

УДК 666.233

А.И. Лантев

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»

КЛАССИФИКАЦИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ «БАЛЛАС» И «КАРБОНАДО»

Аннотация. Изучено строение алмазных поликристаллов, синтезированных при различных давлениях. Установлена зависимость направления роста алмазных кристаллитов поликристаллов от давления синтеза, которая положена в основу классификации поликристаллических алмазов. При синтезе поликристаллических алмазов из изотропного графита происходит образование «балласа» (при давлениях 6,0 – 6,5 ГПа), «карбонадо» (при давлениях 11,0 – 12,0 ГПа) и поликристаллов промежуточного типа (при давлениях 7,5 – 9,0 ГПа).

Ключевые слова: поликристаллический алмаз, баллас, карбонадо, давление, текстура.

A.I. Laptev

National University of Science and Technology “MISIS”

THE CLASSIFICATION OF SYNTHETIC POLYCRYSTALLINE DIAMOND “BALLAS” AND “CARBONADO”

Abstract. The article presents the study of the structure of polycrystalline diamond synthesized at different pressures. The dependence of the direction of growth of crystallites of polycrystalline diamond from the pressure of synthesis was installed. The texture of diamond crystallites formed the basis of the classification of polycrystalline diamond. In the synthesis of polycrystalline diamond from an isotropic graphite is formed “Ballas” (at pressures of 6,0 – 6,5 GPa), “Carbonado” (at pressures of 11,0 – 12,0 GPa), intermediate-type polycrystalline (at pressures of 7,5 – 9,0 GPa).

Keywords: polycrystalline diamond, “Ballas”, “Carbonado”, pressure, texture.

E-MAIL: laptev@isis.ru

Поликристаллы «баллас» и «карбонадо» впервые были синтезированы в 1967 [1] и 1969 [2] гг. соответственно. Название «баллас» и «карбонадо» они получили из-за сходства структуры, определяемой главным образом по размерам кристаллитов [3], с природными аналогами [4]. Деление на две группы было сделано условно по давлению проведения синтеза поликристаллов: «баллас» – при давлении 6,0 – 7,0 ГПа, «карбонадо» – при 8,0 – 12,0 ГПа.

В работах [5, 6] был проведен термодинамический анализ условий синтеза поликристаллов. Несмотря на несколько разный подход при расчете энергии Гиббса при синтезе алмазных поликристаллов, их значения для разных давлений хорошо согласуются. Расчетное значение энергии Гиббса образования алмаза по работе [5] представлено на рис. 1. Термодинамический анализ проводили на основе сравнения процесса кристаллизации алмаза и переохлажденной жидкости. Основным отличием при кристаллизации алмаза была возможность неограниченного его «переохлаждения». Степень «переохлаждения» при кристаллизации алмаза определяется лишь возможностями камеры высокого давления, применяемой для синтеза, поскольку рост поликристалла начинается только при достижении температуры плавления сплава-катализатора. Со степенью «переохлаждения» алмаза (превышения давления над

равновесным) связан размер кристаллитов, составляющих поликристалл, и их деление на различные типы. Влияние давления, температурных условий [7], свойств графита [8], состава сплава-катализатора [9, 10] на процесс синтеза и свойства, а также термические свойства [11, 12] синтезированных поликристаллов подробно представлены в литературе. Установлено, что на их строение влияет давление [4, 7], характеристики используемого графита и схема сборки ячейки для

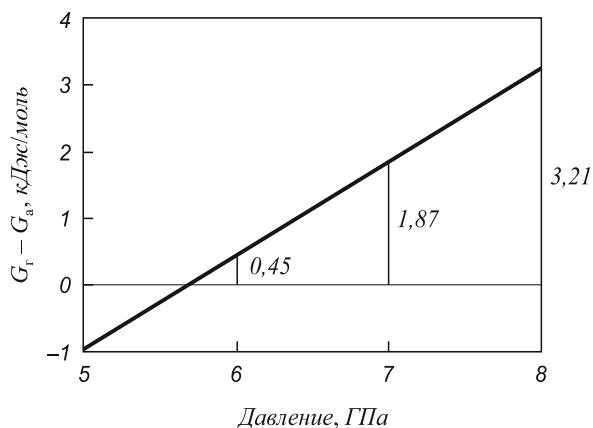


Рис 1. Зависимость разности энергий Гиббса графита и алмаза G_r и G_a от давления синтеза при температуре плавления сплава-катализатора Ni80Cr20 [5]

