

УДК 541.64:539.893:546.26-162

**О ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И РОСТЕ АЛМАЗА
В ГЕТЕРОГЕННОЙ СРЕДЕ ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ
И ТЕМПЕРАТУРАХ**

Лысенко А. В., Кацай М. Я., Шульженко А. А.

Исследованы структурные и кинетические закономерности кристаллизации трехмерных ковалентных сеток алмаза в металлическом расплаве Ni—Mn—C при давлении 4,2 ГПа и температуре 1500 К. Определены кинетическая область и кинетические константы процесса. Изучена роль металлов как растворителей углерода и среды, активирующей радикальную полимеризацию трехмерных ковалентных сеток. Рассмотрен механизм синтеза алмаза, основанный на протекании в активированных комплексах моно-, би- и trimолекулярных реакций.

Различные аспекты превращения графита в алмаз исследовали многие авторы [1–3]. Однако при обобщении полученных ранее результатов исследователи сталкиваются с существенными затруднениями, обусловленными выбором кристаллохимических методов, применимых к анализу многообразных явлений, связанных с синтезом алмаза.

В настоящей работе впервые использован подход, основанный на методах анализа структуры и кинетики роста гипермолекулярных сетчатых полимеров [4–7].

Синтез алмаза осуществляли в гетерогенной среде, содержащей сплав Ni—Mn—C и графит в термобарической области $P=4,2$ ГПа и $T=1500$ К, расположенной вблизи линии термодинамического равновесия алмаза с металлическим расплавом [8]. Степень превращения углерода в алмаз α определяли после рекуперации образовавшихся алмазов методом взвешивания; при этом учитывали углерод, растворенный в сплаве Ni—Mn—C. Кинетические зависимости α — время t изучали при трех различных схемах расположения компонентов в реакционной смеси, отличающихся весовыми концентрациями углерода p , а также удельной площадью межфазных границ графит — сплав Ni—Mn—C. При этом для каждой из концентраций было проведено от 50 до 200 опытов. Средние значения α и наиболее вероятные отклонения $\Delta\alpha$ представлены на рис. 1. При значительном изменении давления и температуры синтеза в процессе роста алмазов, а также при наличии в исходном углеродном сырье больших концентраций активированного углерода либо посторонних примесей возможны отклонения, выходящие за пределы указанных выше значений $\Delta\alpha$. В перечисленных случаях наблюдается образование максимумов, описанных в работе [9].

Для определения инвариантных параметров процесса кинетические зависимости $\alpha(t)$ первоначально анализировали с помощью уравнения Аврами

$$\alpha_+(t) = \alpha_{\max} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t}{t_0} \right)^n \right] \right\}, \quad (1)$$

описывающего область транспортной ($0 < n < 1$) и реактивной ($n \geq 1$) положительной диффузии, где n — порядок реакции, t_0 — временная константа процесса, α_{\max} — максимальная степень превращения. Несоответствие экспериментальных кривых $\alpha(t)$ соотношению (1) было объяснено тем, что рост алмаза происходит в области отрицательной диффузии. Нетрудно

показать, что соотношение (1) вытекает из более общего выражения (2) для скорости процесса

$$v(t) = v_t t_0^{-n} t^{n-1} \exp\left[-\left(\frac{t}{t_0}\right)^n\right], \quad (2)$$

где $v_t = |n| \alpha_{\max}$ — константа, определяющая скорость процесса при постоянной температуре реакции; $|n| = n_{\pm} = \begin{cases} n_+, & \text{при } n > 0 \\ n_-, & \text{при } n < 0 \end{cases}$. Соотношение (2) охватывает четыре кинетические области, для которых физико-химические процессы лимитируются положительной либо отрицательной транс-

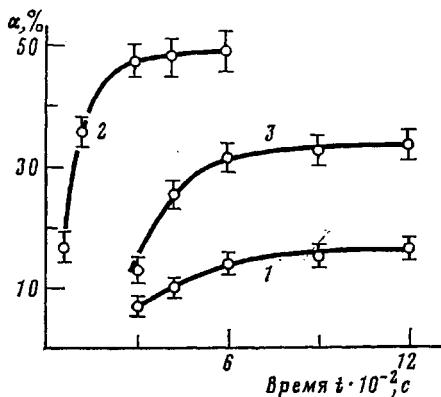


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость степени превращения углерода в алмаз от времени синтеза. Здесь и на рис. 2 $p=15$ (1), 25 (2) и 50 вес.% (3)

