

Э

**КСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ
АЛМАЗА
В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СИСТЕМАХ**



НОВОСИБИРСК 1983

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
СИБИРСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
ИНСТИТУТ ГЕОЛОГИИ И ГЕОФИЗИКИ

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ
ИССЛЕДОВАНИЯ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА
В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СИСТЕМАХ

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

НОВОСИБИРСК 1983

Экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в металлических системах. Сб. науч. тр./АН СССР, геологии и геофизики. Редкол.: чл.-кор. Н.В.Соболев (отв. ред.) и др. - Новосибирск, 1983. - 87 с.

Представлены оригинальные работы по изучению процесса синтеза алмаза в металл-углеродных системах при высоких P-T параметрах. Рассмотрен массоперенос углерода при синтезе алмаза и влияние его скорости на морфологические особенности образующихся кристаллов. Изложены результаты исследования искусственных алмазов методами фотогониометрии, рентгено- и термоллюминесценции. Описаны методы измерения температуры и давления в экспериментах на многопуансонных аппаратах высокого давления. Обсуждается проблема симметрии алмаза.

Книга рассчитана на широкий круг специалистов в области синтеза алмаза и исследования его свойств .

Р е д к о л л е г и я :

чл.-кор. АН СССР Н.В.Соболев (отв. редактор),
канд. геол.-мин. наук И.И.Федоров (отв. секретарь)
канд. геол.-мин. наук А.И.Чепуров

Р е ц е н з е н т ы :

канд. физ.-мат. наук Е.В.Соболев
(Институт неорганической химии СО АН СССР)
канд. геол.-мин. наук Н.П.Похиленко
(Институт геологии и геофизики СО АН СССР)

НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА

Алмаз имеет совершенно уникальные особенности (механические, оптические, электро- и теплофизические), без него немислим современный научно-технический прогресс и поэтому вопросам генезиса алмаза посвящена обширная литература. Развитие техники высокого давления в последние десятилетия позволило получить алмаз в лабораторных условиях и подойти к расшифровке многих вопросов его происхождения в природе. На аппарате "белт" в системе металл-углерод были выращены кристаллы алмаза ювелирного качества весом до I карата [39,40], которые имели наряду с гранями {111} и {100} грани {113} и {110}. Для роста таких монокристаллов необходимо поддерживать в рабочей камере в течение многих часов давление около 60 кбар и температуру около 1400 °C. Окрашенные кристаллы алмаза росли при введении в исходную смесь В,А² и других примесей. Искусственные алмазы по механическим и электрическим свойствам оказались близки природным. Позднее, японские исследователи на аналогичной аппаратуре изучили особенности процесса роста в металлических расплавах кристаллов алмаза размером до 3 мм [31]. Крупнейшие успехи в синтезе и изучении процессов кристаллизации алмаза достигнуты в СССР (ИСМ, ИФВД, ВНИИАлмаз, ВНИИСИМС и др.).

Техника, методы получения и исследования кристаллов
алмаза

Для экспериментального исследования процесса кристаллизации алмаза используют несколько типов аппаратов высокого давления: "наковальня с лункой" и "белт". Значительно меньше работ по синтезу алмаза выполнено на многоуансонных аппаратах высокого давления, хотя по ряду характеристик они превосходят тип "наковальня с лункой". На многоуансонных аппаратах нами проведено исследование кристаллизации алмаза в металлических системах.

Далее будут рассмотрены особенности экспериментального моделирования природного алмазообразования и намечены перспективы дальнейших исследований с использованием многопуансонной техники высокого давления.

Некоторые особенности экспериментального исследования на многопуансонных аппаратах

Детальные исследования процесса кристаллизации алмаза в аппаратах высокого давления требуют высокой точности создания Р-Т параметров и стабилизации их в течение длительного времени.

Многопуансонные аппараты высокого давления [33] обеспечивают ввод нескольких термопар и за счет многоосевого сжатия ячейки позволяют снизить градиент давления в ней, уменьшить деформацию нагревательного элемента и термопар, что во многом облегчает проведение экспериментов и дает возможность осуществлять контроль температуры. Кроме того, за счет изометричной формы и значительных размеров рабочего тела многопуансонного аппарата снижается температурный градиент в образце. Эксперименты проводили на многопуансонных аппаратах типа "разрезная сфера" [15], с внутренним водяным охлаждением. Программное управление температурой трубчатого нагревателя рабочей ячейки многопуансонного аппарата [27] позволило проводить длительные эксперименты и задавать необходимые режимы нагрева и охлаждения образцов. Подробнее о методе термического анализа под давлением в ячейке многопуансонного аппарата типа "разрезная сфера" изложено в статье В.М.Сониной, А.Г.Сокола, а о распределении температуры в нагревательной ячейке - в статье Ю.М.Борздова, А.Д.Полкова (обе в данном сборнике).

Известно, что давление, определяемое в рабочей ячейке многопуансонного аппарата в холодном состоянии, при нагревании претерпевает существенные изменения из-за фазовых превращений материала ячейки, деформации прокладок и других причин [25]. Для оценки изменения давления в ходе нагревания обычно используют опорные калибровочные кривые, например, переходы кварц-коэсит, графит-алмаз и линии плавления ряда металлов или соединений, но точные методы контроля давления непосредственно в процессе синтеза алмаза в металлических системах ($P > 50$ кбар, $t > 1200$ °C)

пока отсутствуют и это обстоятельство следует учитывать при анализе экспериментальных данных.

Необходимо отметить и технологические аспекты моделирования процесса кристаллизации минералов высокого давления: малый полезный объем, особенности формы и размеров ампулы и нагревательного элемента, относительно большие термические, барические градиенты и, как отмечалось, сложности контроля и стабилизации основных параметров. Эти особенности процесса кристаллизации под давлением сказываются, например, на размере синтезируемых кристаллов. Как правило, исследователи имеют дело с кристаллами 1-2 мм, а чаще их размер составляет доли миллиметра. Тем не менее такие размеры кристаллов не являются препятствием для привлечения традиционных методов изучения, а с использованием специфических методик применим и целый комплекс точных физических методов (опыт ведущих научных организаций в СССР и за рубежом). Следует обратить внимание на следующее обстоятельство. Размер синтезируемых кристаллов алмаза не снижает минералогическую ценность получаемой информации. По ряду характерных особенностей микрокристаллы несут не меньше полезной информации, чем крупные кристаллы, а по особенностям морфологии мелкие кристаллы значительно разнообразнее крупных, что обуславливает в последнее время пристальное внимание к исследованию мелких природных алмазов [1,10]

При интерпретации экспериментальных результатов нужно учитывать существенные различия условий образования синтетических и природных алмазов. Как подчеркивалось выше, это - несоответствие составов модельных и природных систем, длительности кристаллизации в эксперименте и в природном процессе, а также такие особенности процесса кристаллизации, как скорость роста, величина пересыщения расплава углеродом, объемы кристаллизующихся масс и многое другое.

Методы исследования кристаллов синтетического алмаза

Остановимся на некоторых методах и методиках, использованных в практике наших работ по изучению процесса кристаллизации в металлических системах.

О п т и ч е с к а я м и к р о с к о п и я. С помощью микроскопов МЕС-9, МБИ-15 и МИН-8, были выполнены в проходящем и

отраженном свете исследования дефектов, морфологии микрокристаллов, микро рельефа граней, а на двукружном гониометре ZRG-3 определены индексы граней кристаллов алмаза, синтезированных на многоуансовых аппаратах. Для исследования округлых граней кристаллов синтетического алмаза, а именно, частично растворенных при высоких P-T параметрах, был использован фотогониометр (устройство и методика работы описаны в статье А.Ф.Хохрякова в данном сборнике).

Электронная микроскопия. Электронный сканирующий микроскоп JSM-35 обладает высокой разрешающей способностью и глубиной резкости, что весьма важно при исследовании микрокристаллов размером в доли миллиметра. С помощью просвечивающей электронной микроскопии (Tesla и JEM-1000) начато изучение ограненных микровключений в кристаллах алмаза (Н.Г. Стенина), синтезированных при низких пересыщениях расплава углеродом.

Рентгенография. Рентгенографическое определение фазового состава примесей в микрокристаллах синтетического алмаза проводилось на аппарате УРС-55 в камере фирмы Гондольфи, позволяющей вращать образец одновременно в двух плоскостях и тем самым получать дебаеграмму от единичного кристалла.

Рентгено- и термолуминесценция. Данные методы в комплексе с другими являются достаточно перспективными для сравнительного анализа алмазов, кристаллизующихся в различных условиях. В статье А.П.Елисеева, В.Г.Винса (см. данный сборник) описана установка для исследования спектров рентгенолюминесценции микрокристаллов алмаза.

Специфические методы. При исследовании продуктов кристаллизации были применены методы металлографии (см. статью Н.С.Козловой). Химический состав металлических фаз, образующихся при высоких P-T параметрах, определялся на рентгеновском микроанализаторе JXA-5A.

Проводилась последовательная химическая обработка продуктов кристаллизации с промежуточным исследованием взаимоотношений составов и пространственного положения фаз высокого давления.

Экспериментальное исследование кристаллизации алмаза
и некоторые аспекты его генезиса

Алмазы традиционно занимают особое место в геологических исследованиях, поскольку характеризуются исключительным разнообразием кристалломорфологии и уникальными физическими свойствами, причины которых вызывают оживленные дискуссии. Эксперименты на аппаратах высокого давления в широком диапазоне Р-Т параметров открывают новые возможности для исследования особенностей кристаллизации и решения ряда вопросов минералогии и кристаллографии алмаза. Наряду с проведением процесса кристаллизации алмаза при статическом состоянии Р-Т параметров, несомненный интерес вызывает моделирование процессов кристаллизации в динамических условиях проведения опытов, т.е. при изменении давления либо температуры в ходе кристаллизации. Так, в условиях падения давления в ячейке многопуансонного аппарата установлены некоторые особенности морфологии, микроморфологии и дефектности кристаллов, сходные с таковыми для природных алмазов [25].

Метод синтеза алмаза при высоких Р-Т параметрах

В настоящее время основным методом получения алмазов является их синтез из углеродных материалов при высоких давлениях в расплавах металлов-катализаторов, к которым относят d-элементы (Ni, Fe, Mn, Cr и др.). Механизм действия металлов-катализаторов заключается, по-видимому, в проникновении металла в межслоевое пространство графита и гофрировке гексагональных углеродных колец, что значительно снижает энергию активации перехода в алмаз. Не совсем ясными, правда, представляются следующие аспекты превращения графита в алмаз:

1) процесс зародышеобразования, состав и структура промежуточных соединений;

2) минимальная величина Р-Т параметров, при которых возможен каталитический синтез алмаза и зависимость их от природы металла-катализатора.

Поскольку получение алмаза при каталитическом синтезе из графита существенно отличается от природного процесса (высокая степень пересыщения расплава углеродом, различный состав мине-

радообразующих сред), следует искать более подходящую модель процессов генезиса алмаза. При этом параметры синтеза алмаза в системе металл-углерод нельзя переносить на природное алмазообразование. Хотя минимальные параметры каталитического синтеза существенно зависят от природы катализатора, нет достоверных сведений о синтезе алмаза в системе металл-углерод при давлении ниже 50 кбар.

Ранее считалось, что область каталитического синтеза алмаза из графита ограничена по температуре плавлением металла-катализатора. На примере изучения ряда систем металл-углерод нами показано [22], что нижняя температурная граница синтеза может располагаться значительно выше линии плавления металла и отвечает, возможно, Р-Т условиям, ниже которых изученные металлы не проявляют каталитической активности. Положение температурной границы определяется, по-видимому, условиями образования "сэндвичевых" комплексов или плавлением промежуточных фаз. Добавление в систему металл-углерод металлов, снижающих эвтектическую температуру (например, Cu, Pb), не уменьшает температуру, необходимую для синтеза алмаза.

Иная картина может наблюдаться в процессе перекристаллизации алмазного порошка в металлических расплавах. Не исключено, что в этом случае нет ограничивающего температурного барьера кристаллизации алмаза, хотя массоперенос углерода при более низких Р-Т параметрах будет ниже.

Рассмотрим несколько подробнее процесс кристаллизации алмаза в системах металл-углерод в тальковой рабочей ячейке многопуансонного аппарата при послойном заполнении полезного объема [24]. На основе анализа продукта опытов в экспериментах различной продолжительности процесс кристаллизации алмаза во времени можно условно разбить на несколько следующих один за другим этапов.

I этап. Синтез алмаза из графита (рис.). Скорость роста кристаллов алмаза определяется диффузией углерода через металлический расплав [39]. При синтезе из графита диффузия углерода происходит через пленку расплава толщиной менее 0,1 мм. Процесс роста единичного кристалла близок изотермическому. Движущей силой его является разница в растворимости графита и алмаза, которая увеличивается по мере удаления от линии равновесия графит-

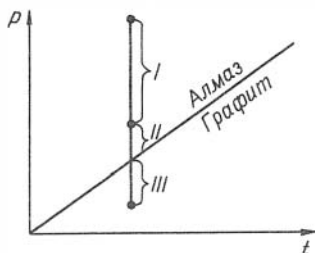
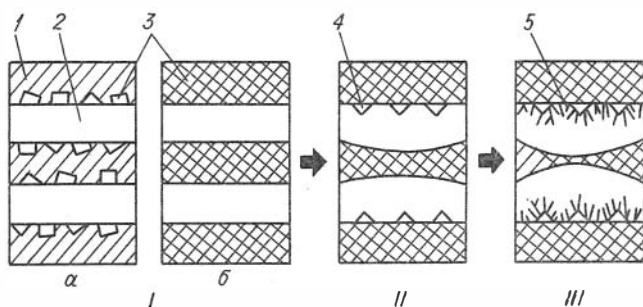


Рис. Схема процесса кристаллизации алмаза в системе металл-углерод в тальковой ячейке многоэтапного аппарата

I - графит, 2 - металлы, 3 - синтезированный алмаз, 4 - перекристаллизованный алмаз, 5 - перекристаллизованный графит.

I - синтез алмаза (I-генерация: а - начало, б - окончание); II - перекристаллизация алмаза (II генерация); III - кристаллизация графита

алмаз. Скорость синтеза довольно высока. Так, линейная скорость роста кристаллов алмаза в системе Ni-Mn-C достигает 0,06мм/сек [3]. Построенные линии равного массопереноса процесса синтеза показывают, что скорость процесса сильно зависит как от температуры, так и от давления (детально этот аспект рассмотрен в статье Федорова с соавторами в данном сборнике). Поэтому для получения качественных кристаллов алмаза необходимо довольно точно

поддерживать одновременно оба этих параметра, что технически затруднено. Переход графита в алмаз сопровождается уменьшением объема и, как следствие, падением давления в ячейке. Этап завершается полным переходом графита в алмаз (исключая опыты, где давление быстро падало и кристаллизующаяся система выходила из поля стабильности алмаза). В этот же период углерод растворяется в расплавленных металлических слоях; происходит стабилизация P-T параметров.

II этап. Насыщение металлического расплава углеродом и перенос углерода через слой расплавленного металла из горячей центральной зоны в холодную (рис.) к торцам ячейки (процесс перекристаллизации). Начало данного этапа зависит от ряда причин: толщины металлических шайб, температурного градиента и P-T параметров. Поскольку массоперенос при перекристаллизации в алмаз определяется разницей величин растворимости алмаза в градиентном поле температур (в отличие от перехода графита в алмаз при синтезе), то скорость роста кристаллов алмаза при перекристаллизации по сравнению с синтезом ниже. Известна эмпирическая формула скорости роста кристаллов алмаза при перекристаллизации [40]: $2 S r b = I$, где S - средний диаметр в мм, r - скорость роста в мм/час, b - параметр, равный $2,5 \text{ час/см}^2$. Например, кристалл алмаза размером I мм при этом рос со скоростью $0,2 \text{ мм/час}$. Следствием снижения величины массопереноса углерода в процессе перекристаллизации является повышение качества кристаллов и их большее сходство с природными алмазами, кристаллизовавшимися, вероятно, при низких пересыщениях расплава углеродом. Поэтому кристаллизация алмаза на данном этапе является хорошей моделью природного процесса, что подтверждается получением новых типов кристаллов синтетического алмаза, являющихся аналогами природных.

III этап возникает, если не была достигнута стабилизация давления (оно падало) или по другим причинам (подъем температуры), т.е. система была выведена из поля стабильности алмаза в поле устойчивости графита [25]. Продолжается перенос углерода из центральных зон в периферические, более холодные, и растут кристаллы графита (рис.). Алмазы, полученные на предыдущих этапах, растворяются и графитизируются.

Особенности морфологии природных и синтетических алмазов

Для выяснения генезиса алмаза важное значение имеет сопоставление результатов изучения природных и синтетических кристаллов. Еще в ранних работах по синтезу алмаза [28] было установлено, что синтетические алмазы по особенностям морфологии существенным образом отличаются от природных. Дело заключается в том, что описанные в литературе синтетические алмазы в большинстве своем получены при синтезе из графита, когда трудно избежать значительных пересыщений расплава углеродом. Нами путем синтеза и перекристаллизации, в условиях широкого диапазона величин массопереноса углерода в металлических расплавах Ni и Ni-Mn, получены кристаллы с разнообразной морфологией, в том числе обычные для кимберлитовых трубок кристаллы ромбододекаэдрического габитуса [24], округлые и впервые антискелетные [26]. Таким образом были смоделированы условия кристаллизации алмазов, весьма сходные с природными. Не останавливаясь на детальном сравнительном морфологическом анализе природных и синтетических алмазов, следует обратить внимание лишь на следующие аспекты.

Экспериментальное получение на многокомпонентных аппаратах кристаллов, внешне подобных двойникам прорастания двух тетраэдров по закону Мооса-Розе в результате ярко выраженного антискелетного роста, является важным доказательством голоэдрической симметрии алмаза (см. статью Ю.Н.Пальянова в данном сборнике).

Необходимо провести оптическими методами исследование тонкой скульптуры граней кристаллов синтетического алмаза новых видов, без чего затруднено сравнение их с природными. В первую очередь это касается изучения пирамид выклинивания граней {III} и граней "торможения" {IIO} и {IOO} антискелетных кристаллов синтетического алмаза.

Исследование типоморфизма и связи типоморфных признаков с условиями образования, а также моделирование процесса образования разнообразных кристалломорфологических форм алмаза, представляется важной экспериментальной задачей. Так, кристаллы ромбододекаэдрического габитуса рассматривают и как результат растворения, и как результат роста [II].