синтеза поликристаллов [2, 5, 8]. Между структурным строением синтетических «балласов» и «карбонадо» много общего [4]. В тоже время, результаты по изучению строения поликристаллов, полученные в различных работах, находятся в некотором противоречии.

Исследования, выполненные ранее, показывают, что синтетические «балласы» и «карбонадо» имеют различную текстуру алмазных кристаллитов. «Баллас» состоит из определенным образом ориентированных кристаллитов, в то время как «карбонадо» состоит из неориентированных кристаллитов. По мнению автора, не только размер кристаллитов, определение которого имеет значительные трудности, но и их направленность может быть положена в основу классификации алмазных поликристаллов. Кроме этого зависимость текстуры от условий синтеза поможет прояснить механизм образования поликристаллов как искусственным путем, так и в природных условиях.

Настоящая работа посвящена разработке классификации алмазных поликристаллов на основе изучения особенностей их структурного строения. В качестве объекта исследования были выбраны поликристаллы типа «баллас» (Б), синтезированные при давлении 6,0 – 6,5 ГПа и «карбонадо», синтезированные при давлении 8,5 ГПа (К1), а также синтезированные при давлении 12 ГПа (К2). В качестве катализатора использовали никель, исходного графита – высококачественный изотропный графит МГОСЧ. Поликристаллы «баллас» представляли собой цилиндры диаметром 5,5 мм, высотой 3 мм; «карбонадо» – цилиндры диаметром 4 мм, высотой 4 мм.

Изучение сколов поликристаллов показало (рис. 2), что поликристаллы, синтезированные при относитель-

но невысоких давлениях (до 7 ГПа типа «баллас»), состоят из крупных столбчатых кристаллов, расположенных перпендикулярно основанию цилиндра. Поликристаллы алмазов, синтезированных при средних давлениях (8 – 9 ГПа), также состоят из кристаллитов, направленных ориентированно от катализатора к периферии поликристалла. Но их размер значительно меньше и они разориентированы в направлении роста. Еще более эта тенденция проявляется для поликристаллов, синтезированных при высоких давлениях (11 – 12 ГПа). Для некоторых образцов наблюдается слабо выраженная преимущественная ориентация кристаллов, для других она отсутствует, что объясняется сложностью воспроизводства давления в камере высокого давления при давлениях синтеза в 12 ГПа. В связи с этим необходимо более подробное изучение направлений роста алмазных кристаллитов в процессе синтеза поликристаллов и влияние на них давления и температурных параметров синтеза.

Для изучения текстуры алмазных кристаллитов были изготовлены шлифы на поверхности поликристаллов в соответствии с рис. 3. Применяли метод панорамного и локального рентгеноструктурного анализа. Панорамную съемку проводили со стороны торцевой поверхности поликристаллов (рис. 3, вид А). Точки локальной съемки обозначены цифрами (рис. 3, вид А, вид Б). Дифрактометрические кривые целых поликристаллов (2 – 4) и дробленого (1) приведены на рис. 4. В табл. 1 приведены результаты количественного фазового анализа поликристаллов.