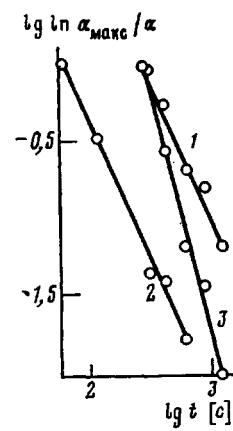


Рис. 2

Рис. 2. Определение кинетических констант реакции по экспериментальным кривым $\alpha(t)$, преобразованным к логарифмическим осям

портной, а также положительной либо отрицательной реактивной диффузии. В области отрицательных диффузионных процессов

$$\alpha_{-}(t) = \alpha_{\max} \exp\left[-\left(\frac{t_0}{t}\right)^{n_{-}}\right]$$

Путем логарифмирования установлено, что полученные кинетические кривые (рис. 1) линеаризуются в области отрицательной реактивной диффузии при $n_{-} \geq 1$ (рис. 2). Кинетические характеристики процесса для различных значений p следующие: константа t_0 ограничена в пределах 1–5 мин, а порядок реакции составляет 1,5–3.

Кристаллизация алмаза протекает через несколько стадий, которые можно описать реакциями



где $G(t)$ — концентрация углерода в графитовой фазе, выделившейся либо растворившейся в металлическом расплаве; $L_i(t)$ — концентрация углерода в различных областях жидкого расплава; $D(t)$ — концентрация углерода в алмазной фазе, растворившейся либо выделившейся из расплава; $k_{\pm i}$ — константы прямых и обратных реакций ($i=1-3$). Реакция (3) описывает изменение концентрации углерода при достижении равновесия в реакционной среде с постоянным содержанием углерода в твердом растворе $Ni-Mn-C$ и атомным соотношением $Ni : Mn = 0,6$. Значения L_i характеризуют градиенты концентрации углерода в расплаве. Нетрудно показать, что

$$\int_0^{t_0} D(t) dt \sim \frac{\alpha_{\max} p}{1-p}$$



Рис. 3. Микроструктура синтезирующей среды оптимального состава, содержащая слой сплава Ni – Mn – C, графита и отдельные кристаллы алмаза. Излом исследован микророндом «Самебах» ($\times 50$)

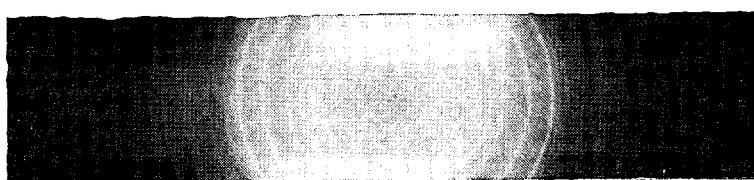


Рис. 4. Электронограмма микровключения, обнаруженного в синтетических алмазах, выращенных в системе Ni – Mn – C при оптимальной схеме расположения компонентов реакционной среды

определяет общее количество (вес. %) углерода, выделившегося из раствора в виде алмаза. В зависимости от схемы расположения компонентов реакционной смеси величина $\frac{c_{\max} p}{c_p(1-p)}$ изменяется от 1,1 до 10, где $c_p \leq 3$ вес. % — максимальная растворимость углерода в сплаве Ni–Mn–C при давлении 4,2 ГПа и температуре 1500 К [10]. Высокие значения параметра $\frac{c_{\max} p}{c_p(1-p)}$ свидетельствуют о значительной интенсивности диф-

фузионных процессов в жидким расплаве. Последнее можно объяснить предельно минимальной длиной диффузионно-транспортного переноса атомов углерода в расплаве, которая реализуется вследствие преимущественной кристаллизации алмазов на межфазной границе графит — металлический сплав (рис. 3).

Реактивный характер исследуемого явления позволяет рассматривать его как полимеризационный процесс роста пространственно-упорядоченных трехмерных ковалентных сеток алмаза, который контролируется параметром концентрации c_p и коэффициентом размножения f свободных радикалов. Изменение параметра f характеризует отдельные стадии полимеризации. Для начальной стадии (самоускорения) $f > 1$, на стадии самоподдерживающегося (автоэпитааксиального) синтеза $f = 1$, для стадии застужания и обрыва сеток $f < 1$. Для всех стадий роста трехмерных ковалентных сеток процесс полимеризации многоканален.

