int. Swed. Prod. Symp., Lund, Sweden, May 3–5, 2011. – Lund, Swedish Production Academy, 2011. – P. 161–168.
7. Инфильтрационные явления в условиях высокого давления при спекании кубического нитрида бора / И. А. Петруша, М. В. Никишина, И. А. Боримский и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: сб. науч. тр. – Киев: ИСМ НАН Украины, 2009. – Вып. 12 – С. 265–270.
8. Моделирование термомеханического состояния реакционной ячейки АД при спонтанной кристаллизации алмазов / А. А. Лещук, Н. В. Новиков, В. И. Левитас // Сверхтвердые материалы. Получение и применение: Моногр.: В 6 т. / Под общ. ред. Н. В. Новикова. – К.: «Алкон», 2003. – Т. 1. Синтез алмаза и подобных материалов. – Гл. 3. – С. 96–118.
9. Phase relations of CaCO₃ at high pressure and high temperature / K. Suito, J. Namba, T. Horikawa et al. // American Mineralogist. – 2001. – V. 86. – P. 997–1002.
10. О результатах технологических испытаний образцов литографского камня Алгетского месторождения (Грузинская ССР) / А. Прихна, Э. Винник, Л. Фокина // Отчет по договору № 193. – ИСМ им. В. Н. Бакуля. – 1965. – 34 с.
11. Давыдов В. А., Ревин О. Г., Слесарев В. Н. Диффузия компонентов литографского камня в графит при высоких давлениях и температурах // Сверхтвердые материалы. – 1982. – № 3. – С. 3–7.
12. Kennedy S. C., Kennedy G. C. The equilibrium boundary between graphite and diamond // J. Geophys. Res. – 1976. – V. 81. – P. 2467–2470.
13. Will G, Nover G., von der Gönna J. New experimental results on the phase diagram of boron nitride // J. Sol. State Chem. – 2000. – V. 154. – P. 280–285.
14. Кинетические особенности кристаллизации алмаза в карбонат-углеродной системе (эксперимент при 8,5 ГПа) / Н. А. Солопова, А. В. Спивак, Ю. А. Литвин, В. С. Урусов // Электронный научно-информационный журнал «Вестник Отделения наук о Земле РАН», ISSN 1819-6586, URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/term-11.pdf . – 2008. – № 1(26). – С. 1–5.

Поступила 20.07.11

УДК 004.942:62-978

Т. В. Коваленко; А. Н. Катруша, канд. техн. наук; **С. А. Ивахненко**, д-р техн. наук; **Т. А. Цысарь**

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

РАСЧЕТ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПОЛЕЙ В ЯЧЕЙКЕ АППАРАТА ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 2000 °С

Рассчитано распределение температурных полей в ростовой ячейке с целью определения температуры на деталях сборки и возможности достижения температуры для создания условий, обеспечивающих зародышеобразование алмаза в системах на основе магния.

Ключевые слова: монокристаллы алмаза, ячейка высокого давления, системы на основе магния, распределение температур.