Как следует из представленных в табл. 1 данных, текстура образцов алмаза в поликристалле существенно изменяется при изменении условий синтеза: от острой $\langle 110 \rangle$ для «балласов» до слабой $\langle 110 \rangle$ или даже $\langle 111 \rangle$ для «карбонадо К1». Дальнейшие исследования проводили с использованием специального коллиматора, создающего диаметр рентгеновского зонда ~ 1 мм. Интервал съемки $2\theta = 49 - 54^\circ$ и $89 - 93^\circ$, шаг съемки $0,2^\circ$, экспозиция 30 с, излучение α_{Co} . Для «балласа», из-за его увеличенного диаметра, точка 2 (см. рис. 3)

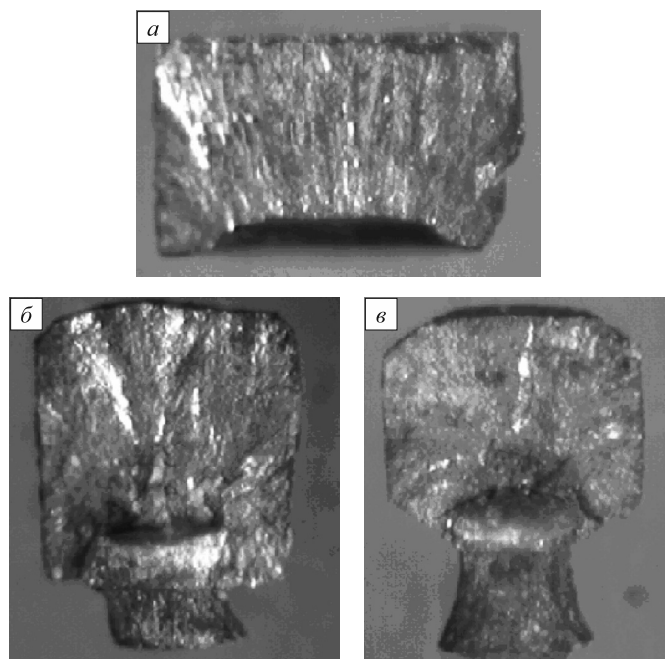


Рис 2. Сколы поликристаллических алмазов: а – «баллас»; б – «карбонадо К1»; в – «карбонадо К2»

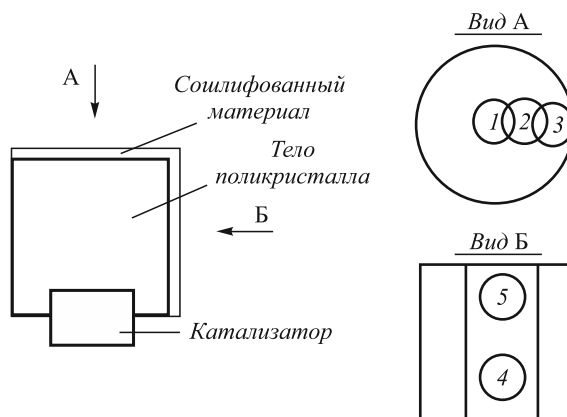


Рис 3. Схемы расположения шлифов и точек съемки при использовании локального рентгеновского зонда