Одним из возможных источников свободных радикалов в растворе являются неустойчивые карбиды. Карбиды могут захватываться в процессе роста и образовывать включения в синтетических алмазах. Химический состав и структуру микровключений определяли методом микрорентгеноспектрального и электронографического анализа (рис. 4). Микрорентгеноспектральным анализом состава включений обнаружено ≈ 37 вес. % Ni и ≈ 60 вес. % Mn. Расшифровка электронограммы позволила определить структурный тип карбida и параметры его кристаллической решетки (таблица). «Находящийся» в алмазе карбид Mn_3C является «вторичным», поскольку в изученной концентрационной и термобарической области синтеза он не образуется [10]. Соединение Mn_3C могло возникнуть вследствие распада пересыщенного твердого раствора или в результате разложения ϵ -карбida переменного состава после снятия высокого давления и

**Расшифровка структуры микроКлючения, обнаруженного
в синтетических алмазах ***

Относительная интенсивность рефлексов	Межплос- костные рас- стояния, нм	Индексы отражающих плоскостей	Относительная интенсивность рефлексов	Межплос- костные рас- стояния, нм	Индексы отражающих плоскостей
0,1	0,255	(020)	<0,05	0,132	(231)
0,2	0,220	(120)	0,6	0,123	(140)
1,0	0,202	(103)	0,6	0,108	(143)
0,4	0,164	(221)	0,05	0,101	(333)
0,3	0,156	(130)	0,05	0,098	(151)

* Орторомбическая решетка Mn_3C ; группа $Pbnm$; $a=0,452$ нм; $b=0,507$ нм; $c=0,674$ нм.

температуры. Анализ диаграммы плавкости системы Ni–Mn–С показал, что при давлении 4,2 ГПа температура синтеза превосходит не только температуру плавления эвтектики, но также и температуру перитектических реакций и выделения из раствора равновесных карбидов. Таким образом, полимеризация протекает в области равновесия алмаза с жидким расплавом, в которой возможно образование лишь неравновесных карбидов.

Более детальный анализ инициирующей стадии роста трехмерной ковалентной сетки позволяет выделить три основных источника свободных радикалов. Первый из них связан с распадом карбидов, второй активируется реакцией $k_{\pm 1}$ (полимеризации и деполимеризации графита в расплаве (соотношение (3)), третий протекает независимо от процессов разложения карбидов и растворения графита. В области слабого карбиообразования для создания значительных концентраций c , наиболее существенное значение имеют второй и третий источники свободных радикалов. Вследствие протекания реакций $k_{\pm 1}$ вблизи межфазной границы графит – металл возникают двукратные радикалы С, необходимые для роста двухмерных сеток графита.

Существенное влияние на кратность образующихся радикалов, а также на их реакционную способность оказывает среда [11]. Многократные радикальные состояния могут возникать из делокализованных π -электронов и находиться в слабоактивированном r_{\pm} либо высокоактивированном σ_{\pm} электронных состояниях¹. Независимый источник свободных радикалов реализуется вследствие замещения электронных состояний



Для нуклеации алмаза в области его термодинамической стабильности существенное значение имеет передача радикалов путем соударения отдельных атомов



где С, С, С – моно-, би-, три- и тетрарадикалы. Наиболее вероятными зародышами трехмерной ковалентной сетки являются гексацикли С₆. Нуклеация алмаза инициируется введением двойного радикала С в гексацикл С₆ по реакции



Нетрудно показать, что максимальным активационным порогом характеризуется реакция (5), а минимальным – реакция (7). Ускорению трехмерной полимеризации способствует «гофрированная конформация», характерная для единичных гексациклов в растворе.

¹ Для делокализованных π -электронов (существующих в металлах, графите и других материалах [6, 12]) следует учесть вероятность термоактивированного расщепления спиновых дублетов ($s=\pm 1/2$), заметно возрастающую при переходе к неупорядоченному атомному состоянию: $\pi \leftrightarrow \pi_{\pm} = \begin{cases} \pi_+, & \text{для } s=1/2 \\ \pi_-, & \text{для } s=-1/2 \end{cases}$.

Скорость роста зародыша и его критический размер зависят от термодинамических параметров синтеза, а также от плотности и кратности поверхностных радикалов. Для различных стадий процесса скорость реакции выражается следующей зависимостью:

$$v(T) = v_t \exp \left[\frac{\Delta S}{k} - \frac{U}{kT} \right] \sim \exp [n_{\pm} \ln \gamma c],$$

где v_t — константа, определяющая скорость процесса при постоянном времени протекания реакции, ΔS — энтропия активации реакции, U — энергия активации процесса, k — константа Больцмана, γ — коэффициент каталитической активности, c — концентрация углерода в области образования активированных комплексов.

Анализ реакционной кинетики, проведенный в настоящей работе, позволяет рассмотреть моно-, би- и тримолекулярные реакции, протекающие в активированных комплексах.