Экспериментальное получение кристаллов синтетического ал-

маза, для которых габитусные грани {110} являются формами роста, доказывает, что образование кристаллов данного типа в природных условиях возможно не только в результате растворения, но и в результате роста. Кристаллизацию синтетического алмаза ромбодекаэдрического габитуса связывают с присутствием воды в расплаве [32]. Такой вывод не очевиден, т.к. в металлический расплав вводилась не чистая вода, а водосодержащий силикат (пирофиллит), что при высоких P-T параметрах не исключало возможность плавления этого минерала.

Обнаружение антискелетных кристаллов алмаза в ксенолитах эклогитов совместно с графитом [2,12] и рост таких кристаллов в лабораторных условиях вблизи линии равновесия графит-алмаз указывают на возможное сходство механизма их образования. Результаты микроморфологических исследований синтезированных антискелетных кристаллов свидетельствуют о том, что слои роста имеют тригональную форму. В природе часто встречаются кристаллы алмаза со слоями как тригональной, так и дитригональной формы. Поэтому стоит вопрос об экспериментальном моделировании условий возникновения таких форм.

Нельзя не учитывать того обстоятельства, что в эксперименте реализуются, как отмечалось ранее, условия, которые не являются обычными в природном процессе алмазообразования. Например, в условиях значительных пересыщений расплава углеродом при синтезе алмаза образуются простые и более сложные двойники роста. Наряду с хорошо известными циклическими двойниками нами синтезированы двойники алмаза, состоящие из индивидов кубического и кубооктаэдрического габитуса, а также спиральные циклические двойники и сложные циклические двойники с несколькими осями [13]. В области P-T параметров синтеза алмаза кубического габитуса был экспериментально установлен механизм постепенного перехода двойников срастания в двойники прорастания [14]. Возможно, что такой механизм образования двойников алмаза осуществляется в природных условиях, поскольку двойники прорастания кристаллов алмаза кубического габитуса известны, а двойники срастания кристаллов того же габитуса крайне редки.

По пространственному расположению в кристаллах алмаза, полученных методом синтеза, обычно присутствуют весьма своеобразные "нитевидные" включения. Они представляют собой скопления, отвечающие по составу металлу-катализатору. Параметр их элементарной ячейки превышает параметр решетки алмаза примерно на 2%. В объеме кристаллов синтетического алмаза "нитевидные" включения трассируют направления роста вершин и ребер. С помощью рентгенографии было показано, что алмазы, синтезированные в системе Ni-C, содержат включения с гранецентрированной кубической решеткой, имеющей параметр $a_0 = 3,539 \text{ \AA}$, причем параметры решетки чистого Ni и алмаза равны соответственно $3,524 \text{ \AA}$ и $3,567 \text{ \AA}$ [36]. Отражения этой фазы были близки отражениям алмазной матрицы. Предполагалось, что эта фаза является твердым раствором углерода в никеле, Ni_xC с $x > 4$ и располагается закономерно в матрице. Последнее было столь поразительным, что Лонсдейл с соавторами сделали вывод об эпитаксиальном росте алмаза на никеле. Позднее методами рентгеновской топографии внутренней структуры sdвойникованных кристаллов синтетического алмаза было установлено, что крупные включения металла-катализатора не являлись источниками дислокаций [30]. На этом основании был сделан вывод о нахождении металлической фазы при синтезе в расплавленном состоянии и высказано мнение об эпитаксиальном нарастании никеля на алмаз. Полагают [23], что зародыши включений, осаждаясь на растущие грани алмаза, продолжали свой рост совместно с ним, располагаясь закономерно в алмазе. Последнее понятно, если учесть, что межатомное расстояние в плотноупакованном ряду атомов металла-катализатора и в кристаллической структуре алмаза в направлении $[001]$ отличается незначительно (например, для Ni разница близка к 1%), и в алмазе присутствуют направления, удобные для вхождения атомов металла в плоскости кубических граней [30].

В природных алмазах "нитевидные" образования металлов не обнаружены, что используют в качестве доказательства искусственности среды роста синтетического алмаза в сравнении с природной. Известно, что в подавляющем большинстве природных кристаллов алмаза встречается микровключения различных минералов [17].

Часть из них расположена в центре роста кристаллов и имеет размеры 0,02–0,1 мм и менее. На основании того, что включения часто порождают пучки дислокаций, выходящих на грани {111}, их относят к центральным включениям [6], служившим затравками. Центр роста кристаллов алмаза в каждом конкретном случае определяют по картинам распределения центров люминесценции и аномального дву- преломления [5]. Вместе с тем, эксперименты по наращиванию алмаза на инородные (не алмазные) затравки не были успешными [40], поэтому экспериментальное исследование условий роста алмаза в поле его стабильности на гетерогенных подложках представляет большой научный и практический интерес.

В синтетических кристаллах алмаза, полученных нами на многоуансонном аппарате методом перекристаллизации (II этап), "нитевидные" включения отсутствуют, но обнаружен интересный тип ограниченных включений, подобных описанным в природных алмазах [19]. Это достаточно крупные (сотни долей мм) включения, имеющие октаэдрическую, кубооктаэдрическую форму и закономерно ориентированы в кристалле-хозяине. Дальнейшее экспериментальное исследование механизма захвата таких включений в алмазах важно для выявления связи ориентировки включений с ориентировкой структуры алмаза-хозяина, исследования индукционных поверхностей совместного роста и обоснования выделения сингенетических и эпигенетических включений.

Исследование внутренней морфологии кристаллов синтетического алмаза позволило установить неоднородность строения внутренней части по химическим и физическим свойствам. При изучении срезов кристаллов синтетического алмаза абразивная стойкость и окраска существенно изменялись в пирамидах роста куба, октаэдра и ромбододекаэдра, причем участки роста кубических граней обнаруживали более низкую абразивную стойкость [34]. Интересно, что природные алмазы обычно более однородны по их абразивным свойствам, чем синтетические.

Методом катодоллюминесцентной топографии кристаллов, синтезированных в различных ростовых системах показано, что линейная скорость роста граней при кристаллизации не остается постоянной, кроме того, разные грани адсорбируют примеси с разной интенсивностью [7, 41]. Исследования неоднородностей по механическим, оптическим и прочим свойствам позволяют восстанавливать историю

роста конкретной грани алмаза. В этой связи представляет интерес исследования связи внешней морфологии с внутренней для установления, например, происхождения антискелетных кристаллов алмаза, а также для выявления роли включений в зарождении слоев.

Некоторые вопросы генезиса алмаза

По вопросу происхождения природных алмазов, за длительный период, прошедший после открытия коренных месторождений алмазов в Южной Африке, высказано, в общей сложности много предположений и гипотез, многие из которых являются взаимоисключающими. В то же время, наиболее информативные результаты получены только в течение последних двух десятилетий на основании исследований минералов, достоверно кристаллизовавшихся в равновесии с природными алмазами. Эти результаты позволяют обоснованно полагать, что природные алмазы кристаллизуются в области своей термодинамической устойчивости, в верхней мантии Земли. В основе доказательства глубинного происхождения алмазов лежат результаты изучения бесспорных случаев равновесных соотношений алмазов и сосуществующих с ними минералов: 1) минералов, включающих алмаз, в ксенолитах алмазоносных перидотитов и эклогитов; 2) минералов, включенных в алмазы, захваченных ими в процессе роста. Если роль алмаза как акцессорного и даже порообразующего минерала в ксенолитах эклогитов и перидотитов не вызывает сомнения, то для решения вопроса о сингенетичности алмаза и включений необходимы дополнительные признаки. Такими главными признаками являются: 1) соответствие включенных минералов фазам, известным в алмазоносных ксенолитах; 2) особенности морфологии включений, в большинстве случаев представленных негативными кристаллами алмаза; 3) наличие полиминеральных включений внутри алмазов, в основном двухфазных, в отдельных случаях трех- и даже четырехфазных.

Результаты изучения минералов, равновесных с алмазами, убедительно показали, что все природные алмазы образовались в силикатной среде, относящейся к двум геохимическим типам составов: ультраосновному и эклогитовому [17,18]. В ультраосновном типе резко преобладают гарцбургиты и дуниты при подчиненной роли лерцолитов. Среди эклогитов установлено исключительное разнообразие составов: от пересыщенных глиноземом дистеновых эклогитов и

гроссидитов до коэситовых эклогитов, содержащих свободный кремнезем в виде коэсита. Парагенезисы переходного характера между ультраосновным и эклогитовым типами весьма редки и представлены вебстеритами и пироксенитами.

Связь алмазонасных ксенолитов и включений в алмазах подтверждается также находками алмазов, содержащих кристаллические включения, непосредственно в соответствующих ксенолитах — с включением оливина в ксенолите дунита и с включениями граната и омфацита в алмазонасном эклогите.

Таким образом, накопленный, в основном за последние двадцать лет, обширный фактический материал по парагенезисам природных алмазов убедительно свидетельствует о разнообразии химического состава силикатного субстрата, в котором кристаллизовались алмазы. Этот субстрат в то же время существенно отличается по составу от среднего кимберлита, что подтверждает, наряду с особо древним возрастом (до 2,5 млрд. лет) некоторых датированных алмазов с включениями [35], независимый характер образования значительной части алмазов в мантии, задолго до формирования кимберлитовых трубок.

Высокие давления природного алмазообразования подтверждаются независимыми минералогическими критериями. Главный из них — это особая преобладающая роль гранатов с повышенной примесью кноррингита, в парагенезисе с алмазами и в концентратах алмазонасных кимберлитовых трубок и их устойчивая связь с алмазонасностью кимберлитов [17]. Гранаты такого состава, в отличие от обычных пиропов, получены экспериментально только при давлениях превышающих 50 кбар [29, 8]. Свидетельством особо высоких давлений также является примесь Na_2O в гранатах и K_2O в омфацитах [17], а также установление целого ряда находок включений коэсита [20].

Одним из обязательных условий для образования алмаза является, наряду с высоким давлением, низкая фугитивность кислорода. Минералогическим доказательством этого является низкая роль трехвалентного железа в хромитах и ильменитах, сосуществующих с алмазами, а также присутствие самородного железа в виде включений.

Представляют интерес данные о содержании разнообразных газов, в том числе инертных, и углеводородов в алмазах [37]. В

то же время техника валового извлечения и изучения газов не позволяет с уверенностью судить об их сингенетичности с алмазами.

С помощью геотермометров, наиболее обоснованными среди которых представляются дупироксеновый – для ультраосновного и гранат-пироксеновый – для эклогитового типа парагенезисов, выполнена оценка температур равновесия как для включений, так и для ксенолитов. Для обоих типов парагенезисов интервалы установленных температур перекрываются 1000–1500 °С. Для эклогитового типа парагенезисов отдельно взятой трубки „Мир“ показано, что температура равновесия включений в среднем выше температуры равновесия ксенолитов примерно на 100 °С [21].

Для ультраосновного типа также доказан более высокотемпературный характер включенного в алмаз оливина по сравнению с оливином, вмещающим алмаз [18].

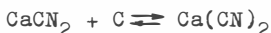
Детальные исследования распространенности и состава кристаллических включений позволили получить устойчивые результаты их относительной роли в алмазах и выявить некоторые очевидные аномалии. Если главные минералы-включения, такие как оливин, пироксены, гранаты распространены в алмазах в количествах, соответствующих их роли в ксенолитах алмазосодержащих глубинных пород, то некоторые включенные минералы, являющиеся акцессорными в ксенолитах, аномально широко распространены в алмазах. В частности, хромит в алмазах многих месторождений составляет от 30 до 50% всех включений [9] при почти полном отсутствии других. Аналогичный характер имеет и распространенность сульфидов в алмазах многих месторождений. В первом случае несомненно влияние температуры. Более высокотемпературные алмазы обогащаются преимущественно включениями хромита, который, будучи не захвачен алмазами, в дальнейшем реагирует с расплавом. Во втором случае очевиден просто избирательный характер захвата сульфидов алмазами. Такой избирательный характер захвата, вероятнее всего, связан с жидким состоянием сульфидов в практически раскристаллизованном силикатном субстрате, в температурном интервале преимущественной кристаллизации алмаза порядка 1200 °С [18]. Другое объяснение такой особенности, а именно, низкая фугитивность кислорода [38] представляется недостаточно обоснованным, так как в ксенолитах алмазоносных эклогитов характер акцессорной сульфидной вкрапленности практически не отличается от вкрапленности

сульфидов в ксенолитах пород, иных чем алмаз-пироповая фация глубинности.

Не менее интересным представляется вопрос об источнике углерода в процессе природного алмазообразования.

Наиболее распространено мнение, что источником алмазов является ювенильная углекислота [16], которой отводится важная роль в процессе частичного плавления и фракционирования элементов.

В последнее время [4] высказано предположение о возможности кристаллизации алмаза через гипотетические "промежуточные соединения" типа $Me_m C_n X_p$ (Me - металл, C - углерод, X - элемент из группы O, S, N, P и т.д.). Учитывая, что Ca - обычный элемент минералов кимберлитов и азот является наиболее характерной примесью в природных алмазах, авторы предлагают воспользоваться реакцией вида:



Высокая растворяющая способность цианамидами углерода, например, по реакции: $CaCN_2 + CO_2, CH_4 \rightarrow Ca(CN)_2 + CO, H_2$ сочетается с низкой температурой плавления солевого минерализатора. По предварительной оценке этих же авторов эвтектическая температура плавления системы $CaCN_2 - SiO_2$ составила величину порядка 570 °C. Высказанное предположение [4] снимает ряд вопросов, но следует учитывать то обстоятельство, что промежуточные соединения указанного вида в природе не обнаружены. Вхождение азота в структуру алмаза еще не означает высокого содержания N_2 в минералообразующей среде. В явном противоречии здесь находятся данные по температурам равновесия пироксеновых и гранат-пироксеновых пар включений в алмазах, колеблющихся в интервале 1100-1500 °C.

В заключение отметим, что экспериментальное получение на многофазных аппаратах в системах металл-углерод редких и новых разновидностей синтетического алмаза, обычных для природного кристаллогенезиса указывает на принципиальную возможность моделирования ряда особенностей процесса природного алмазообразования в таких системах. В то же время стоит задача экспериментального изучения кристаллизации алмаза в неметаллических системах, в том числе силикатных, карбонатных и других в условиях, отвечающих природным процессам формирования алмаза.

Литература

1. Аргунов К.П., Гафитуллина Д.С., Кирикилица С.И. и др. Элементы-примеси мелких природных алмазов. - Докл.АН СССР, 1983, т. 270, № 3, с. 693-695.
2. Афанасьев В.П., Харьков А.Д. Особенности алмазов из глубинных ксенолитов и некоторые генетические следствия. - В кн.:Самородное минералообразование в магматическом процессе. (Тез.докл.), Якутск, 1981, с. 153-156.
3. Безруков Г.Н., Бутузov В.П., Самойлович М.И. Синтетический алмаз. М.: Недра, 1976. 119с.
4. Бокй Г.Б., Никитин А.В., Пепин С.В. Химический транспорт углерода азотсодержащими "промежуточными соединениями" как особенность механизма синтеза природных алмазов. - Докл.АН СССР, 1982, т. 266, № 3, с. 711-714.
5. Буланова Г.П., Трубин В.И. Центральные включения в природных алмазах. В кн.:Новые данные по геологии Якутии. Якутск, 1975, с. 109-114.
6. Варшавский А.В. Аномальное дупреломление и внутренняя морфология алмаза. М.: Наука, 1968. 91с.
7. Вишневский А.С. О некоторых закономерностях роста и анизотропии свойств монокристаллов синтетического алмаза. -Синтетические алмазы, 1976, № 3, с. 5-9.
8. Дорошев А.М., Туркин А.И. Устойчивость хромсодержащих фаз и ассоциаций системы $MgO-Al_2O_3-Cr_2O_3-SiO_2$ при высоких температурах и давлениях. - В кн.:Экспериментальные исследования в связи с проблемой верхней мантии. Новосибирск: Изд. ИГиГ СО АН СССР, 1982, с.29-43.
9. Ефимова Э.С., Соболев Н.В. Распространенность кристаллических включений в алмазах Якутии. - Докл. АН СССР, 1977, т. 237, № 6, с. 1475-1478.
10. Жихарева В.П. Кристалломорфология мелких кристаллов природных алмазов. - В кн.: Мин.сб. Львов. ун-та. Львов. 1979, № 33, с. 75-78.
11. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М.: Недра, 1973. 222 с.
12. Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф. Некоторые аспекты генезиса антискелетных кристаллов алмаза. - В кн.:Экспериментальные исследования в связи с проблемой верхней мантии. Новосибирск, 1982, с.104-110.

13. Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф., Чепуров А.И. Циклические двойники синтетического алмаза. - В кн.: Физико-химические исследования минералообразующих систем. Новосибирск: Изд. ИГиГ СО АН СССР, 1982, с. 3-11.

14. Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф., Чепуров А.И. Образование двойников прорастания синтетического алмаза. - Зап.ВМО, 1983, ч. II2, вып. 3, с. 354-358.

15. Ран Э.Н., Малиновский И.Ю. Кубический двухступенчатый аппарат с гидростатическим приводом. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1974-1975). Новосибирск: Изд. ИГиГ СО АН СССР, 1975, с. 149-154.

16. Соболев В.С. Условия образования месторождений алмазов. - Геол. и геофиз., 1960, № 1, с. 7-22.

17. Соболев Н.В. Глубинные включения в кимберлитах и проблема состава верхней мантии. - Новосибирск: Наука, 1974. 263 с.

18. Соболев Н.В. Парагенезис алмаза и проблема глубинного минералообразования. - Зап.ВМО, 1983, ч. II2, вып. 4, с. 389-397.

19. Соболев Н.В., Боткунов А.И., Бакуменко И.Т., Соболев В.С. Кристаллические включения с октаэдрической огранкой в природных алмазах. - Докл.АН СССР, 1972, т. 204, № 1, с. 192-195.

20. Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Коштыль В.И. и др. Включения коэсита, граната и омфациита в Якутских алмазах - первая находка парагенезиса коэсита. - Докл.АН СССР, 1976, т.230, № 6, с. 1442-1444.

21. Соболев Н.В., Ефимова Э.С., Усова Л.В. Эклогитовый парагенезис алмазов кимберлитовой трубки "Мир". - В кн.: Мантийные ксенолиты и проблема ультраосновных магм. Новосибирск: Наука, 1983, с. 4-16.