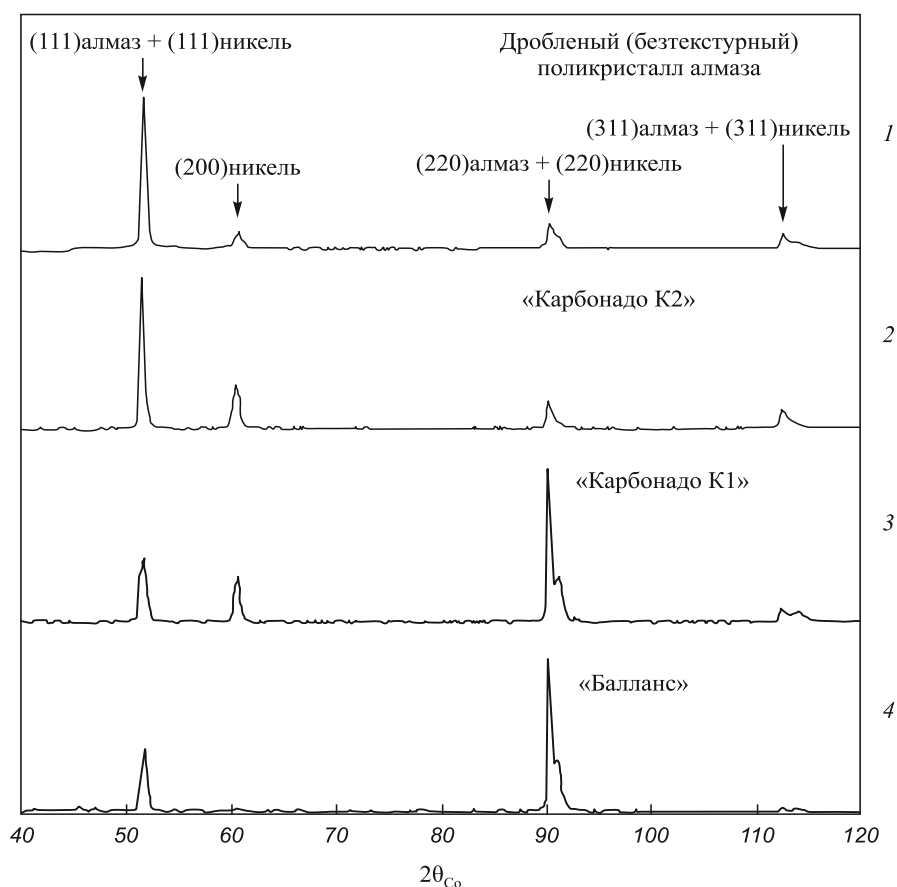


Рис 4. Характер кристаллографической текстуры в поликристаллических алмазах:
1 – дробленый; 2 – 4 – целые поликристаллы

Таблица 1

Данные количественного фазового анализа поликристаллов алмаза, синтезированных при различных давлениях
[метод – подгонка синтезированного спектра (метод Ритвельда)]

Образец	Фаза	Количество		Описание текстуры алмаза		
		% (об.)	% (по массе)	направление	полюсная плотность	параметр рассеяния текстуры, град. ¹
«Баллас»	Алмаз	94,9	88	100	0,5	25
	Никель	5,1	12	110	3,2	15
				111	0,25	15
«Карбонадо К1»	Алмаз	93,1	84,2	100	0,5	25
	Никель	6,9	15,8	110	2,7	15
				111	0,35	15
«Карбонадо К2»	Алмаз	93,7	85,5	100	1,15	7
	Никель	6,3	14,5	110	0,95	–
				111	1,45	12

¹ Параметр рассеяния текстуры оценивали по углу α , при котором полюсная плотность уменьшается в два раза.

была разбита на две точки 2' (ближе к центру) и 2'' (ближе к краю). Результаты рентгеновского анализа приведены в табл. 2. Анализ данных, приведенных в табл. 2, позволяет заключить, что наиболее однородной по объему структурой обладают поликристаллы типа «бал-

лас», получаемые при относительно низком давлении с пониженными скоростями роста. Причем направление $\langle 110 \rangle$ параллельно направлению роста поликристаллов и параллельно оси камеры высокого давления. Никель, присутствующий в поликристалле, закономер-

Таблица 2

Результаты локального рентгеноструктурного анализа

Точка съёмки	Линия алмаза		$I_{a(220)}$
	$I(111)$	$I(220)$	$I_{a(111)}$
«Баллас»			
1	0,4	44	110
2'	0,46	411	893
2''	0,8	180	225
3	0,3	217	723
4	23,8	1,6	0,067
5	6,1	0,4	0,065
«Карбонадо K1»			
1	14,9	12,5	0,84
2	28,2	303	10,7
3	54,6	8,0	0,15
4	2,9	0,24	8,3
5	292	2,36	0,008
«Карбонадо K2»			
1	256	21	0,082
2	16	5,6	0,35
3	421	3,9	0,009
4	15	502	33,5
5	651	558	0,86