Наиболее быстротекущей является мономолекулярная реакция ($n_{\pm} = -1$), реализующаяся вследствие присоединения атомов вдоль тангенциаль но движущихся ступеней роста. Ее можно представить в следующем виде:



Мономолекулярные реакции влияют на вид кривой $\alpha(t)$, полученной при $p=25$ вес. %. При задержке реакции (8) вступают в действие бимолекулярные процессы. Замедление мономолекулярных реакций связано с весьма ограниченным временем жизни высокоактивных (свободных) радикалов и проявляется в следующих случаях: 1) при пассивировании (или частичном ингибиции) поверхностных радикалов по реакции (4) либо вследствие влияния посторонних примесей (Н, N, O) и образования молекулярных комплексов (на основе «расплавленных карбидов» и т. д.); 2) при понижении общего содержания углерода в металле, а также в области значительных градиентов концентрации углерода в расплаве. Снижение активности поверхностных радикалов способствует более медленному «квазистатическому» росту, при котором кристаллизуются более совершенные алмазы с меньшим числом примесей, следов «эрозии», поверхностных впадин и других дефектов роста (рис. 3).

Бимолекулярный процесс (для которого $n_{\pm}=2$) можно представить в виде реакций (9) и (10). Первая реакция соответствует образованию радикалов путем соударения атомов в активированном комплексе:



где $\Lambda = \begin{cases} C & \text{(при отсутствии каталитического эффекта)} \\ Ni \text{ или } Mn & \text{(при каталитическом участии металла в реакции).} \end{cases}$

Рост кристаллически-упорядоченных трехмерных ковалентных сеток протекает по реакции



При замедлении реакций (9) и (10) существенную роль начинают играть тримолекулярные процессы, для которых $n_{\pm}=3$



Би- и тримолекулярные реакции оказывают существенное влияние на вид кинетических кривых, полученных при $p=15$ и 20 вес. %.

Следует отметить, что температурный интервал синтеза алмаза в системе Ni—Mn—C при 4,2 ГПа составляет ≤ 300 К. Последнее существенно затрудняет количественное определение энергии активации процесса. Экспериментальные оценки² показывают, что активационный порог реак-

² Изменения энергии активации изучены В. Г. Делеви.

ции не превышает энергию связи атомов металлического расплава (~ 370 кДж/моль). Величина U уменьшается по мере удаления баротермических параметров синтеза от кривой равновесия алмаза с расплавом, а также при возрастании временного интервала Δt , выбранного для расчета значений U ($\Delta t = \text{const}$).

Последнее позволяет сделать вывод о существовании корреляционной зависимости между двумя основными параметрами процесса — активационным порогом реакции и коэффициентом размножения радикалов. Высокие значения U , наблюдаемые вблизи линии термодинамического равновесия алмаз — металлический расплав, указывают на ограниченную каталитическую активность металлов, используемых при синтезе алмаза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wentorf R. H. J. Phys. Chem., 1965, v. 69, № 9, p. 3063.
2. Strong H. M., Chrenko R. M. J. Phys. Chem., 1971, v. 75, № 12, p. 4838.
3. Курдюмов А. В., Пильянкевич А. Н. Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. Киев: Наук. думка, 1979, 188 с.
4. Шур А. М. Высокомолекулярные соединения. М.: Высшая школа, 1981. 656 с.
5. Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов. энциклопедия, 1961, т. 1. 631 с.
6. Алексовский В. Б. Химия твердых веществ. М.: Высшая школа, 1978. 256 с.
7. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1974, т. 1, 2. 1128 с.
8. Прихна А. И., Жиганецкий В. И., Кацай М. Я., Шишкун В. И. В кн.: Синтетические алмазы. Киев: Наук. думка, 1975, № 1, с. 6.
9. Безруков Г. Н. В кн. Алмазы и сверхтвердые материалы. Киев: Наук. думка, 1982, № 5, с. 3.
10. Федоров И. И., Сонин В. М., Чепуров А. И., Санников Е. Е. В кн.: Экспериментальные исследования в связи с проблемой верхней мантии. Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1982, с. 90.
11. Спирин Ю. Л. Реакции полимеризации. Киев: Наук. думка, 1977. 132 с.
12. Кузьменко П. П. Химическая связь и кристаллическая структура металлов. Докл. АН УССР. Сер. А, 1973, № 8, с. 754.

Институт сверхтвердых
материалов АН УССР

Поступила в редакцию
4.VI.1983

ON THREE-DIMENSIONAL POLYMERIZATION AND GROWTH OF DIAMOND IN HETEROGENEOUS MEDIUM AT HIGH PRESSURES AND TEMPERATURES

Lysenko A. V., Katsai M. Ya., Shul'zhenko A. A.

Summary

The structural and kinetic regularities of crystallization of three-dimensional covalent networks of diamond in metallic Ni — Mn — C melt at 4.2 GPa pressure at 1500 K temperature have been studied. The kinetic region and kinetic constants of the process were determined. The role of metals as solvents for carbon and as a medium activating radical polymerization of three-dimensional covalent networks was studied. The mechanism of synthesis of diamond including mono-, bi- and trimolecular reactions in activated complexes is discussed.