22. Федоров И.И., Сонин В.М., Чепуров А.И., Санников В.Е. К вопросу о синтезе алмаза в присутствии Mn, Ni - катализатора. - В кн.: Экспериментальные исследования в связи с проблемой верхней мантии. Новосибирск: Изд. ИГиГ СО АН СССР, 1982, с.90-103.

23. Футергендлер С.И., Шеманин В.И., Хателишвили Г.В. - О составе и распределении включений в кристаллах синтетического алмаза. - Зап.ВМО, 1969, ч. 98, вып. 3, с. 568-573.

24. Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф. Морфологический ряд октаэдр-ромбодекаэдр кристаллов синтетического алмаза. - Сверхтвердые материалы. 1982, № 4, с. 6-8.

25. Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф., Малиновский И.Ю. Признаки и причины неконтролируемого изменения давления в процессе синтеза алмаза. - В кн.: Экспериментальные исследования в связи с проблемой верхней мантии. Новосибирск: Изд. ИГиГ СО АН СССР, 1982, с. III-128.
26. Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф. и др. Антискелетные кристаллы синтетического алмаза. - Докл.АН СССР, 1983, т. 270, № I, с. 213-215.
27. Чепуров А.И., Федоров И.И., Савников В.Е. и др. Контроль и измерение температуры в ячейке многопуансонного аппарата при 4-6 ГПа. - В кн.: Современная техника и методы экспериментальной минералогии (Тез. докл. Всесоюз. симпозиума) Черноголовка: Изд. ИЭМ, 1983, с. 86-87.
28. Bundy F. P., Strong H.M., Wentorf R.H. Methods and mechanisms of synthetic diamond growth. - Chemistry and Physics of carbon, 1973, 10, p. 213-272.
29. Jrifune T., Ohtahi E., Kumazawa M. Stability field of Knorringite $Mg_3Cr_2Si_3O_{12}$ at high pressure and its implication to the occurrence of Cr-rich pyrope in the upper mantle. - Physics of the Earth and Planetary Interiors, 1982, N 27, p.263-272.
30. Kamiya Y., Lang A.R. X-Ray diffraction and absorption topography of synthetic diamonds - J. of Applied Physics, 1965, v. 36, N 2, p. 579-587.
31. Kanda H., Akaishi M., Endo T. u Growth of large diamond crystals. - High Pressure Sci. and Teshnol. Proc. 7 Int AIKAPT Conf. Le Creusot, 1979, v. 1, Oxford e.a. 1980, p. 548-550.
32. Kanda H., Setaka N., Ohsawa T., Fukunaga O. Growth condition for the dodecahedral form of synthetic diamonds. - J. of Crystal Growth, 1982, v. 60, N 2, p. 441-444.
33. Kawai N., Endo S. The generation of ultrahigh hydrostatic pressures by a split sphere apparatus. - The Review of Sci. Instrum., 1970, v. 41, N 8, p. 1178-1181.
34. Kirk Robert S. Internal structure of insulating and Semiconducting synthetic diamonds. - J. of materials Science, 1973, v.8, p. 88-92.

35. Kramers J.D. Lead, uranium, strontium, potassium and rubidium in inclusion - bearing diamonds and mantle derived xenoliths from Southern Africa. - Earth Planet. Sci. Lett., 1979, v. 42, N 1, p. 58-70.

36. Lonsdale K., Milledge H.J., Nave E. X-ray studies of synthetic diamonds. - Min. Mag., 1959, v. 32, p. 185-201.

37. Melton C.E., Giardini A.A. The composition and Significance of gas released from natural diamonds from Africa and Brasil. - American Min., 1974, v. 59, N 7/8, p. 775-782.

38. Robinson D.N. Diamond and graphite in eclogite xenoliths from Kimberlite. - In. Proc. 2nd Int. Kimberlite conf., 1979, v. 2, p. 50-58.

39. Strong H.M., Chrenko R.M. Further studies of diamond growth rates and physical properties of laboratory-made diamond. - J. of Phys. Chem. 1971, v. 75, N 12, p. 1838-1843.

40. Wentorf R.H. Some studies of diamond growth rates.- J. of Phys. Chem. 1971, v. 75, N 12, p.1833-1837.

41. Wichniewsky A.S. Sectorial structure and laminar growth of synthetic diamond crystals. - J. Crystal Growth, 1975, v. 29, N 3, p. 296-300.

МАССОПЕРЕНОС УГЛЕРОДА ПРИ ВЫСОКИХ P-T ПАРАМЕТРАХ И ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА

Одним из основных факторов, определяющих качество растущего кристалла, является отношение скорости привноса материала к скорости поверхностных процессов, обуславливающих характер встраивания поступающего материала в кристаллическую структуру. Если весь поступающий материал имеет возможность встраиваться в структуру путем роста кристалла слоями малой высоты, образуется, как правило, совершенный кристалл. Увеличение привноса материала при неизменных внешних условиях будет приводить к необходимости его рассасывания более интенсивными процессами осаждения: образованием дополнительных двумерных зародышей на гранях, скелетным ростом и т.д., что приводит к ухудшению качества кристалла. Наконец, при пересыщениях раствора, соответствующих трехмерному гомогенному зародышеобразованию, формируются мелкокристаллические агрегаты.

Увеличение скорости поверхностных процессов способствует образованию более совершенных кристаллов. Для системы заданного состава скорость поверхностных процессов определяется в основном температурой и увеличивается с ее повышением. Зависимость величины привноса материала от условий кристаллизации имеет более сложный характер и для процесса синтеза алмаза почти не изучена.

Известно, что габитус кристаллов синтетического алмаза определяется относительным развитием граней $\{100\}$, $\{111\}$, $\{110\}$ и зависит в основном от температуры синтеза [2,3]. Независимо от габитуса, среди кристаллов синтетического алмаза отмечают плоскогранные, скелетные, мозаичные и некоторые другие специфические формы. Однако условия образования этих кристаллов изучены недостаточно. Известна только одна работа [23], в которой на P-T диаграмме оконтурена область синтеза плоскогранных кристаллов алмаза в системе Fe-Ni-Co-C.

Нами проведен расчет скорости массопереноса углерода из графита в алмаз для систем Ni-C и $Mn_{0,6}Ni_{0,4}$ -C в зависимости от P-T условий и экспериментально исследовано влияние параметров

процесса синтеза на морфологические особенности кристаллов алмаза, образующихся в системе $Mn_{10,6}Ni_{0,4}-C$. Сопоставление результатов позволило выяснить влияние скорости привноса углерода на особенности кристаллизации алмаза.

Расчет скорости переноса углерода

Процесс синтеза алмаза в присутствии расплава металлов включает три основные стадии: растворение графита в металлическом расплаве, перенос углерода в зону кристаллизации и осаждение его в виде алмаза. Скорость процесса в целом определяется наиболее медленной из этих стадий. Стронгом и Хэннемэном [21] показано, что скорость синтеза алмаза в системе $Ni-C$ лимитируется диффузией углерода через тонкую пленку металлического расплава, разделяющую графит и растущий кристалл алмаза, т.е. стадия переноса углерода протекает медленнее, чем переход атомов углерода через фазовые границы графит - металлический расплав и расплав - алмаз. Так как толщина металлической пленки обычно не превышает сотых долей миллиметра [2,4,25], а расплав обладает высокой теплопроводностью, то температуры в зонах растворения графита и роста алмаза можно считать одинаковыми. Таким образом, скорость роста кристаллов алмаза определяется диффузией углерода в расплаве металла и описывается уравнением:

$$\frac{dm}{d\tau} = D \frac{C_1 - C_2}{l} \cdot S, \quad (I)$$

$dm/d\tau$ (г/с) - скорость изменения массы кристалла; D (cm^2/c) - коэффициент диффузии углерода в расплаве; C_1, C_2 ($г/cm^3$) - концентрации углерода в расплаве вблизи поверхностей растворения графита и роста алмаза, соответственно; l (см) - толщина пленки расплава; S (cm^2) - нормальная составляющая поверхности, через которую происходит диффузия, к направлению потока.

Так как лимитирующей является диффузия углерода через тонкую пленку расплава, облегчающую грани алмаза, то концентрации C_1 и C_2 можно принять равными величинам растворимости графита и алмаза, а S - площади растущих граней кристалла. Уравнение (I) можно представить в виде:

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{12 \cdot D}{l} \cdot \frac{X_c^{\Gamma}}{V_{Me-C}^{\Gamma}} - \frac{X_c^{\alpha}}{V_{Me-C}^{\alpha}} \cdot S, \quad (2)$$

I_2 - атомный вес углерода; X_C^{Γ} , X_C^{α} - растворимость в расплаве графита и алмаза, выраженная в мольных долях; V_{Me-C}^{Γ} , V_{Me-C}^{α} ($\Gamma/\text{см}^3$) - мольные объемы расплавов, насыщенные углеродом по отношению к графиту и алмазу, соответственно. Ниже будет показано, что $V_{Me-C}^{\Gamma} \approx V_{Me-C}^{\alpha}$, поэтому уравнение (2) можно упростить:

$$\frac{dm}{d\tau} = \frac{12 \cdot D \cdot \Delta X \cdot S}{1 \cdot V_{Me-C}^{\Gamma}} \quad (3)$$

$\Delta X = (X_C^{\Gamma} - X_C^{\alpha})$ - разница растворимостей графита и алмаза; V_{Me-C}^{Γ} - мольный объем металлического расплава, насыщенного углеродом.

Г.Б.Бокием с соавторами [4] установлено, что толщина пленки расплава прямо пропорциональна радиусу сферы (r), равновеликой объему кристалла алмаза. Выражая в уравнении (3) величины S и l через массу кристалла, после интегрирования получаем:

$$m = (K)^{-3/2} \cdot K' \cdot K'' \cdot \frac{D \cdot \Delta X}{V_{Me-C}^{\Gamma}} \cdot \tau^{3/2} \quad (4)$$

K - коэффициент пропорциональности в выражении $l = K r$, который зависит в основном от плотности исходного графита и составляет 0,15 при $\rho_{\Gamma} = 1,67 \text{ г/см}^3$ и 0,13 при $\rho_{\Gamma} = 2,0 \text{ г/см}^3$ [4]; K' - коэффициент, зависящий от габитуса образующегося кристалла и равный 360 для куба, 340 для октаэдра и 260 для кубооктаэдра; K'' - отношение площади растущих граней к общей поверхности кристалла, которое определяется главным образом особенностями сборки исходного образца. При послонном снаряжении реакционной ячейки графитом и металлом в графите находится $\approx 2/3$ объема растущего кристалла алмаза [4], поэтому $K'' \approx 2/3$.

Величины коэффициентов K , K' , K'' существенно не зависят от температуры и давления в процессе синтеза алмаза. Поэтому зависимость скорости роста кристаллов от P-T условий определяется в основном изменением с температурой и давлением величины произведения $D \cdot \Delta X / V_{Me-C}^{\Gamma}$. С целью изучения зависимости скорости роста кристаллов алмаза от синтеза P-T параметров, нами проведен расчет $D \cdot \Delta X / V_{Me-C}^{\Gamma}$ для системы Ni-C в области 1400-2000 °C, 50-70 кбар и для системы $Mn_{0,6}Ni_{0,4}C$ в области 1200-1600 °C, 48-60 кбар.

Коэффициент диффузии углерода в металлических расплавах.

Коэффициенты диффузии углерода в расплавах металлов вычислялись

по уравнению Аррениуса путем интер- и экстраполяции значений коэффициента диффузии углерода в расплаве Ni, определенных экспериментально в работе [21] при 1690 К, 54 кбар ($D = 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$) и 1840 К, 58 кбар ($D = 4 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$). При этом принималось, что коэффициент диффузии зависит только от температуры. Влияние давления в интервале 50–70 кбар не учитывалось. Из данных диффузии углерода в расплаве Fe [22] следует, что увеличение давления от 50 до 70 кбар приводит к уменьшению D на $\sim 10\%$, что находится в пределах точности расчетов, сделанных в данной работе.

Растворимость алмаза и графита в расплавах Ni и $\text{Mn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}$
 Кривая растворимости алмаза в расплаве Ni при 54 кбар построена экспериментально Стронгом и Хэннемэном [21]. Т.П. Ершовой с соавторами [8] рассчитаны температуры эвтектического равновесия ($T_{\text{эвт.}}$) Ni тв. + алмаз \rightleftharpoons расплав и составы эвтектического расплава для давлений до 100 кбар. Для определения растворимости алмаза в расплаве при $T > T_{\text{эвт.}}$ можно использовать уравнение [12]:

$$\ln a_c^a(T, P_I) = \ln a_c^a(T_{\text{эвт.}}, P_I) + \int_{T_{\text{эвт.}}}^T \frac{\Delta h}{RT^2} dT, \quad (5)$$

$a_c^a(T, P_I)$ - активность углерода в насыщенном расплаве при температуре T и давлении P_I ; $a_c^a(T_{\text{эвт.}}, P_I)$ - активность углерода в эвтектическом расплаве при давлении P_I ; Δh - скрытая теплота растворения; R - газовая постоянная. Принимая, что Δh не зависит от температуры в интервале 1400–2000 °С, после интегрирования уравнения (5) получаем:

$$\ln \frac{a_c^a(T, P_I)}{a_c^a(T_{\text{эвт.}}, P_I)} = \frac{\Delta h}{R} \left(\frac{1}{T_{\text{эвт.}}} - \frac{1}{T} \right) \quad (6)$$

Никель-углеродные расплавы при высоком давлении описаны в работе [8] моделью регулярных растворов с учетом объема смешения V^{CM} и температурной зависимости энергии смешения E^{CM} . Из приведенных выражений для химических потенциалов [8] следует, что коэффициент активности углерода ($\gamma_c = a_c/x_c$) в расплаве Ni-C описывается уравнением:

$$RT \ln \gamma_c = (E^{\text{CM}} + 23,9 \cdot P \cdot V^{\text{CM}}) \cdot (1 - X_c)^2 \quad (7)$$

$H^{CM} = -19142,4 + 7,00 T$ (кал/моль); $V^{CM} = -4$ см³/моль. Здесь и в дальнейшем P в кбар, T в °К, t в °С, $R = 1,987$ кал·моль⁻¹·град⁻¹.

На основании литературных данных по растворимости алмаза при 54 кбар [21] и составам эвтектических расплавов при 55–70 кбар [8] была вычислена растворимость алмаза в расплаве Ni-C при 1400–2000 °С и 50–70 кбар (рис. I) путем совместного решения уравнений (6) и (7).

Если рассматривать никель-углеродный расплав как идеальный раствор, то уравнение (6) принимает вид:

$$\ln \frac{X_c^a(T, P_1)}{X_c^a(T_{эвт.}, P_1)} = \frac{\Delta h}{R} \left(\frac{1}{T_{эвт.}} - \frac{1}{T} \right) \quad (8)$$

Значения X_c^a , рассчитанные по уравнению (8) и из уравнений (6), (7), очень близки (рис. I). Различия между ними не превышают экспериментальных ошибок определения этих величин при высоких P - T параметрах. Следовательно, модель идеальных растворов позволяет описать с достаточной точностью изменение с температурой растворимости углерода в расплавах металлов при высоком давлении.

По системе Mn-Ni-C не достаточно экспериментальных

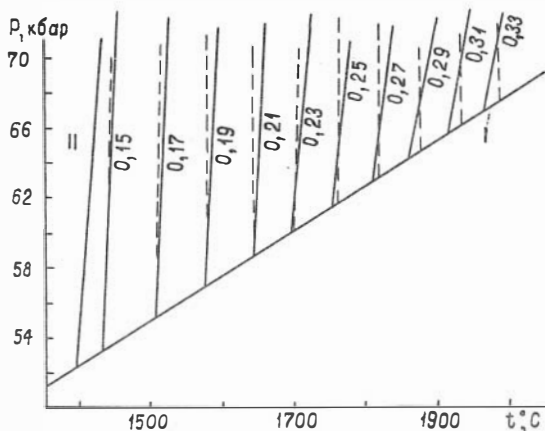


Рис. I. Изолинии растворимости алмаза в расплаве никеля (X_c^a), рассчитанные по моделям регулярных растворов (сплошные линии) и идеальных растворов (пунктирные). I - линия равновесия графит-алмаз по данным [21], II - линия эвтектического равновесия Ni (тв.) + алмаз \rightleftharpoons расплав по данным работ [8, 21]

данных для вычисления X_C^a методом, который был использован выше для системы Ni-C. Оценка растворимости алмаза в расплаве $Mn_{0,6}Ni_{0,4}$ сделана на основании состава эвтектического расплава при 60 кбар ($X_C^a = 0,19$; $t \approx 1150$ °C) [5] и данных по изменению растворимости алмаза с температурой при 43 кбар [6]. Принято $dX_C^a/dT = 0,0005$ град⁻¹. Влияние на растворимость изменения давления от 48 кбар до 60 кбар не учитывалось.

Для расчета растворимости графита можно использовать уравнение (9), связывающее растворимости графита и алмаза при одинаковых P-T параметрах:

$$RT \ln \frac{a_c^r}{a_c^a} = -\Delta\mu, \quad (9)$$

a_c^r, a_c^a - активности углерода в расплавах, насыщенных по отношению к графиту и алмазу, соответственно; $\Delta\mu$ - разность химических потенциалов алмаза и графита, которую можно определить из уравнения [17]:

$$-\Delta\mu = K_1(P-P_0) - K_2(P^2 - P_0^2), \quad (10)$$

P - заданное давление, P_0 - давление равновесия графит - алмаз при заданной температуре, $K_1 = 1,58$ см³·моль⁻¹, $K_2 = 1,7 \cdot 10^{-3}$ см³·моль⁻¹·кбар⁻¹.

Подставляя в уравнение (9) выражение (10), получаем:

$$\ln \left(1 + \frac{\Delta a}{a_c^a} \right) = \frac{K_1(P-P_0) - K_2(P^2 - P_0^2)}{RT}, \quad (11)$$

где $\Delta a = a_c^r - a_c^a$. Отношение $\Delta a/a_c^a$ представляет собой "активационное" пересыщение по отношению к алмазу, возникающее на контакте растворяющихся кристаллов графита с расплавом. Для идеальных растворов $\Delta a/a_c^a = \Delta X/X_C^a$. На рис. 2 показаны линии равных пересыщений, построенные по уравнению (11) на основании положения линии равновесия графит - алмаз, определенного по данным Стронга и Хэннемэна [21].