но текстурован и распределен довольно равномерно по объему поликристалла. Текстура отдельных областей поликристаллов «карбонадо K2» значительно слабее выражена и изменяется от $\langle 110 \rangle$ до $\langle 111 \rangle$. Области неоднородности сопоставимы с размером рентгеновского зонда (~1 мм). Включения никеля распределены неоднородно и менее текстурованы, чем у «балласа». Для различных образцов K2 текстура отдельных частей, даже центральных, меняется от $\langle 110 \rangle$ до $\langle 111 \rangle$. Структура поликристаллов K1 является промежуточной между «балласом» и K2. Распределение никеля неравномерное. Центральная часть имеет текстуру $\langle 110 \rangle$. На периферии поликристалла встречаются области диаметром до 1 мм с текстурой $\langle 110 \rangle$ и $\langle 111 \rangle$ в зависимости от выхода на поверхность поликристалла центрального тела столбчатого кристалла.

Для сравнения приведены данные по изучению структуры поликристаллов карбонадо, синтезированных из пирографита (анизотропного графита) [7]. В качестве катализатора также использовали никель, давление синтеза составляло 8,5 – 9,0 ГПа, температура 1600 – 1700 °С. Результаты фазового анализа и структурных исследований представлены в табл. 3.

«Карбонадо» из пирографита не имеют текстуры в направлении [110]. Они имеют даже слабую текстуру в направлении [111], которое параллельно оси камеры высокого давления и перпендикулярно плоскости

Таблица 3

Данные количественного фазового анализа поликристаллов алмаза, синтезированных из различных углеродных материалов [метод – подгонка синтезированного спектра (метод Ритвельда)] [8]

Тип образца	Фазовый состав, %			Описание текстуры алмаза	
	алмаз	никель	графит	направление	п.п.
АСПК из пирографита* ¹	75	13	11	[111]	0,2
АСПК из МГОСЧ* ²	77,7	8,2	14,1	[110]	2,7

*¹ Алмаз синтетический поликристаллический «карбонадо».

*² Мелкозернистый графит особочистый.

(0001) пирографита. Дендритного роста алмазных кристаллитов, характерного для «обычных» поликристаллов, не наблюдается. С этим же связано отсутствие радиально-лучистого строения поликристаллов. Повидимому, при синтезе поликристаллов, проводимом в неэкстремальных условиях, полного разрушения исходной структуры графита не происходит.

При сравнении процессов кристаллизации алмаза и расплавов [13] можно отметить следующие закономерности: для того, чтобы уменьшить образование столбчатых кристаллов при кристаллизации расплавов, уменьшают перегрев жидкости при разливе, снижают степень переохлаждения методом легирования расплава для облегчения образования центров кристаллизации, снижают направленность теплоотвода, т.е. уменьшают подвижность расплава перед кристаллизацией. При образовании поликристалла алмаза для получения нетекстурованных алмазов необходимо либо повысить скорость образования зародышей повышением давления и температуры синтеза, либо снизить скорость их роста введением примесей или использованием соответствующих углеродсодержащих материалов.

Строение поликристаллов, синтезированных из изотропного графита, можно представить схемой, показанной на рис. 5. Цифрами обозначены столбчатые кристаллы, растущие от области металла-катализатора. Столбчатые кристаллы, центральные тела дендридов, состоят из закономерно ориентированных кристаллитов алмаза, направление $\langle 110 \rangle$ параллельно направлению роста. Пространство между столбчатыми кристаллами зарастает кристаллитами, закономерно к ним ориентированными. При снижении давления синтеза скорость роста поликристалла замедляется и текстура становится более четко выражена. При по-