Вычисление значений ΔX проведено по моделям идеальных (системы Ni-C, $Mn_{0,6}Ni_{0,4}$ -C) и регулярных (Ni-C) растворов. В первом случае величина ΔX рассчитывалась непосредственно из уравнения (11) для заданного набора значений X_C^a, P, T ($a_c^a = X_C^a, \Delta a = \Delta X$). Во втором случае она определялась из совместного

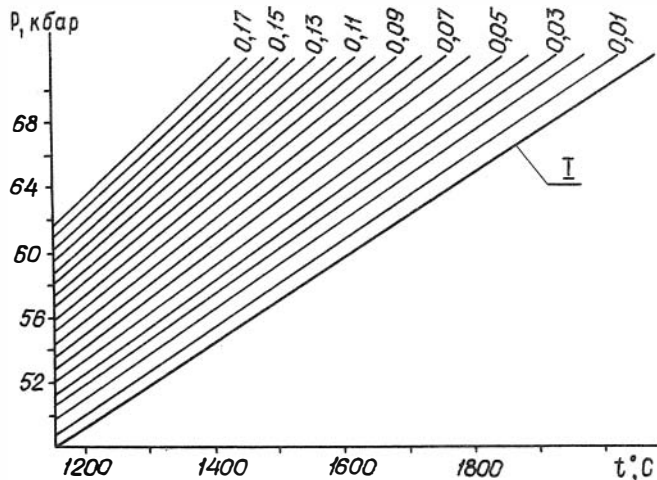


Рис. 2. Изолинии величин пересыщения углерода в металлическом расплаве по отношению к алмазу ($\Delta a/a_c^a$) на контакте графит-расплав.
I - линия равновесия графит \rightleftharpoons алмаз [2I]

решения уравнений (7) и (II). Значения ΔX , рассчитанные для одинаковых P-T условий по моделям идеальных и регулярных растворов, различаются в 1,9-2,1 раза. Различие величин X_c^T (также как X_c^a), полученных по разным моделям для одних и тех же параметров, не превышает 1-7%.

Мольный объем металл-углеродных расплавов. Для вычисления мольных объемов металл-углеродных расплавов предварительно были рассчитаны мольные объемы жидких Ni и Mn в точках плавления при давлениях 45-70 кбар. Величины мольных объемов твердых Ni и Mn при нормальных условиях, их сжимаемость и коэффициенты термического расширения взяты из работ [1, 15]. Влияние давления на коэффициенты термического расширения не учитывалось. Мольные объемы фазовых переходов (Δv) никеля и марганца при высоких давлениях определялись по уравнению (I2) из работы [9], на основании значений Δv при атмосферном давлении и величины наклона P-T кривых фазовых превращений, по данным Тонкова [16]:

$$\Delta V_p = \Delta V_{p_0} \left(\frac{dT}{dP} \right)_p / \left(\frac{dT}{dP} \right)_{p_0} \quad (I2)$$

Мольные объемы жидких Ni и Mn при температурах, отличных от температур плавления, рассчитывались из эмпирических уравнений, полученных в работе [1] для атмосферного давления:

$$V_{Ni}^P(T, P_1) = V_{Ni}^P(T_{пл.}, P_1) \cdot [1 + 1,5 \cdot 10^{-4}(T - T_{пл.})], \quad (I3)$$

$$V_{Mn}^P(T, P_1) = V_{Mn}^P(T_{пл.}, P_1) \cdot [1 + 2,0 \cdot 10^{-4}(T - T_{пл.})].$$

Парциальные мольные объемы жидкого углерода определялись из уравнения [8]:

$$V_C^P = 7,931 + 160,6 \cdot 10^{-6} \cdot T - 0,00041 \cdot P - 0,000206 \cdot P^2 \quad (I4)$$

Вычисление мольного объема металл-углеродных расплавов проведено по уравнениям:

$$V_{Ni-C}^P = V_{Ni}^P \cdot (1 - X_C) + V_C^P \cdot X_C + V_{Ni-C} \cdot X_C \cdot (1 - X_C)$$

$$V_{Ni-C}^P = V_{Ni}^P \cdot (1 - X_C) + V_C^P \cdot X_C \quad (I5)$$

$$V_{Mn-Ni-C}^P = V_{Ni}^P \cdot X_{Ni} + V_C^P \cdot X_C + V_{Mn} \cdot (1 - X_C - X_{Ni}) \cdot$$

В первом из уравнений (I5) учтен объем смешения $V_{Ni-C}^{см} = -4 \text{ см}^3/\text{моль}$ [8]. Значения мольного объема расплавов, полученные из первого уравнения, использованы в расчете массопереноса по модели регулярных растворов, а из двух последних - по модели идеальных растворов. Отметим, что для вычисления $V_{Mn-Ni-C}^P$ необходимо знать не только содержание углерода в расплаве, но и относительное количество в нем Ni и Mn, которое не соответствует отношению Ni/(Ni+Mn) в исходном сплаве. Эвтектический характер реакции $C + Mn_7C_3 + (Ni, Mn, C)_{ТВ.} \rightleftharpoons$ расплав и последовательность кристаллизации в системе Mn-Ni-C при высоком давлении, изученные в работе [5], показывают, что содержание Ni в расплаве больше, чем в исходном сплаве, но меньше, чем в образующемся твердом растворе (Ni, Mn, C). В последнем $X_{Ni} = 0,52$ [18]. Следовательно, содержание никеля в расплаве Mn-Ni-C может изменяться в пределах от 0,4 (1 - X_C) до 0,52 (1 - X_C).

Значения V_{Me-C}^a и V_{Me-C}^T , вычисленные для одних и тех же P-T условий, различаются менее чем на 0,5%, что подтверждает допустимость приведения уравнения (2) к уравнению (3). В рассматриваемой области 1400-2000 °C и 50-70 кбар величины мольно-

го объема расплава Ni-C, рассчитанные по первому из уравнений (15), находятся в интервале 6,6-6,7 см³/моль, а по второму - в интервале 7,1-7,7 см³/моль. Максимальный интервал изменения $V_{\text{Mn-Ni-C}}^P$ для области 1150-1600 °С и 48-60 кбар, вычисленный с учетом неопределенности содержания Ni в расплаве, составляет 6,67-6,72 см³/моль. При расчете скорости массопереноса в системе Ni-C величина $V_{\text{Ni-C}}^P$ вычислялась отдельно для каждого набора величин P, T, X_C. Для $V_{\text{Mn-Ni-C}}^P$ взято среднее значение 6,7 см³/моль.

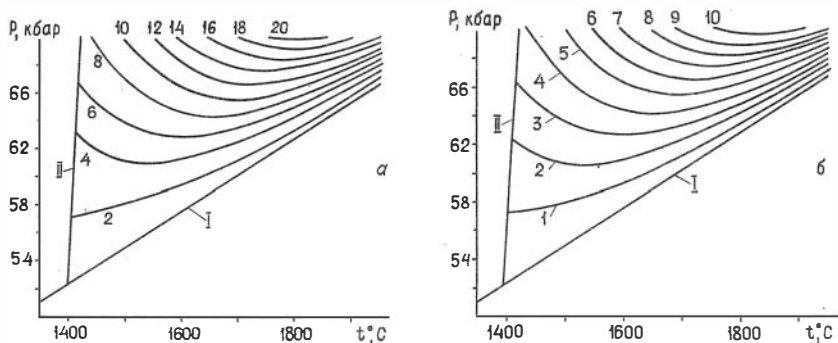


Рис. 3. Расчетные кривые равных скоростей массопереноса углерода из графита в алмаз в системе Ni-C, полученные с использованием моделей идеальных (а) и регулярных (б) растворов. I - линия равновесия графит - алмаз по данным работы [21], II - линия эвтектического равновесия Ni (тв.) + алмаз = расплав [8, 21]. Числа на кривых показывают величину произведения $D \cdot \Delta X / V_{\text{Ni-C}}^P \cdot 10^3$ (г·см⁻¹·с⁻¹).

Проведенные расчеты позволили построить кривые равных скоростей массопереноса углерода ($D \Delta X / V_{\text{Ni-C}}^P = \text{const.}$) из графита в алмаз (рис. 3,4). Полученные изолинии относятся, строго говоря, только к кристаллам одинакового габитуса, так как при их построении не учитывалось изменение величины K' при переходе от кубических к кубооктаэдрическим и затем к октаэдрическим кристаллам. Однако это изменение сравнительно невелико и его можно не учитывать при изучении принципиального характера зависимости скорости роста от температуры и давления.

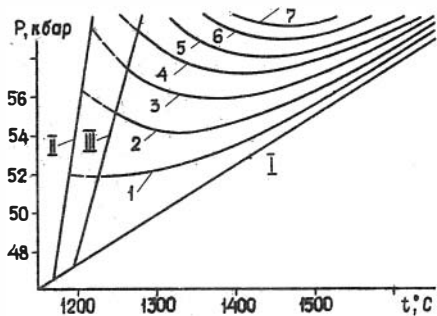


Рис. 4. Расчетные кривые равных скоростей массопереноса углерода из графита в алмаз в системе $Mn_{0,6}Ni_{0,4}-C$ (модель идеальных растворов).

I - равновесие графит-алмаз [21],
 II - плавление $Mn_{0,6}Ni_{0,4}$ [10],
 III - граница синтеза алмаза [18].
 Числа на кривых показывают величину произведения $D \cdot X/v_{Me}^P \cdot 10^8$
 ($г \cdot см^{-1} \cdot с^{-1}$).

кривых имеют при одинаковом давлении равные значения.

Полученные данные позволяют оценить скорость роста единичного кристалла, влияние на скорость роста, а следовательно, и на качество P-T параметров процесса. Однако на их основании нельзя делать заключение о количестве образующейся алмазной фазы, т.к. оно зависит еще от скорости зародышеобразования. Последняя, хотя и возрастает с увеличением привноса материала, но количественно нами не оценивалась.

Получение и исследование кристаллов алмаза

Синтез алмаза проводился на многоуансонном аппарате высокого давления типа "разрезной куб" по методике, изложенной ранее [14, 18, 19]. Источником углерода был графит марки ОСЧ, а растворителем - "эвтектический" сплав $Mn_{0,6}Ni_{0,4}$. Оптическое исследование кристаллов проведено с помощью микроскопа МБС-9 и растрового электронного микроскопа JSM-35. Дебаеграммы фаз включений в

Минимумы на кривых (рис. 3,4) отвечают температурам максимальной скорости массопереноса углерода при заданном давлении. Они обусловлены наложением двух противоположных тенденций: увеличением коэффициента диффузии с повышением температуры и уменьшением при этом разности растворимостей графита и алмаза, которая равна нулю на линии равновесия графит - алмаз. Отметим, что хотя величины скоростей роста, вычисленные по моделям идеальных (рис. 3а) и регулярных (рис. 3б) растворов различаются почти в два раза, температуры минимума на

кристаллах алмаза получены в камере фирмы Гондольфи на аппарате УРС-55.

Синтезированы кристаллы алмаза различного габитуса, охватывающие морфологический ряд куб-октаэдр. В зависимости от Р-Т условий (рис. 5) кристаллы каждого габитусного типа существенно различаются по степени совершенства и характеру поверхности граней.

Кристаллы октаэдрического и кубоктаэдрического габитусов подразделяются на плоскогранные, скелетные и агрегативные. Первые имеют плоские грани, осложненные слоями роста, вицинальными бугорками и другими акцессориями роста. Скелетные характеризуются площадными углублениями в центре граней или вершинными формами роста. Агрегативные представляют собой массу микрокристаллов, сросшихся беспорядочно или в субпараллельной ориентировке, если нарастание происходило на более крупный кристалл - подложку. Размер субиндивидов в агрегате не превышал ~40-50 мкм независимо от длительности опыта.

Граница между областями скелетных и агрегативных кристаллов резкая, в то время как переход от плоскогранных кристаллов к скелетным происходит постепенно, в некотором интервале Р-Т условий. При приближении к области скелетных кристаллов появляются вицинальные образования, которые в дальнейшем сменяются макрослоями, приуроченными к при-

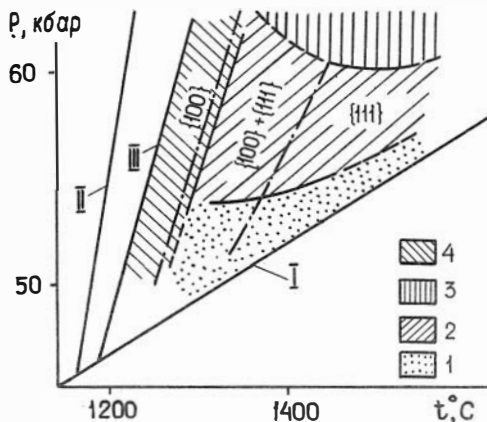


Рис. 5. Области синтеза в системе $MnO, 6NiO, 4C$ плоскогранных (I), скелетных (2), агрегативных (3) и насыщенных включениями черных (4) кристаллов алмаза.

I - равновесие графит-алмаз [21], II - плавление $MnO, 6NiO, 4C$ [10], Ш - граница синтеза алмаза [18]. Штрихпунктирные линии разделяют области образования различных габитусных типов алмаза.

реберным участкам граней. Непосредственно перед образованием углублений на гранях происходит захват площадных включений металла над центральными участками граней. Эволюция скелетных кристаллов проявляется в изменении площади и глубины понижений скелетного роста. Следует отметить, что изученные в работе [23] условия и особенности перехода от плоскогранных кристаллов к скелетным в системе Fe-Ni-Co-C (рис.6) были близки к установленным нами для системы Mn-Ni-C (рис.5). В обоих случаях граничная кривая имеет параболическую форму, а превращение осуществляется в некотором интервале P-T условий.

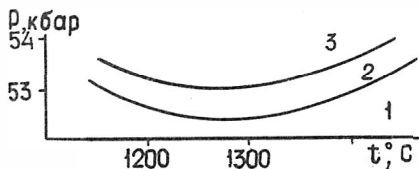


Рис. 6. Области образования плоскогранных (1), частично скелетных (2) и скелетных (3) кристаллов алмаза в системе Fe-Ni-Co-C по данным работы [23].

Особое место занимают кристаллы кубического габутуса, являющиеся наиболее дефектной формой синтетического алмаза. Они имеют черный цвет, обусловленный большим количеством включений металла, обладают повышенной блочностью и не образуют типичных скелетных форм. Рентгенографическое изучение показало, что включения в них представлены фазой со

структурой, подобной никелю (табл. I).

Данные рентгенографического изучения включений в черном кристалле алмаза кубического габутуса Таблица I

| hkl | Ni [ASTM] | | Ni ₃ C ^{III} [20] | | Черный кристалл алмаза | |
|-----|--------------------------|-----|---------------------------------------|-----|-------------------------|------------------|
| | d (Å) | I | d (Å) | I | d (Å) | I _{III} |
| 111 | 2,034 | 100 | 2,039 | 100 | 2,103 | 60 |
| 200 | 1,762 | 42 | 1,765 | 80 | 1,821 | 60 |
| 220 | 1,246 | 21 | 1,259 | 60 | 1,288 | 30 |
| 311 | 1,0624 | 20 | 1,067 | 60 | 1,099 | 30 |
| 222 | 1,0172 | 7 | 1,0201 | 40 | 1,054 | 20 |
| 400 | 0,8810 | 4 | 0,883 | 20 | - | - |
| 331 | 0,8084 | 14 | 0,8119 | 60 | 0,8350 | 10 |
| 420 | 0,7880 | 15 | - | - | 0,8140 | 40 |
| | a ₀ =3,5238 Å | | a ₀ =3,539 Å | | a ₀ =3,644 Å | |

ж - включение в кристалле алмаза, синтезированном в системе Ni-C
 жж - интенсивность определена по отношению к линии алмаза (111)

Расположение граничных кривых, разделяющих области образования плоскогранных, скелетных и агрегативных кристаллов (рис. 5, 6), соответствует изолиниям скоростей массопереноса углерода (рис. 3, 4). Это позволяет предположить, что качество кристаллов алмаза кубооктаэдрического и октаэдрического габитусов определяется главным образом величиной привноса углерода, которая зависит, в свою очередь, от температуры и давления. Следовательно, для синтеза совершенных кристаллов алмаза необходимо строго контролировать оба параметра. Для получения качественного кристалла величина $D \Delta X / v_{\text{Me-C}}^P$ не должна превышать $\sim 10^{-8} \text{ г} \cdot \text{см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Изменение скорости поверхностных процессов в области образования кубооктаэдрических и октаэдрических кристаллов алмаза существенно не отражается на их совершенстве.

Образование зародышей алмаза в области плоскогранных и скелетных кристаллов происходит, вероятно, на частицах примесей, которыми могут служить зерна графита [13, 24], карбидов [7] и т.п. В области агрегативных кристаллов наряду с гетерогенным (примесным) зародышеобразованием происходит, по-видимому, гомогенное образование зародышей на металл-углеродных или металлических кластерах, сохраняющих в расплаве ближний порядок [11].

Наименее совершенный тип синтетического алмаза — черные кубические кристаллы, образуются при наиболее низких температурах как в области высоких, так и низких скоростей массопереноса. Причина их образования может заключаться в резком снижении скорости поверхностных процессов при переходе в область синтеза кубических кристаллов или в совместной кристаллизации алмаза и металла. В системе $\text{Mn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}\text{-C}$, в интервале температур между плавлением $\text{Mn}_{0,6}\text{Ni}_{0,4}$ и двухфазной областью алмаз + расплав, имеется область трехфазного равновесия алмаз + карбид + расплав. В этой области совместно с алмазом кристаллизуется карбид $\text{Mn}_{6,6-6,8}\text{Ni}_{0,4-0,2}\text{C}_3$ [18]. Относительное содержание никеля в расплаве при этом увеличивается, а температура плавления металла повышается по сравнению с исходным "эвтектическим" составом. Это может вызвать частичную кристаллизацию никеля, чему способствует близость параметров элементарной ячейки никеля и алмаза, обуславливающая возможность их эпитаксиального роста.

Литература

1. Баум Б.А. Металлические жидкости - проблемы и гипотезы. - М.: Наука, 1979. 120с.
2. Безруков Г.Н., Бутузов В.П., Самойлович М.И. Синтетический алмаз. - М.: Недра, 1976. 118с.
3. Бовенкерк Х. Некоторые исследования морфологии и физических характеристик искусственного алмаза. - В кн.: Физика высоких давлений. М.: Изд-во иностр. лит.-ры, 1963, с. 128-167.
4. Бокий Г.Б., Санжарлинский Н.Г., Помчалов А.В. Особенности кинетики процесса кристаллизации алмаза в системе графит-металл. В кн.: Новое в теории и практике создания и применения синтетических сверхтвердых материалов в промышленности. Киев, 1977, с. 47-49.
5. Бутыленко А.К., Игнатъева И.Ю. Влияние давления до 60 кбар на диаграмму плавкости системы Mn-Ni-C. - Докл. АН УССР, 1977, № 2, с. 160-163.
6. Бутузов В.П., Санжарлинский Н.Г., Лаптев В.А. Кинетические особенности процесса переноса при кристаллизации алмаза в системе углерод-металл. - Докл. АН СССР, 1976, т. 228, № 2, с. 341-343.
7. Евтушенко Н.Г., Челшин А.Г., Ротнер Ю.М., Преснов А.А. О монокристаллических включениях в искусственных полупроводниковых алмазах. - Докл. АН СССР, 1977, т. 232, № 3, с. 577-580.
8. Ершова Т.П., Каменецкая Д.С., Ильина Л.П. Расчет Т-Р-Н диаграммы состояния системы Ni-C до давления 100 кбар. - Металлы, 1981, № 4, с. 201-210.
9. Жуков А.В. Уравнение кривой плавления металлов при высоких давлениях. - В кн.: Прикладные вопросы деформируемости тел. Томск, Изд. ун-та, 1980, с. 23-28.
10. Игнатъева И.Ю., Бутыленко А.К., Бенделиани Н.А. Влияние высокого давления на диаграмму плавкости системы никель-марганец. - Докл. АН СССР, 1974, т. 214, № 4, с. 791-792.
11. Кузин Н.Н., Семерчан А.А. О диффузионном механизме каталитического превращения углеродсодержащих материалов в алмаз при высоких давлениях. - Докл. АН СССР, 1982, т. 266, № 1, с. 100-104.
12. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966. 509с.

13. Прихна А.И., Шульженко А.А., Кацай М.Я. К вопросу о роли кристаллов графита в процессе синтеза алмазов. - Синтетические алмазы, 1974, вып. 4, с. 3-7.

14. Ран Э.Н., Малиновский И.Ю. Кубический двухступенчатый аппарат с гидростатическим приводом. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1974-1975). Новосибирск, 1975, с.149-154.

15. Справочник физических констант горных пород. Ред. С.П. Кларк. М.: Мир, 1969. 544с.

16. Тонков Е.Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979. 91с.

17. Федосеев Д.В., Дерягин Б.В. О нуклеации алмаза. - Докл. АН СССР, 1978, т. 238, № I, с. 91-94.

18. Федоров И.И., Сонин В.М., Чепуров А.И., Санников В.Е. К вопросу о синтезе алмаза в присутствии Mn, Ni-катализатора. - В кн.: Экспериментальные исследования в связи с проблемой верхней мантии. Новосибирск, 1982, с. 90-103.

19. Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф. и др. Морфология кристаллов алмаза, синтезированных в системе Ni-Mn-C на аппарате типа "разрезной куб". - В кн.: Проблемы теоретической и генетической минералогии. Новосибирск: Наука, 1981, с. 38-40.

20. Pugh H.Li.D., Lees J. Synthesis and x-ray analysis of diamond. - Nature, 1961, v. 191, N 4791, p. 39-41.

21. Strong H.M., Hanneman R.E. Crystallization of diamond and graphite. - J.Chem. Phys., 1967, v.46, N 9, p.3668-3676.

22. Strong H.M., Chrenko R.M. Further studies on diamond growth rates and physical properties of laboratory-made diamond. J. Phys. Chem., 1971, v.75, N 12, p. 1838-1843.

23. Wakatsuki M., Ichinose K. A wedge-type cubic anvil high - pressure apparatus and its application to material synthesis research. - In.: High - pressure Research in Geophysics. Advances in Earth and Planetary Sciences, 1982, v.12, p.13-16.

24. Wentorf R.H. The behavior of some carbonaceous materials of very high pressures and high temperatures. - J. Phys. Chem., 1965, v. 69, N 9, p. 3067-3069.

25. Wentorf R.H. Diamond formation at high pressures. - In.: Advances in High - Pressure Research, 1974, p. 249-281.

МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ СИММЕТРИИ АЛМАЗА

Проблема симметрии алмаза возникла на первых этапах изучения его кристаллов. Исследование морфологии позволило однозначно установить кубическую сингонию алмаза. Однако возникла дискуссия относительно принадлежности алмаза к определенному виду кубической сингонии. Обычно природный алмаз образует кристаллы октаэдрического, ромбодекаэдрического и кубического габитусов. Однако известны также находки кристаллов алмаза тетраэдрического габитуса, что и привело к возникновению точки зрения о гемиметрии алмаза.

Рентгеноструктурные экспериментальные исследования подтвердили кубическую сингонию алмаза. С учетом предположения, что атомы углерода в алмазе имеют симметрию шаров и кристаллохимически полностью равнозначны, алмаз отнесен к высшему гексоктаэдрическому виду $m\bar{3}m$ (Oh) кубической сингонии с набором элементов симметрии $3L_4, 4L_3, 6L_2, 9PC$, точечная группа Oh^7 - $Fd\bar{3}m$. Структура алмаза изображена на рис. 1. В случае, если атомы углерода, помеченные буквами А и В, в какой-то степени отличаются друг от друга, возможно существование низкосимметричных структурных разновидностей алмаза.

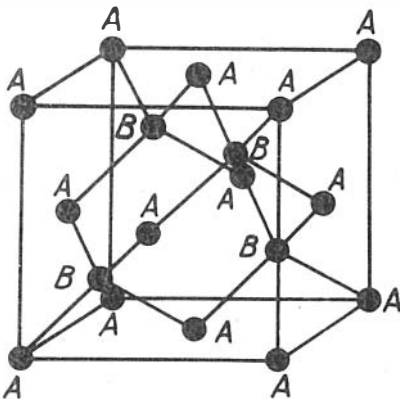


Рис.1. Кубическая элементарная ячейка структуры алмаза

Таким образом, на основании расположения центров атомов углерода по узлам алмазной решетки можно точно определить лишь сингонию алмаза, но не вид симметрии. Алмаз по этим данным может быть отнесен к каждому из пяти возможных видов сингонии [19]. Попытки рассмотреть проблему симметрии алмаза с позиции структуры не привели к однозначному решению.

Этапы дискуссии относительно симметрии алмаза, начавшейся еще в прошлом веке, уже описаны в литературе [7,10].

А.Е. Ферсман [10] проанализировал имеющиеся данные по этому вопросу и пришел к признанию гемиздрии алмаза. Ю.Л. Орлов [7] считал, что из всех предполагавшихся структурных модификаций алмаза, теоретически и экспериментально более всего подтверждается структура, относящаяся к голоэдрическому классу, имеющая симметрию федоровской пространственной группы $Oh^7 - Fd3m$.

В дискуссии о симметрии алмаза, кроме вышеназванных авторов, приняли участие известные минералоги и кристаллографы Н.В. Белов [1], А.А. Кухаренко [5], И.И. Шафрановский [14]. Тем не менее, как показывают работы последних лет, посвященные этой проблеме [3,22], дискуссия не утратила своей актуальности.

При анализе литературы по проблеме симметрии алмаза нетрудно заметить, что основные положения, приводимые для доказательства гемиздрии, являются морфологическими. Очевидно, что именно морфологические наблюдения были исходными при возникновении различных точек зрения на кристаллографию алмаза. Эти положения четко сформулированы А.Е. Ферсманом: "...основой для приписания алмазу гемиздрической симметрии служат некоторые тетраэдрически образованные кристаллы и особенно двойники прорастания по закону Розе". Аргументация гемиздрии практически не изменилась до настоящего времени. В работе [3] отмечается, что "морфологические аргументы, приводимые в пользу группы $\bar{4}3m$, остаются в настоящее время столь же убедительными, как и раньше" и заключаются в следующем.

1. Отдельные кристаллы алмаза имеют тетраэдрический габитус доминирующие тетраэдры встречаются отдельно или в комбинации.

2. Выявлено, по меньшей мере, пять тригонритетраэдров.

3. Существуют двойники прорастания двух тетраэдров.

Обсуждая морфологические аспекты проблемы симметрии алмаза, необходимо рассмотреть, насколько убедительны приведенные выше аргументы.

Для наглядности данные по принадлежности простых форм к различным видам симметрии кубической сингонии приведены в таблице. Там же отмечены достоверно установленные грани для кристаллов природного и синтетического алмазов. Из таблицы следует, что простые формы $\{100\}$ и $\{110\}$ возможны во всех пяти видах симметрии. Данные по травлению алмаза и наличию штриховки на гранях не позволяют по симметрии этих граней отнести их к какому-либо

Таблица
Простые формы алмаза и их интерпретация в различных видах симметрии кубической сингонии

| Символ грани | Установленные грани | | Вид и формула симметрии [‡] | | | | | |
|--------------|---------------------------------------|---------------------|---|-------------------------------------|---|------------------------------------|---|------------------------------|
| | природный алмаз | синтетический алмаз | 23 (Т) | ш 3 (Th) | 432 (O) | 43m (Td) | m3m (Oh) | |
| {100} | + | | 3L ₂ 4L ₃ | 3L ₄ 4L ₃ 3PC | 3L ₄ 4L ₃ 6L ₂ | 3L ₄ 4L ₃ 6P | 3L ₄ 4L ₃ 6L ₂ 6PC | |
| {110} | + | | гексаэдр (во всех пяти видах кубической сингонии) | | | | | |
| {111} | + | | ромбододекаэдр (во всех пяти видах кубической сингонии) | | | | | |
| {hk0} | октаэдр тетраэдр (?) | октаэдр | тетраэдр | октаэдр | октаэдр | тетраэдр | тетраэдр | октаэдр |
| {hkl} | {hko} серия | - | пентагон- додэкаэдр | пентагон- додэкаэдр | пентагон- додэкаэдр | тетрагек- саэдр | тетрагек- саэдр | тетрагек- саэдр |
| {hkl} | {211}, {322} {hkk} серия | {311}, {711} | тригонтри- тетраэдр | тетрагон- триокта- эдр | тетрагон- триокта- эдр | тетрагон- триокта- тетраэдр | тригонтри- тетраэдр | тетрагон- триокта- эдр |
| {hkl} | {331}, {221} {332}, {hkl} серия | {221} | тетрагон- тригетра- эдр | тетрагон- триокта- эдр | тетрагон- триокта- эдр | тетрагон- тригетра- эдр | тетрагон- тригетра- эдр | тригонтри- октаэдр |
| {hkl} | {hkl} серия | - | пентагон- тригетра- эдр | пентагон- дододе- каэдр | пентагон- дододе- каэдр | пентагон- триокта- эдр | гексагет- раэдр | гексокта- эдр |

[‡] Обозначения даны в международном сокращенном символах и символах Шенфлиса.

виду симметрии, кроме гексоктаэдрического. Кристаллы октаэдрического и тетраэдрического **габитусов** известны для природного алмаза, хотя последние встречаются крайне редко. Например, С. Толанским [21] при просмотре большого количества микроалмазов из кимберлитовых трубок Южной Африки были обнаружены только четыре кристалла тетраэдрического габитуса с округлыми гранями. Имеющиеся в литературе данные по изучению кристаллов тетраэдрического габитуса свидетельствуют о том, что они являются либо фрагментами октаэдров, либо результатом искажения в процессе роста [22]. В редких случаях тетраэдрическая форма может быть обусловлена неравномерным развитием граней {111} шпинелевого двойника [16]. Таким образом, факт существования кристаллов алмаза тетраэдрического габитуса не вызывает сомнений, но как показывают конкретные примеры, нет большой необходимости снижать симметрию алмаза, чтобы объяснить происхождение этих кристаллов. Кристаллы с достоверно установленными плоскими габитусными гранями {hkk} и {hhl} в литературе не описаны. В случае, если грани с названными индексами не являются габитусными, их присутствие не дает информации в пользу какого-либо из пяти видов симметрии. Грани {hkl} отмечаются на кристаллах природного алмаза, однако к настоящему времени достоверно установлен только габитусный гексоктаэдр [2], являющийся общей формой планаксиального вида симметрии.

Среди кристаллов синтетического алмаза разновидности с гемиздрической симметрией не обнаружены. Гониометрическое изучение показало наличие граней {111}, {100}, {110}, {311}, редко {221}. Исключительно редко на кристаллах кубооктаэдрического габитуса появляются грани {711} [23]. Габитус кристаллов определяется обычно относительным развитием граней {100} и {111} [20]. Сравнительно редко встречаются кристаллы синтетического алмаза ромбододекаэдрического габитуса [24, 12].

Рассматривая морфологические данные для выявления симметрии алмаза, отмечаем, что имеющиеся доводы в пользу его гемиздрики весьма неубедительны. Однако вопрос осложняется тем, что с позиции гемиздрики октаэдрический кристалл можно рассматривать как комбинацию двух тетраэдров или как двойник прорастания тетраэдров. Действительно, некоторые кристаллы, гемиздрика которых не вызывает сомнений, иногда образуют "октаэдры". Например, крис-

таллы кубического нитрида бора ($BN_{\text{сф}}$). Структура $BN_{\text{сф}}$ подобна структуре алмаза. Атомы типа А и В (рис. I) в структуре являются, соответственно, атомами В и N. Тем не менее, даже в тех случаях, когда на кристаллах присутствуют только грани $\{III\}$ и $\{II\}$, и кристалл приобретает "октаэдрический" габитус, морфологические признаки четко отражают полярность структуры $BN_{\text{сф}}$ [II], чего нельзя сказать о кристаллах алмаза.

Если признать октаэдры алмаза двойниками прорастания тетраэдров (то же самое относится соответственно к тетрагонтриоктаэдрам, тригонтриоктаэдрам и гексоктаэдрам), то из трех основных аргументов в пользу гемизедрии, приводимых выше, обсуждение двух первых теряет смысл и остается единственный и основной третий аргумент. В работе [3] этот аргумент сформулирован следующим образом: "Существование двойника прорастания неоспоримо!". А.Е. Ферман [10] отмечал, что вопросы о гемизедрии и двойниковании так тесно связаны в алмазе, что их нельзя рассматривать отдельно. Речь идет о так называемых двойниках прорастания двух тетраэдров по закону Мооса-Розе, двойниковая плоскость (100). Если это действительно двойники, то следует признать гемизедрию алмаза. Если же алмаз отнести к планаксиальному виду симметрии, то такое образование не будет являться двойником, поскольку плоскость (100) является плоскостью симметрии отдельного кристалла [4]. Чтобы подчеркнуть насколько запутан этот вопрос в кристаллографии алмаза, отметим, что иногда кристаллы, внешне подобные двойникам прорастания тетраэдров, называют двойниками по "алмазному закону" [5].

Получение кристаллов синтетического алмаза в результате антискелетного роста [8,13] позволяет рассмотреть вопрос о существовании у алмаза двойников прорастания двух тетраэдров с учетом новых экспериментальных данных.

Хотя эксперименты по получению антискелетных кристаллов алмаза лишь моделируют процесс образования алмаза в природных условиях, тем не менее основные закономерности кристаллогенезиса должны быть общими. С учетом полученных экспериментальных данных об образовании антискелетов синтетического алмаза можно сказать следующее:

I) антискелетные кристаллы образуются при малых пересыщениях расплава металлов углеродом;

2) наряду с антискелетными кристаллами в продуктах опытов отмечаются октаэдры алмаза;

3) кристаллы октаэдрического габитуса кристаллизуются раньше антискелетов и являются генетически исходными для них;

4) кристаллы тетраэдрического габитуса в серии экспериментов с антискелетными кристаллами не обнаружены.

В результате торможения роста в направлениях, перпендикулярных $\{110\}$ и $\{100\}$, исходный кристалл октаэдрического габитуса трансформируется вначале в октаэдр, с входящими участками на месте ребер, а затем в кристалл, внешне подобный двойнику прорастания двух тетраэдров (рис. 2).



Рис. 2. Схема трансформации кристалла октаэдрического габитуса в антискелет

Полиэдр типа двойника прорастания двух тетраэдров может являться миметическим двойником, образованным двумя тетраэдрами (двойник низкосимметричных кристаллов имитирует высокосимметричный кристалл). Следует отметить, что механизм образования двойников прорастания кристаллов класса $\bar{4}3m$ обсуждался в литературе [18] для таких минералов, как тетраэдрит и борцит. Справедливость данного механизма образования двойников прорастания подтверждена экспериментально на примере образования двойников прорастания кристаллов синтетического алмаза кубического габитуса по флюоритовому закону [9]. Естественно, что данный механизм не имеет ничего общего с механизмом образования антискелетных кристаллов. Более того, двойники прорастания тетраэдрических кристаллов образуются в условиях высоких пересыщений [6], что характерно для двойников роста вообще. Антискелетные кристаллы синтетического алмаза, напротив, получены в условиях низких пересыщений расплава металлов углеродом.

Кристаллы, которые ошибочно можно рассматривать как двойники прорастания тетраэдров, известны не только для алмаза, но и для других высокосимметричных кристаллов, например для минералов группы платины [15].

Таким образом, на основании морфологических аспектов проблемы симметрии алмаза можно сделать вывод о несостоятельности аргументов в пользу гемизедрии данного минерала.

Литература

1. Белов Н.В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. М.: Изд-во АН СССР, 1947. 236с.
2. Варшавский А.В., Буланова Г.П. Микрокристаллы природного алмаза. - Докл. АН СССР, 1974, т. 217, № 5, с. 1069-1072.
3. Донней Г., Донней Дж.Д.Г. Симметрия и двойникование в алмазе. - Кристаллография, 1981, т. 26, вып. 6, с. 1282-1287.
4. Кузнецова В.Г., Шафрановский И.И. Кристалломорфология ахтарандита. - В кн.: Генезис минеральных индивидов и агрегатов. М.: Наука, 1966, с. 96-103.
5. Кухаренко А.А. Алмазы Урала. М.: Гостеолтехиздат, 1955. 515с.
6. Магомедов Х.А., Шефталъ Н.Н. Некоторые закономерности роста эпитаксиальных слоев GaAs. - Кристаллография, 1964, т. 9, вып. 6, с. 902-909.
7. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. М.: Наука, 1973. 223 с.
8. Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф. Некоторые аспекты генезиса антискелетных кристаллов алмаза. - В кн.: Экспериментальные исследования в связи с проблемой верхней мантии. Новосибирск, 1982, с. 104-110.
9. Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф., Чепуров А.И. Образование двойников прорастания синтетического алмаза, - Зап.ВМО, 1983, ч. II2, вып. 3, с. 354-358.
10. Ферсман А.Е. Кристаллография алмаза. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 565с.
11. Филоненко Н.Е., Никитина Т.П., Фельдгун Л.И. О форме кристаллов кубического нитрида бора. - Абразивы и алмазы, 1967, № 4, с. 1-3.
12. Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф. Морфологический ряд октаэдр-ромбододекаэдр кристаллов синтетического алмаза. - Сверхтвердые материалы, 1982, № 4, с. 6-8.

13. Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф. и др. Анти-скелетные кристаллы синтетического алмаза, - Докл. АН СССР, 1983, т. 270, № 4, с. 213-215.

14. Шафрановский И.И. Алмазы. М.: Наука, 1964. 174 с.

15. Шафрановский И.И. К вопросу о так называемых "двойниках прорастания" минералов группы платины. - Зап.ВМО, 1962, ч. 91, вып. I, с. 78-80.

16. Шафрановский И.И., Алядвин В.Ф., Боткунов А.И. Двойники алмаза тетраэдрического облика. - Зап.ВМО, 1966, ч. 95, вып. 5, с. 575-578.

17. Шеманин В.И. Гониометрическое изучение кристаллов синтетического алмаза. - Геол. и геофиз., 1966, № II, с. II6-II8.

18. Шефталъ Н.Н. О двойниках прорастания тетраэдрита и других кристаллов класса $\bar{4}3m$. - Кристаллография, 1971, т. 16, вып. 6, с. 1274-1277.

19. Шубников А.В. О возможных и невозможных структурных модификациях алмаза. - Тр. Ин-та кристаллографии АН СССР, 1955, вып. II, с. 5-17.

20. Bovenkerk H.P., Bundy F.P., Hall H.T., et al. Preparation of diamond. - Nature, 1959, v. 184, N 10, p. 14-18.

21. Moore M. Optical studies of diamond and their surfaces: review of the late professor Tolansky's work. - In: The properties of diamond. N.-Y., 1979, p. 245-277.

22. Seager A.F. The origin of a tetrahedral diamond. - Miner. Mag., 1979, v. 43, N 327, p. 377-387.

23. Strong H.M., Wentorf R.H. The growth of large diamond crystals. - Die Naturwissenschaften, 1972, N 59, p. 1-7.

24. Yamaoka S., Komatsu H., Kanda H., Setaka N. Growth of diamond with rhombic dodecahedral faces. - J. Crystal Growth, 1977, v. 37, p. 349-352.

ФОТОГОНИОМЕТРИЯ ФОРМ РАСТВОРЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО
АЛМАЗА

Округлые кристаллы природного алмаза – предмет давних споров минералогов и кристаллографов. Накопленные факты по зональности кристаллов свидетельствуют об образовании этих интересных объектов как в процессе роста, так и растворения. Морфология округлых кристаллов разнообразна. Различают октаэдровиды, додекаэдровиды, гексаэдровиды и некоторые другие формы. Тем не менее, при изучении внутреннего строения округлых кристаллов алмаза мало уделяют внимания внешней форме и наоборот, в работах, посвященных морфологии этих кристаллов, отсутствуют данные о зональности. Поэтому в большинстве случаев трудно сказать, о каких кристаллах в том или ином случае идет речь. Таким образом, вопрос о генезисе округлых кристаллов алмаза до сих пор не решен.

Одним из путей решения проблемы генезиса округлых алмазов является выявление особенностей морфологии тел роста и растворения. На поверхности кристаллов, подвергнутых растворению, широко развиты конические поверхности, установленные и впервые изученные И.И. Шафрановским [6], который, подчеркивая важность изучения конических поверхностей, пишет [8]: "Закон поясов, играющий основную роль в геометрии многогранников роста, необходимо дополнить законом конусовидных поверхностей, проявляющимся главным образом в геометрии форм растворения...". Однако до сих пор нет ни законов, относительно расположения конических поверхностей на кристалле, ни теории, объясняющей их образование. Причина – недостаточное количество информации о конических поверхностях на кристаллах.

Наиболее полную информацию о форме кривогранных кристаллов позволяет получить фотогониометрический метод. Его преимущества перед обычной гониометрией неоднократно обсуждались [2, 3, 7] и заключаются в следующем.

I. Полнота передачи формы кристаллов, недостижимая при измерениях на гониометре. Даже при тщательном изучении на нем кристаллов со сложной поверхностью часть информации теряется.

2. Фиксация световой картины на фотоматериале повышает наглядность метода и позволяет при необходимости возвращаться к анализу формы кристалла.

3. Значительно сокращается время измерения.

Однако фотогониометрический метод не может полностью заменить гониометрию вследствие низкой точности метода. Точность не превышает $\pm 20'30''$ [3]. Для уточнения сферических координат фотогониометрический метод можно сочетать с обычной гониометрией, хотя при изучении световой картины кривогранных кристаллов в большинстве случаев высокая точность не требуется.

В СКТЕ монокристаллов СО АН СССР автором настоящей статьи был изготовлен фотогониометр, в основу конструкции которого положена модель фотогониометра Мокиевского [3]. Прибор позволяет получать фотограммы световых сигналов на цилиндрической поверхности.

При построении фотогониометра были использованы узлы оптической скамьи ОСК-2ЦД. Все детали прибора (рис. 1) закреплены на станине (1) с помощью рейтеров, что позволяет перемещать части прибора и производить их юстировку, а при необходимости изменять расстановку отдельных деталей.

В качестве осветителя использован газовый лазер ЛГ-52-1 (2) с длиной волны генерируемого излучения 0,63 мкм. Фотокамерой служит цилиндр (4) длиной 105 и диаметром 74,6 мм, который укреплен на столике с регулировочными винтами. На передней части цилиндра имеется крышка с отверстием для пучка света. Между лазером и фотокамерой расположена ирисовая диафрагма (3), предназначенная для изменения диаметра пучка света. Кристаллодержатель (6) представляет собой супорт с вращающейся оправой, в центральной части которой находится юстировочная головка. В нее вставляется кристаллоносец с закрепленным на нем с помощью пастылина кристаллом. Оправа супорта перемещается с помощью реечного механизма по направляющим. В передней части супорта имеется упор, ограничивающий ход оправы при введении кристалла в фотокамеру.

Работа на фотогониометре сводится к следующему. Кристалл под микроскопом МБС-9 как можно точнее укрепляют на торце кристаллоносца. Затем кристаллоносец переносят на юстировочную головку. Для юстировки используют грани, которые в выбранной ус-

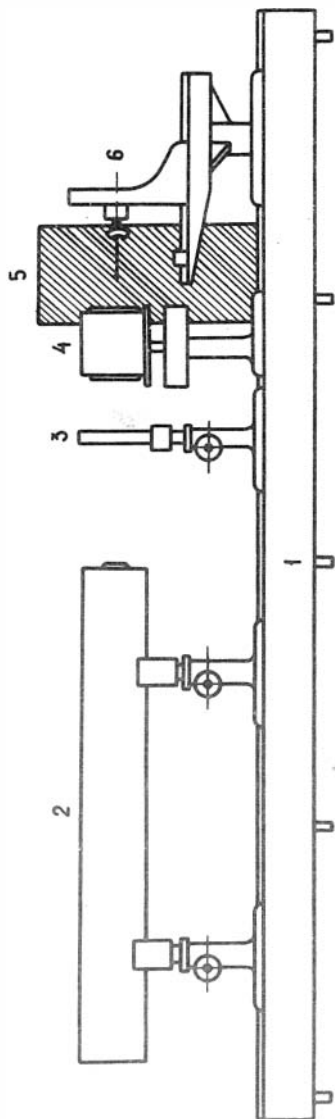


Рис. 1. Схема фотониметра с цилиндрической фотокамерой.
1 - станина; 2 - лазер ЛЛ-52-1; 3 - ирисовая диафрагма; 4 - цилиндрическая фотокамера; 5 - вспомогательный экран; 6 - кристаллодержатель.

тановке наклонены к оси прибора. Рефлексы от них наблюдаются на вспомогательном экране (5). Юстировку проводят так, чтобы рефлексы от одноименных граней проходили по одной линии.

После юстировки кристалла лазер выключают, в цилиндр вставляют фото пленку РТ-1 и прижимами плотно укрепляют на его внутренней стенке. Далее кристалл с помощью супорта передвигают до упора (вводят в фотокамеру) и включают лазер.

Лазер (2) посылает пучок параллельных лучей через ирисовую диафрагму (3) и отверстие в крышке цилиндра (4) на кристалл. Отражаясь от граней кристалла, пучок света попадает на фото пленку (рис. 2). При наличии сложной дифракционной картины от поверхности кристалла установка положения истинных рефлексов осуществляют облучением кристалла пучком белого света [2]. Для этого между лазером и диафрагмой устанавливают зеркало, при помощи которого пучок света от коллиматора направляют на кристалл. В зависимости от яр-

кости рефлексов и однородности световой картины время экспозиции составляет 5-40 секунд. В случае, если световые рефлексы

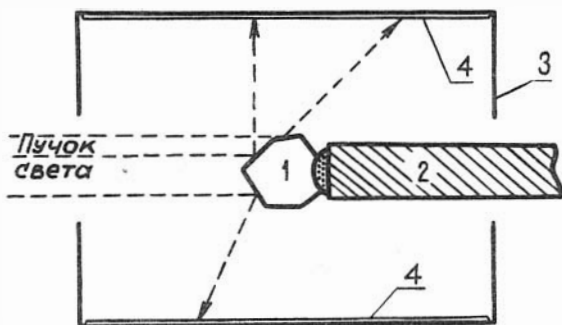


Рис. 2. Схема хода лучей света в цилиндрической фотокамере.

1 - кристалл; 2 - кристаллоносец; 3 - цилиндрическая фотокамера; 4 - фотопленка.

сильно различаются по своей интенсивности, производят два снимка. На первом, при длительной экспозиции, фиксируют слабые рефлексы и всю световую картину в целом. Однако при этом вокруг ярких рефлексов образуются широкие засветы - ореолы светорассеивания, что значительно снижает точность определения их координат. Поэтому второй снимок выполняют при меньшей экспозиции. Вся процедура получения фотографии вместе с обработкой фотоматериала занимает не более 30-40 мин.

Фотограмма представляет собой развертку цилиндрической поверхности, и градусная сетка соответствует в этом случае картографической проекции Меркатора [2]. Изолинии φ образуют семейство прямых, параллельных образующей цилиндра, а изолинии ρ - второе семейство параллельных прямых, перпендикулярное к первому (рис. 3). На развертке цилиндра вводится система прямоугольных координат X, Y . Удаление рефлекса от центральной линии фотографии ($\rho = 45^\circ$) зависит от угла соответствующей грани

$$y = R \operatorname{ctg} 2\rho,$$

а координата X того же рефлекса определяет угол φ грани

$$x = \pi R \varphi / 180.$$

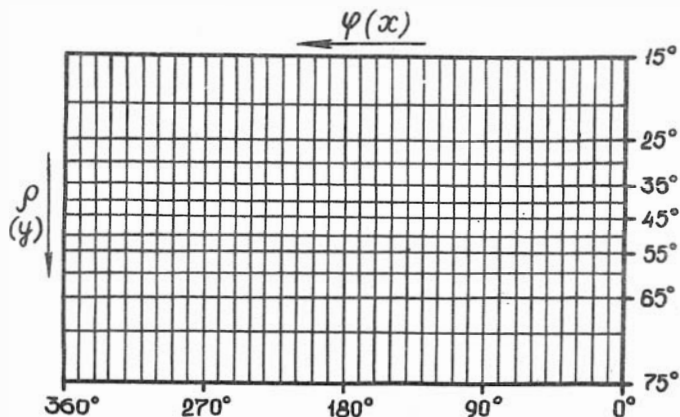


Рис. 3. Градусная сетка на развертке цилиндрической поверхности.

Для расшифровки фотোগраммы необходимо знать сферические координаты хотя бы одной грани (опорная грань). В качестве опорных, в зависимости от ориентировки кристалла, использовали грани $\{111\}$, $\{110\}$, $\{100\}$.

Угловые поправки, вследствие различного размера кристаллов, вводили по формуле из работы [2]:

$$y' = R \operatorname{ctg} 2\rho + r/2 \cos \rho$$

С учетом поправок были составлены таблицы сферических координат ρ и φ .

При измерении кристаллов в нестандартной установке пересчет координат граней и расчет символов производили по известным формулам из работы [1].

На фотогониометре были изучены частично растворенные кристаллы синтетического алмаза с развитыми в различной степени холмиками растворения.

Синтез алмаза проводили в системе Ni-Mn-C на аппарате типа "разрезной куб" [4]. Исходные параметры синтеза составляли $T=1400-1450$ °C, $P=50-60$ кбар. Для получения растворенных кристаллов алмаза опыты проводили в режиме падения давления [5]

таким образом, что растворение кристаллов происходило в области термодинамической стабильности графита. Различная степень растворенности кристаллов достигалась изменением продолжительности экспериментов. Размер кристаллов составлял 0,2–0,7 мм.

Перед фотогонометрическим изучением кристаллы исследовали с помощью микроскопа МБС-9 и растрового электронного микроскопа JSM-35. После этого были отобраны наиболее характерные кристаллы, удобные для фотогонометрии. Для изучения кристаллов на растровом электронном микроскопе производили их металлизацию, что имеет немаловажное значение при фотогонометрии. Наличие непрозрачной пленки на поверхности кристалла исключает возможность возникновения ложных рефлексов за счет внутреннего отражения света в кристаллах.

Исходные кристаллы алмаза имели кубооктаэдрический габитус с преимущественным развитием граней $\{III\}$. В качестве второстепенных присутствовали грани $\{II3\}$ и $\{II0\}$. Кристаллы не содержали "нитевидных" и крупных площадных включений.

Растворение кристаллов начинается с образования на гранях $\{100\}$ квадратных пирамидальных ямок, сложенных гранями тетрагонтриоктаэдра. Размер ямок не превышает 1–2 мкм. Малый размер ямок не позволил измерить координаты граней, которыми они сложены, вследствие сильных дифракционных эффектов рассеяния света. Расширяясь и углубляясь, ямки сливаются, оставляя между собой возвышенные участки поверхности – холмики растворения.

Рассмотрим морфологию трех наиболее показательных кристаллов алмаза, иллюстрирующих различные этапы растворения.

Кристалл I. На рис. 4а приведена стереографическая проекция асимметрично растворенного кристалла, еще сохранившего исходный облик. На кристалле сохранились ростовые грани $\{III\}$ и часть граней $\{II3\}$ и $\{II0\}$. Грани $\{III\}$ большей частью неровные с многочисленными криволинейными треугольными выступами и понижениями. Ребра между гранями $\{III\}$ сглажены и покрыты штриховкой. На месте граней $\{100\}$ расположены поверхности, состоящие из пирамидальных холмиков растворения. Поверхность холмиков покрыта штриховкой различной интенсивности, придающей холмикам вид конусов. Наличие штриховки на кристалле создает на фотোগрамме три системы зональных кривых, состоящих из множества световых точек. Исследование кристалла в белом свете

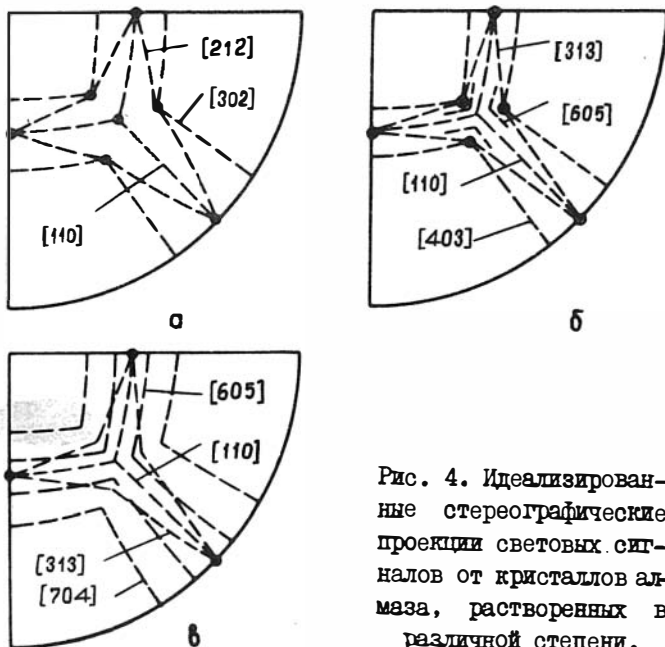


Рис. 4. Идеализированные стереографические проекции световых сигналов от кристаллов алмаза, растворенных в различной степени.

показало, что все точки зональных кривых окрашены в разные цвета спектра. Только точки, соответствующие граням $\{110\}$, не имеют заметной окраски. Таким образом, световые точки зональных кривых, кроме точек, соответствующих граням $\{110\}$, являются дифракционными максимумами и обусловлены дифракцией света от штриховки на кристалле. Тем не менее, не исключено наличие в зональных кривых истинных рефлексов от реально существующих граней. Колебания расстояний между штрихами приводят к разбросу дифракционных максимумов и их наложению. В этом случае истинные рефлексы могут оказаться перекрытыми [2]. Штриховке на гранях и на месте ребер граней $\{111\}$ соответствуют зональные кривые с осью $[110]$. Штриховка на холмиках растворения и частично на остальной части кристалла образует зональные кривые с осью $[212]$ и слабые зональные кривые с осью $[302]$. Эти зоны пересекаются в точках $\{223\}$. Повышенная яркость и сгущения световых точек в этой части позволяют предположить наличие граней $\{223\}$ на холмиках растворения.

Следует отметить, что рефлексы и большинство зональных кривых от изученных нами кристаллов являются размытыми по площади. Рефлексы представляют собой световые пятна с угловыми размерами от 1° до 3° . Поэтому при определении координат за проекцию нормали к данной грани принимали центр тяжести соответствующего рефлекса. Рефлексам, размытым по площади, удовлетворяют несколько символов. Опираясь на правило Браве, мы выбирали из них наиболее простые.

Кристалл 2. Следующий кристалл, стереографическая проекция которого изображена на рис. 4б, растворен в большей степени. Исходные грани сохранились только с одной стороны кристалла. Поверхность растворения состоит исключительно из пирамидальных холмиков, покрытых тонкой штриховкой. Световая картина от холмиков растворения характеризуется наличием четырех систем зональных кривых, состоящих из дифракционных максимумов. К истинным рефлексам относятся только световые точки, соответствующие граням $\{110\}$ и $\{334\}$. Как и в случае с кристаллом I, присутствуют зональные кривые, имеющие символы зональных осей $[110]$. Кроме них имеют место зональные кривые с осью $[313]$. В виде отдельных фрагментов прослеживаются зональные кривые с осями $[403]$ и $[605]$. В световой картине наблюдаются также световые треугольники, состоящие, как и зональные кривые, из дифракционных максимумов. По своему положению световые треугольники соответствуют грани тетрагонтриоктаэдра на холмиках растворения. Сферические координаты крайних точек треугольников приведены в табл. I и на рис. 5.