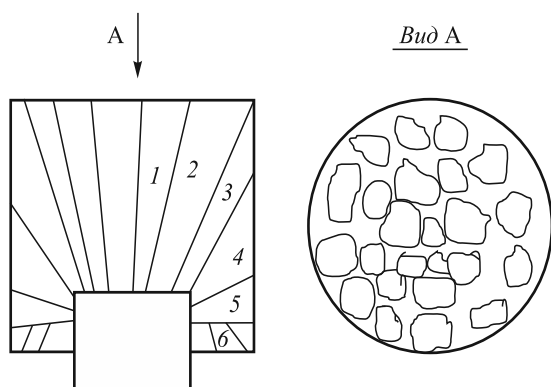


Рис 5. Схема строения синтетических поликристаллических алмазов

вышении давления происходит увеличение скорости роста поликристалла, измельчение кристаллитов, и при очень высоких давлениях (~12 ГПа) направление роста кристаллитов носит статистический характер. Области неравномерности при этом сравнимы с размером рентгеновского зонда.

Выводы. В основу классификации поликристаллов алмаза может быть положена степень текстурированности слагающих их алмазных кристаллитов. При синтезе из изотропного графита при давлении 6,0 – 6,5 ГПа происходит образование «балласа», при давлении 11,0 – 12,0 ГПа – «карбонадо», при давлении 7,5 – 9,0 ГПа – поликристаллов промежуточного типа.

Установлено, что рост столбчатых кристаллов (центральных тел дендритов) при синтезе поликристаллов алмаза происходит в направлении $\langle 110 \rangle$.

Размер областей неоднородности текстуры в поликристаллах, синтезированных при давлениях 6,0 – 12,0 ГПа, составляет до 1 мм. На процесс синте-

за и структуру образующегося поликристалла влияет структура исходного графита. При синтезе поликристалла из анизотропного графита – пирографита, даже при умеренных давлениях 8,5 – 9,0 ГПа, предпочтительной ориентации алмазных кристаллитов не наблюдается.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Верещагин Л.Ф., Калашников Я.А., Фекличев Е.М. и др. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 162. С. 1027 – 1029.
2. Верещагин Л.Ф. Синтетические алмазы и гидрокстрезия: Сб. статей. – М.: Наука, 1982. – 328 с.
3. Матовицкий В.П., Бульенков Н.А., Солодова Ю.П. // Изв. АН СССР. Сер. геологическая. 1985. № 6. С. 71 – 77.
4. Варфоломеева Т.Д., Яковлев Е.Н., Слесарев В.Н., Боровиков Н.В. // Алмазы и сверхтвердые материалы. 1980. Вып. 7. С. 1 – 3.
5. Яковлев Е.Н., Филоненко В.П., Боровиков Н.Ф., Варфоломеева Т.Д. // Ежегодник ИФВД РАН. 1999. Т. 6. С. 42 – 46.
6. Лаптев А.И., Ножкина А.В., Зайцев А.К., Ермолаев А.А. // Изв. вуз. Цветная металлургия. 2012. № 6. С. 48 – 52.
7. Nojkina A.V., Laptev A.I., Ermolaev A.A. // High Pressure Research. 2002. Vol. 22. P. 545 – 549.
8. Елютин А.В., Лаптев А.И., Манухин А.В. и др. // Докл. РАН. 2001. Т. 378. № 6. С. 456 – 461.
9. Елютин А.В., Ермолаев А.А., Лаптев А.И., Манухин А.В. // Доклады РАН. 2002. Т. 384. № 5. С. 1 – 3.
10. Елютин А.В., Ермолаев А.А., Лаптев А.И., Манухин А.В. // Докл. РАН. 2000. Т. 375. № 4. С. 457 – 461.
11. Poliakov V.P., Ermolaev A.A., Laptev A.I., Potemkin A.A. // Diamond and Related Materials. 2001. No 10. P. 2024 – 2029.
12. Елютин А.В., Ермолаев А.А., Лаптев А.И., Манухин А.В. // Докл. РАН. 2002. Т. 386. № 2. С. 1 – 3.
13. Материаловедение. Б.Н. Арзамасов, И.И. Сидорин, Г.Ф. Косолапов и др. – М.: Машиностроение, 1986. – 384 с.

© 2014 г. А.И. Лаптев

Поступила 22 июля 2013 г.