Вершина A треугольников соответствует приблизительно граням $\{334\}$ ($\rho = 46,5-47^\circ$) или $\{556\}$ ($\rho = 49-50^\circ$). Соответственно стороны АВ треугольников отвечают зональным кривым с осями $[403]$ или $[605]$. Сторона B_1B_2 треугольников имеет более или менее постоянное полярное расстояние $\rho = 44,5-45,5^\circ$. Грани $\{110\}$ также

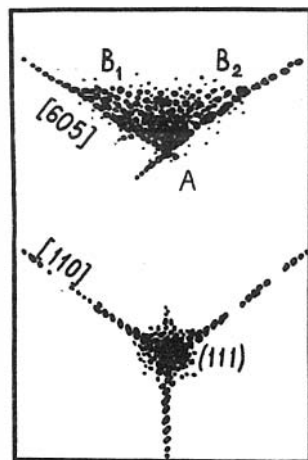


Рис. 5. Фрагмент световой картины от кристалла 2.

Сферические координаты вершин световых треугольников $AB_1B_2^*$

| № кристалла | A | | | B_1, B_2 | | |
|-------------|--------------|--------------|--------|-----------------|-----------------|--------|
| | φ | ρ | СИМВОЛ | φ | ρ | СИМВОЛ |
| 2 | 45° | 47° | {334} | $44-45^\circ$ | $38-39^\circ$ | {345} |
| | $44,5^\circ$ | $49,5^\circ$ | {556} | $44,5-45^\circ$ | $33-33,5^\circ$ | {465} |
| | 45° | 50° | | $45-45,5^\circ$ | $32,5^\circ$ | |
| 3 | $44,5^\circ$ | $46,5^\circ$ | {334} | $44,5-45^\circ$ | $37,5^\circ$ | {345} |
| | $45,5^\circ$ | $50,5^\circ$ | {556} | $45,5^\circ$ | $33-34^\circ$ | {465} |
| | 45° | $54,5^\circ$ | {III} | $45-46^\circ$ | $26-28^\circ$ | {489} |

* - сферические координаты приведены в элементарный сектор

присутствующие на холмиках растворения, имеют полярное расстояние 45° . Таким образом, световые сигналы, составляющие стороны B_1B_2 треугольников и рефлексы от граней {110}, образуют малый круг, соответствующий почти правильному конусу на холмиках растворения, ось которого является L_4 . Угол при вершине конуса $2\varepsilon = 45^\circ$.

Кристалл 3. Стереографическая проекция на рис. 4в дает представление о третьем исследованном кристалле. Асимметричность растворения проявлена на этом кристалле особенно ярко. С одной стороны на кристалле сохранились грани {100}, {III}, {3II} и {110}. Со стороны, подвергнутой растворению, кристалл состоит из нескольких крупных и множества мелких конусов растворения. Конусы сложены выпуклыми гранями тетрагон-триоктаэдра, покрытыми штриховкой различной интенсивности и направления. Ребра тетрагон-триоктаэдров срезаны гранями {110} с крупной ромбовидной штриховкой. Световая картина от поверхности кристалла представляет собой сочетание зональных кривых, кругов и световых треугольников, состоящих из дифракционных максимумов. Широко развиты зональные кривые, обусловленные штриховкой на конусах. Степень развития и яркость зональных кривых убывает в ряду [605], [110], [704], [313]. Зональные кривые с символом оси [313] образованы штриховкой на гранях {110}. Остальные зональные кривые образованы сложной штриховкой на гранях тетрагон-триоктаэдров конусов растворения.

Световые треугольники по своему положению и координатам крайних точек аналогичны треугольникам от предыдущего кристалла (табл. I). Стороны V_1V_2 и грани $\{110\}$ образуют малый круг соответствующих конусов поверхности с осью $[001]$ и углом при вершине $2\varepsilon = 45^\circ$. Другое коническое сечение проходит через точки $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, $(\bar{5}06)$, $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$. Ось этого конуса имеет символ $[083]$. Угол при вершине составляет $2\varepsilon = 40^\circ$. Кроме этого, присутствует фрагмент конического сечения, проходящий через точки $(\bar{1}\bar{1}\bar{1})$, (479) , $(\bar{1}01)$.

Фотогониометрическое изучение кристаллов синтетического алмаза, подвергнутых частичному растворению в расплаве Ni-Mn при высоких P-T параметрах, позволило обнаружить тонкое строение и эволюцию формы конусов растворения. При прогрессирующем растворении развитие ямок растворения приводит к образованию пирамидальных холмиков, ограниченных гранями $\{223\}$ и $\{110\}$. Грани $\{110\}$ имеют ромбовидную штриховку по $[212]$. Грани $\{223\}$ покрыты штриховкой по направлениям $[302]$ и $[212]$. При дальнейшем растворении грани $\{223\}$ сменяются более крутыми округлыми гранями $\{334\}$ с развитием на них до четырех систем штриховки. В процессе растворения символы направлений штриховки возрастают в следующем порядке $[110]$, $[212]$, $[302]$, $[313]$, $[403]$, $[605]$, $[704]$. На гранях $\{110\}$ конусов растворения ромбовидная штриховка по $[212]$ сменяется штриховкой по $[313]$. В конечном счете холмики преобразуются в конусы растворения вокруг четверных осей симметрии. Угол при вершине конусов составляет 45° . Кроме основных конусов образуются конусовидные поверхности в виде отдельных фрагментов (рис. 6).

В целом, конечная форма растворения представляется как комбинация граней ромбододекаэдра, кривогранного тетрагон-триоктаэдра и описывается шестью конусами с углами 45° при вершине.

Возвращаясь к преимуществам фотогониометрии, можно отметить, что она является незаменимым методом при исследовании мелких кристаллов со сложной поверхностью. Присутствие узких граней

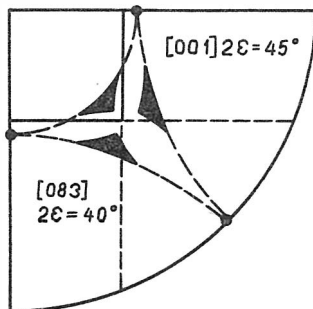


Рис. 6. Стереографическая проекция конусов растворения на кристаллах синтетического алмаза.

или микроскопических неровностей на исследуемых кристаллах делает невозможным их измерение на двукружном гониометре вследствие дифракционных эффектов. Фиксация полной световой картины на фотогониометре позволяет охарактеризовать форму и строение таких кристаллов по виду дифракционных картин. Эта характеристика существенно облегчается после предварительного изучения кристалла под микроскопом. Наиболее эффективен в этом отношении растровый электронный микроскоп. Сопоставление фотографий кристалла и фотографий позволяет получить максимум информации о его форме. Частным примером такого сопоставления является приведенное в работе соответствие зональных кривых на фотографии и штриховки на кристалле, направление которой соответствует осям зональных кривых.

Литература

1. Булах А.Г. Графика кристаллов. М.:Недра, 1971. II2 с.
2. Глазов А.И. Методы морфометрии кристаллов. Л.: Недра, 1981. I47с.
3. Моклевский В.А., Джафаров Ч.Д. Перспективы фотогониометрического исследования кристаллов со сложной поверхностью. - Зап. ВМО, 1963, ч. 92, № I, с. 15-25.
4. Ран Э.Н., Малиновский И.Ю. Кубический двухступенчатый аппарат с гидравлическим приводом. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1974-1975). Новосибирск, 1975, с. 149-154.
5. Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф., Малиновский И.Ю. Признаки и причины неконтролируемого изменения давления в процессе синтеза алмаза. - В кн.: Экспериментальные исследования в связи с проблемой верхней мантии. Новосибирск, 1982, с. III-128.
6. Шафрановский И.И. Конусовидные поверхности на кристаллах минералов. - В кн.: Минер. сб. Львов. геолог. о-ва. Львов: Изд-во ун-та, 1951, № 5, с. 51-64.
7. Шафрановский И.И. Кристаллы минералов. ч.2. Кривогранные, скелетные и зернистые формы. М.: Гостеолтехиздат, 1961. 332с.
8. Шафрановский И.И., Мокиевский В.А. Додекаэдронды и октаэдронды на кристаллах. - В кн.: Минер. сб. Львов. геолог. о-ва, Львов: Изд-во ун-та. 1952, № 6, с. 35-42.

РЕНТГЕНО- И ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ИСКУССТВЕННЫХ АЛМАЗОВ

Как известно, практически все образцы природного алмаза люминесцируют при рентгеновском возбуждении [4]. Рентгенолюминесценция (РЛ) природных алмазов достаточно изучена, ее исследованию посвящены десятки работ. Причиной такого внимания явилось широкое применение метода РЛ на алмазных месторождениях. Между тем РЛ искусственных алмазов мало изучена. В настоящей работе исследованы рентгено- и термолюминесценция (РЛ, ТЛ) нескольких разновидностей искусственных алмазов, синтезированных с использованием расплавов металлов в различных условиях [7] и отличающихся поэтому по своим морфологическим характеристикам (табл. I).

Установка для получения спектров РЛ состоит из рентгеновского аппарата УРС I,0 (трубка БСВ-2В, 20 мА, 50 кВ), азотного металлического вакуумного криостата, на хладопроводе которого в In или Рь обойме помещался образец, и светосильного дифракционного монохроматора МДР-2. Возбуждение производилось через окно из Ве фольги, регистрация — через кварцевое окно криостата. Из-за прозрачности алмаза для X-лучей эффективность возбуждения сравнительно низкая и измерения проводились, как правило, на сериях (до 10 шт.) из нескольких кристаллов размером 0,2–0,5 мм с идентичными морфологическими характеристиками. Излучение РЛ фокусировалось на входную щель МДР-2, измерение его проводилось с помощью охлажденного до (-40°C) ФЭУ-83, чувствительного в диапазоне 350–1200 нм, регистрация — на ЭШВ 60 МЗ. Регулировка температуры при ТЛ в режиме термостатирования или нагрева по линейному от времени закону с $\beta \sim I$ град проводилась с помощью изотропного терморегулятора ПИТ-3Б и линейного задатчика напряжения.

Спектры РЛ искусственных алмазов занимают широкий диапазон от 400 до 1000 нм. В видимой области доминирует широкая полоса 480–750 нм с максимумом при 500–600 нм, на коротковолновом склоне которой наблюдается, как правило, более слабая полоса 400–500 нм (рис. I). Как уже отмечалось [5,6], в области 480 нм в РЛ присутствует тонкая структура, основная широкая полоса РЛ также

Основные особенности изученных разновидностей
искусственного алмаза

| № образца | Описание образцов алмазов |
|-----------|--|
| 1 | Серо-зеленые кристаллы марки АСС 630/500, кубооктаэдрического габитуса, с незначительным развитием граней {110}, с нитевидными включениями. Грани {100} и {111} с элементами скелетного строения, присутствуют индукционные и сколовые поверхности, огранка неполная. |
| 2 | Поликристаллический агрегат крупных скелетных кристаллов октаэдрического габитуса с большим количеством включений. Агрегат покрыт мелкими кристалликами серого цвета. |
| 3 | Параллельный агрегат желтых кристаллов октаэдрического габитуса с второстепенными гранями {110}. Грани {111} с многочисленными треугольниками антискелетного роста, {110} зеркально-гладкие, включения редки. |
| 4 | Желтые кристаллы кубооктаэдрического габитуса с небольшим развитием граней {110} и {311}. Все грани зеркально-гладкие, на некоторых отмечается незначительное развитие углублений (слабая скелетность граней). Кристаллы изометричные, незначительно развиты индукционные поверхности, огранка почти полная, в них слабо развиты нитевидные включения. |
| 5 | Желтые кристаллы октаэдрического габитуса с небольшим развитием граней {110}, без нитевидных включений. Грани {111} и {110} зеркально-гладкие, плоские. Кристаллы изометричные, огранка неполная. |
| 6 | Непрозрачные, с черной поверхностью кристаллы кубического габитуса. Центральная часть серо-зеленая, полупрозрачная, грани матовые, плоские, огранка полная. |

Кристаллы 2,3,5,6 выращены на многопуансонном аппарате высокого давления типа "разрезная сфера" в лаб. 37 ИГиГ

неэлементарна. При повышении температуры от 80 до 350 К интенсивность РЛ уменьшается в 2 раза, монотонно, по ступенчатому за-

кону в алмазах со слабой ТЛ и немонотонно, с экстремумами в области пиков ТЛ, в случае интенсивной ТЛ (рис.2, кривая 7). Кроме широких полос в видимой области спектра для всех кристаллов искусственного алмаза обнаружена новая система относительно узких линий с максимумами при 880, 912, 945 нм, не описанная ранее в литературе.

Интенсивность РЛ в этой системе практически не зависит от температуры, отношение $I_{\text{вид.}}/I_{\text{ИК}}$ варьирует от 1,3 до 20 (рис.1) в различных кристаллах.

В РЛ изученного для сравнения природного алмаза наблюдается широкая полоса 300–750 нм, полосы в ИК не наблюдаются. Отмеченные вариации относительных интенсивностей, разные температурные зависимости указывают на различную природу центров, ответственных за РЛ в видимой и ИК областях спектра.

В целом, как и следовало ожидать, спектры РЛ в видимой области оказались близкими к спектрам катодоллюминесценции (КЛ) искусственных алмазов [8], которые определяются теми же двумя широкими полосами 400–500 и 480–750 нм. Достигаемая при КЛ более высокая плотность возбуждения позволяет наблюдать на фоне широких полос системы узких линий с безфонными линиями при 503 нм (НЗ), 484 нм, 575 нм и др. [1].

В спектре РЛ природного алмаза наблюдалась широкая полоса

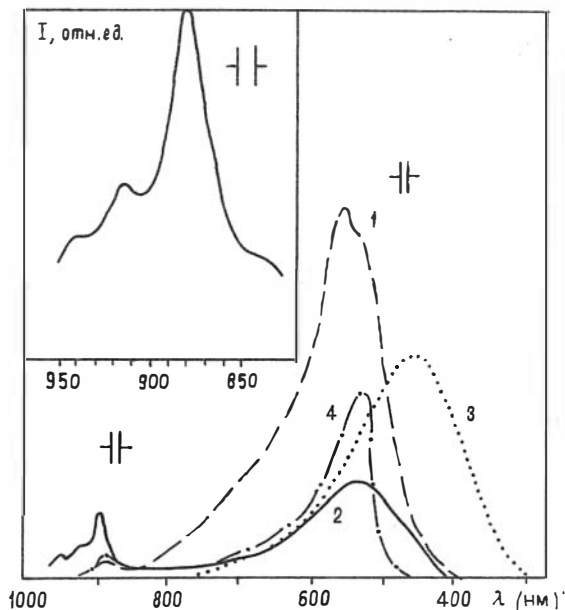


Рис. 1. Спектры РЛ (1,2,4) для различных образцов (табл. I.) искусственного алмаза, 3 - для природного алмаза при 300 К. Вставка-деталь спектра 2 в ИК области.

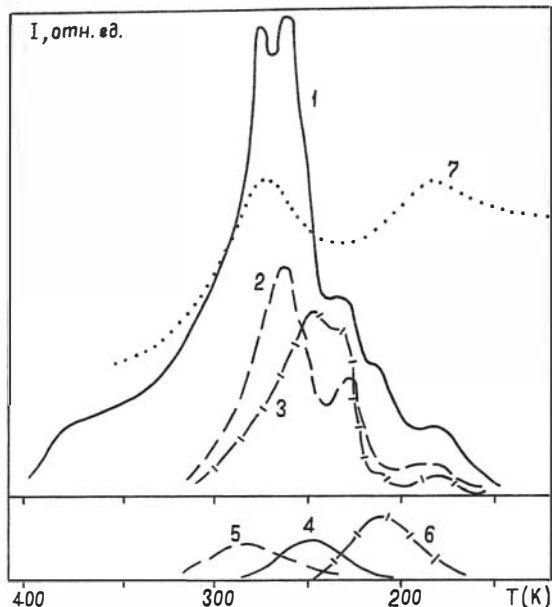


Рис. 2. Кривые ТЛ (1-6) для различных образцов (табл. I) искусственного алмаза, полученные после X-возбуждения при 80 К, 7 - температурная зависимость РЛ (образец № 2, длина волны 600 нм).

она связана с протяженными дефектами в кристалле. При этом причины такого сильного уширения спектральных полос могут быть следующие:

а) пространственная близость одинаковых фрагментов и в результате расщепление отдельных уровней в квазинепрерывную зону состояний, как это предполагается в случае VI (N9) [4]. В результате в РЛ природных алмазов наблюдается известная полоса А (300-750 нм).

б) расположение идентичных локальных центров в разных точках поля напряжений протяженного дефекта, как в случае $N_3 V$ - центров около азотных сегрегаций в плоскостях куба N_3 (100). В результате в спектре фотолуминесценции природных алмазов с голубой луминесценцией (тип Ia преимущественно) появляется широ-

с максимумом 450-440 нм, которая, по мнению авторов [4], характерна для кристаллов типа Ia с низким содержанием центров N_2 ($< 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$) и VI (N9) ($< 2 \cdot 10^{17}$) и связывается с проявлением краевой компоненты дислокаций 60° типа. Можно ожидать, что ту же природу имеет голубая полоса 400-500 нм в РЛ искусственного алмаза.

Что касается основной широкой полосы 480-750 нм в РЛ искусственных алмазов, то логично ожидать, что

кая оранжевая полоса 500 нм, а также непрерывный спектр центров захвата носителей заряда по энергиям термической активации [2].

Рентгеновское облучение искусственных алмазов создает запас светосумм на центрах захвата. Положение пиков ТЛ оказывается различным для кристаллов разновидностей I-6 в диапазоне 80-500 К, основные пики наблюдаются в области 160-350 К, как в случае электронного возбуждения [8], основное свечение ТЛ происходит в видимой области спектра. Количество пиков ТЛ в некоторых образцах достигает шести. Возбуждение алмазов при комнатной температуре приводит к запасу незначительных светосумм в пиках 380-400 К, что сходно с результатами [3] для УФ возбуждения. Положение пиков ТЛ, энергии термической активации центров захвата, рассчитанные по приближенной формуле $E_T = T_M / 500$ (эВ) [3], приведены в табл.2. Максимальные светосуммы запасаются в кристаллах I-3 разновидностей. В этом случае наблюдается интенсивное послесвечение (ПСВ) алмазов, медленно затухающее по гиперболическому закону после окончания возбуждения. Применение известной техники "вымораживания" [2] показывает, что при комнатной температуре имеет место чисто термостимулированное опустошение центров захвата в процессе ПСВ, тогда как после возбуждения при 160 К вклад туннельной, не зависящей от температуры кристалла компоненты в ПСВ составляет до 80%. Таким образом, с уменьшением глубины заполняемых центров захвата роль туннельного механизма их опустошения растет, что, как правило, связывается с возрастанием степени делокализации волновых функций центров захвата. Подобный

Таблица 2

Положение пиков ТЛ (К) и энергии термической активации (эВ, в скобках) центров захвата носителей заряда

| № образца | T_M (E _T) | | | | | |
|-----------|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| 1 | 182(0,36) | 215(0,43) | 232(0,46) | 262(0,52) | 283(0,56) | 380(0,76) |
| 2 | 182(0,36) | - | 230(0,46) | - | 273(0,54) | - |
| 3 | 182(0,36) | 215(0,43) | 236(0,48) | 248(0,49) | - | - |
| 4 | - | - | - | 250(0,50) | - | - |
| 5 | - | - | - | - | 280(0,56) | - |
| 6 | - | 215(0,43) | - | - | - | - |

эффект наблюдался ранее одним из авторов в природных алмазах различных типов [2].

Приведенные данные указывают на чувствительность РЛ и ТЛ к характеристикам искусственного алмаза, определяемым в значительной мере условиями их образования. Это дает возможность целенаправленно изменять эти свойства.

Авторы выражают благодарность Чепурову А.И., Пальянову Ю.Н., Федорову И.И. за предоставленные для исследований кристаллы искусственного алмаза с описанием их морфологических особенностей.

Литература

1. Вишневикий А.С., Малооголовец В.Г., Никитюк А.Ф. и др. О некоторых особенностях катодолюминесценции синтетических алмазов. - Синтетические алмазы, 1975, вып. 3, с. 7-11.
2. Елисеев А.П., Соболев Е.В. Туннельная люминесценция в природных алмазах. - Сверхтвердые материалы, 1979, № 1, с.19-25.
3. Никитин А.В., Безруков Г.Н., Варагин В.С. и др. Термолюминесценция искусственных алмазов. - Физика твердого тела, 1968, т.10, № 1, с. 243-247.
4. Соболев Е.В., Дубов Ю.И. О природе рентгенолюминесценции алмаза. - Физика твердого тела, 1975, т.17, № 4, с.1142-1144.
5. Соболев Е.В., Дубов Ю.И. О некоторых особенностях рентгенолюминесценции природных и синтетических алмазов. - Синтетические алмазы, 1979, вып.2, с. 3-10.
6. Челюшкин А.Г., Лаптев В.А., Резник Б.И. и др. О рентгенолюминесценции монокристаллов синтетического алмаза. - В кн.: Люминесцентные приемники и преобразователи рентгеновского излучения. IV Всесоюз. симпозиум. Иркутск, 1982, с.121.
7. Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф. и др. Признаки и причины неконтролируемых изменений давления в процессе синтеза алмаза. - В кн.: Экспериментальные исследования в связи с проблемой верхней мантии. Новосибирск, 1982, с. III-128.
8. Walsh P.S., Lightowers E.C., Collins A.T. Thermoluminescence and phosphorescence in natural and sythetic diamond. - J. Luminescence, 1971, N 4, p. 369-392.

МЕТАЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СПЛАВОВ
СИСТЕМ Ni-C И Ni-Mn-C, ПОЛУЧЕННЫХ ПРИ ВЫСОКИХ P-T
ПАРАМЕТРАХ

Одним из основных способов получения искусственного алмаза является синтез его из графита при высоких P-T параметрах в присутствии расплава металлов (Ni, Mn, Fe и т.п.). Металлографический анализ продукта опытов позволяет установить фазы, образующиеся совместно с алмазом и при последующем охлаждении образцов, и изучить взаимоотношения между ними. Это дает возможность лучше понять условия и особенности образования кристаллов алмаза.

Системы Ni-C и Ni-Mn-C широко используются для синтеза алмазов. Данные по фазовому составу и структурам сплавов, образующихся в этих системах, имеются в работах [1-3, 8, 13-15].

В системе Ni-C при атмосферном давлении стабильными фазами являются: твердый раствор никеля с углеродом, графит и расплав, насыщенный углеродом [10]. При высоких давлениях графит сменяется алмазом. Сосуществование алмаза с металлическим расплавом возможно лишь при давлении более 52,5 кбар [15]. При высоких скоростях охлаждения в системе Ni-C может образоваться метастабильный карбид Ni_3C [3, 8, 14].

В системе Ni-Mn-C известно большое количество соединений, представляющих собой карбиды $(Mn, Ni)_x C_y$ и твердые растворы $(Mn, Ni)_7 C$ [1, 10, 13]. Из них в равновесии с расплавом могут находиться только карбид типа $Mn_7 C_3$ и твердые растворы ϵ, δ и δ' [2, 10, 13], а образоваться совместно с алмазом или графитом могут лишь карбид $(Mn, Ni)_7 C_3$ и δ -фаза [2].

В данной работе приведены результаты металлографического изучения фазового состава и структур сплавов систем Ni-C и Ni-Mn-C, полученных при высоких температурах и давлениях.

Методика исследований

В качестве объекта металлографических исследований использовали спеки, полученные на многопуансонном аппарате высокого давления типа "разрезная сфера". Описание рабочих ячеек и мето-

дики проведения экспериментов изложены в работах [II, I2]. Исходными материалами для синтеза алмаза служили таблетки графита марки МГ-ОСЧ и предварительно опрессованный "эвтектический" сплав $MnO, 6NiO, 4$ или металлический Ni. Образцы для опытов приготавливались послойным заполнением ампулы из обожженного талька графитом и металлом. Опыты проводились при давлениях 40-60 кбар и температурах 1000-1500°C. Длительность их была от нескольких минут до двух часов. В конце опыта образец постепенно охлаждали или закачивали до комнатной температуры при постоянном давлении. Затем его извлекали из ампулы и готовили шлифы по различным сечениям. Поверхность шлифов изучали в отраженном свете под микроскопами МИН-8, МБИ-15.

Для определения химического состава фаз шлифы приготавливали в таком виде, чтобы они были пригодны как для металлографического изучения, так и для рентгеноспектрального микроанализа по методике Ю.И.Маликова [7]. Количественный анализ проводили на приборе ЖХА - 5. В качестве эталонов использовали металлические Ni и Mn. Дебаграммы получены на аппарате УРС-55 (камера РКД-57, CuK_{α} - излучение).

Для выявления особенностей структур и изучения взаимоотношений различных фаз полированные поверхности шлифов подвергали травлению в кислоте. Шлиф погружали в кипящий раствор разбавленной азотной кислоты на 3-5 сек., затем промывали водой и этиловым спиртом.

Результаты

С и с т е м а Ni-C. В образцах после опыта присутствует перекристаллизованный металл (твердый раствор никеля с углеродом) с алмазом или с перекристаллизованным графитом. Часто наблюдается также исходный непрореагировавший графит.

Металлическая фаза в нетравленном шлифе выглядит однородно. После обработки кислотой проявляется структура металла, определяющаяся, по-видимому, режимом проведения опытов, в частности характером снижения температуры. При медленном охлаждении образуются округлые изометричные зерна, содержащие 97,5-98 вес.% Ni (остальное углерод). Наблюдается ориентированный характер кристаллизации зерен: укрупнение зерна от центра метал-

лической шайбы к периферии. При быстром охлаждении зерна Ni имеют дендритную форму (рис.1).

В случае присутствия перекристаллизованного графита последний образует пластинчатые и призматические кристаллы, сростки либо рассеянные округлые выделения. Характерно, что мелкие округлые выделения графита размером 0,001-0,015 мм имеют гладкую поверхность, а более крупные (0,04-0,1 мм) - поверхность со скульптурой типа рыбьей чешуи. Агрегаты графита размером 0,1-0,13 мм имеют форму четырех-восьмилистника и являются сферолитами (рис.2).



Рис. 1. I - зерна Ni, образованные при быстром охлаждении. Система Ni-C. Травление в HNO_3 разб. (1:1)



Рис. 2. Характерные формы выделений перекристаллизованного графита, система Ni-C

При приготовлении шлифа присутствующие в металле зерна алмаза выкраиваются. Это затрудняет операцию приготовления шлифа и исключает возможность изучения в нём взаимоотношений кристаллов алмаза с ассоциирующими фазами.

С и с т е м а Ni-Mn-C. После опыта в образцах наблюдали исходный или перекристаллизованный металл; присутствовал обычно карбид, алмаз или перекристаллизованный графит, иногда наблюдали исходный непрореагировавший графит. Кристаллы карбида и перекристаллизованного графита хорошо видны на поверхности шлифа без травления.

К а р б и д присутствует в виде кристаллов игольчатой или призматической формы с гексагональным сечением. Часто встречаются скелетные кристаллы, иногда наблюдаются выделения карбидов округлой формы. Как правило, в одном образце присутствуют несколько генераций карбида, различающихся размерами кристаллов и с четко выраженной последовательностью выделения. Например, наблюдаются кристаллы карбида первой генерации размером 0,30-0,75 мм и кристаллы карбида второй генерации 0,05-0,25 мм. Кроме того, присутствуют мелкие игольчатые кристаллы 0,002-0,005мм, образованные при раскристаллизации эвтектического расплава. Разделение кристаллов карбида на различные генерации сделано на основании критериев, приведенных в работе [4].

Таблица I

Результаты микрозондового анализа карбида, вес. %

| Mn | Ni | Mn + Ni | C |
|------|-----|---------|-----|
| 87,9 | 3,2 | 9I,1 | 8,9 |
| 86,5 | 5,1 | 9I,6 | 8,4 |
| 88,0 | 3,7 | 9I,7 | 8,3 |

Микрозондирование состава карбида показало, что суммарное содержание Ni + Mn составляет 9I,1-9I,7 вес. % (табл. I). Остаток отвечает содержанию в карбиде углерода и соответствует его количеству в карбиде Mn_7C_3 . Это согласуется с данными работ [1,2,9].

Перекристаллизованный графит встречается в виде пластинчатых и призматических кристаллов 0,45-0,75 мм, их сростков, а также в виде сферолитов 0,08-0,15 мм (рис.3). Все образования перекристаллизованного графита имеют идентичные рентгенограммы, но существенно отличаются от рентгенограмм исходного графита. По сравнению с последним, на рентгенограммах перекристаллизованного графита появился ряд новых рефлексов $h0l, hkl$ ($h, k, l \neq 0$) и увеличилась интенсивность уже имевшихся отражений такого типа (табл.2). Известно, что повышение относительной интенсивности "косых" отражений свидетельствуют об увеличении степени трехмерной упорядоченности структуры графита [6]. Перекристаллизованный графит обладает весьма совершенной структурой, близкой к идеальной. Исходный графит обладает промежуточной структурой между турбоэпитаксиальной [6] и совершенной трехмерной.

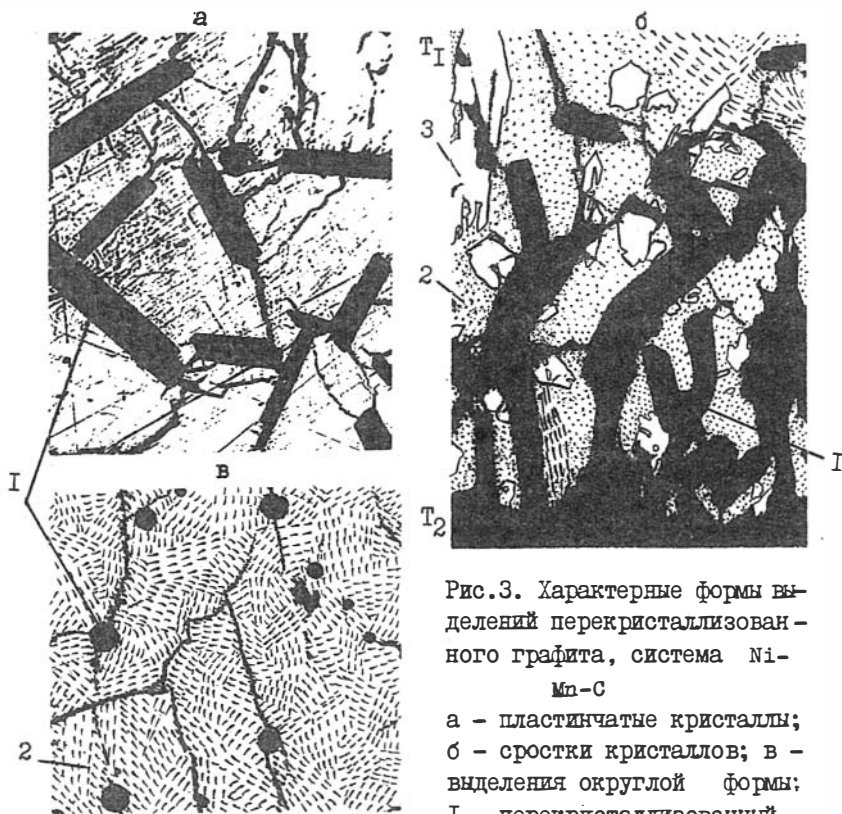


Рис.3. Характерные формы выделений перекристаллизованного графита, система Ni-Mn-C

а - пластинчатые кристаллы;
 б - сrostки кристаллов; в - выделения округлой формы;
 I - перекристаллизованный

графит, 2 - мелкие игольчатые кристаллы карбида различной ориентации, 3 - кристаллы карбида

Металлографическое изучение продукта опытов позволило качественно оценить распределение температуры в образцах и установить влияние температурного режима на структуру образовавшихся сплавов и спёков.

Для изучения распределения температуры в нагревательной ячейке металлографическое исследование спёков эффективно в комплексе с экспериментальным изучением распределения температуры с помощью двух термопар (см. статью Ю.М.Борздова и А.Д.Попкова в настоящем сборнике), поскольку установление геометрии изотерм одним лишь методом двух независимых термопар является трудоем-

Рентгенографические данные для исходного
и перекристаллизованного графита

| hkl | Графит исходный МГ ОСЧ | | Графит перекристаллизованный | |
|-----|---------------------------|----|---------------------------------|----|
| | d (Å) | J | d (Å) | J |
| 002 | 3,37 | 10 | 3,35 | 10 |
| 100 | 2,12 | 2 | 2,13 | 3 |
| 101 | 2,04ш* | 2 | 2,03 | 8 |
| 102 | - | - | 1,797 | 2 |
| 004 | 1,685 | 3 | 1,679 | 7 |
| 103 | - | - | 1,546 | 3 |
| 110 | 1,231 | 4 | 1,230 | 4 |
| 112 | 1,156ш | 1 | 1,155 | 6 |
| 105 | - | - | 1,137 | 1 |
| 006 | - | - | 1,121 | 1 |
| 201 | - | - | 1,052 | <1 |
| 114 | 0,992 | <1 | 0,993 | 4 |
| 116 | - | - | 0,828 | 1 |
| 211 | - | - | 0,800 | 2 |

* ш - широкая линия

кой задачей. Изучение распределения фаз в спеке позволяет построить картину распределения температуры. Зональное распределение фаз отражает существование температурных зон в образцах в процессе опыта. Граничные кривые, окантовывающие области выделения карбида и перекристаллизованного графита, имеют параболическую форму, выпуклую в сторону низкотемпературной зоны для карбида и в сторону высокотемпературной зоны для графита. Интересно, что графит в более холодной области образует сростки кристаллов, растущие в направлении высокотемпературной области. Причем происходит уменьшение числа кристаллов (зародышей) графита с удалением от низкотемпературной области (рис.3б, $t_1 > t_2$).

В зависимости от P-T параметров и режимов проведения опытов в анлифах установлены следующие основные структуры:

- 1) неплавленный металл;
- 2) перекристаллизованный металл;

3) генерация мелких игольчатых кристаллов карбида, перекристаллизованный металл и (или отсутствует) перекристаллизованный графит;

4) две или более генераций карбида, перекристаллизованный металл и (или отсутствует) перекристаллизованный графит.

В структурах нередко присутствовал исходный непрореагировавший графит. Первая из перечисленных выше структур образовывалась при спекании образца без плавления металла, т.е. когда температура опыта была ниже температуры плавления сплава $Mn_{0,6}Ni_{0,4}$. Вторая структура наблюдалась в коротких опытах (3-5 мин.), когда металл плавился, но расплав не успевал насыщаться углеродом и поэтому углеродсодержащие фазы (карбид и графит) из него не кристаллизовались. Структуры 3-4 наблюдались в опытах, условия проведения которых были достаточны для плавления и насыщения сплава $Mn_{0,6}Ni_{0,4}$ углеродом. Разнообразие форм кристаллов карбида зависит, в первую очередь, от режима снижения температуры. В случае закалки (охлаждение осуществлялось в течение нескольких секунд) образовывалась третья структура. Уменьшение скорости охлаждения приводило к увеличению размера кристаллов и образованию четвертой структуры. При ступенчатом снижении температуры наблюдалась сложная структура с несколькими генерациями карбидных кристаллов.

Следует отметить, что в образцах со структурой 3-4 иногда присутствовали кристаллы алмаза, но в процессе приготовления аншлифа они выкрашивались и поэтому не наблюдались. Присутствие в образцах кристаллов алмаза свидетельствовало о том, что в начале опыта P-T условия отвечали области термодинамической стабильности алмаза. Затем давление падало и вместо алмаза начал образовываться перекристаллизованный графит. Подробно этот вопрос рассмотрен в работе [12].

Данная работа позволила выявить основные структуры сплавов систем Ni-C и Ni-Mn-C, полученных при высоких P-T параметрах и установить взаимосвязь структур с условиями проведения опытов.

Литература

1. Бутыленко О.К., Игнатъева И.Ю. Диаграмма плавкости систем Mn-Ni-C. - Докл. АН УССР. Сер.А., 1976, № 1, с. 77-80.

2. Бутыленко О.К., Игнатъева И.Ю. Влияние давления до 60 кбар на диаграмму плавкости системы Mn-Ni-C. - Докл. АН УССР. Сер. А., 1977, № 2, с. 160-163.
3. Вертман А.А., Самарин А.М., Филиппов Е.С. О диаграмме состояния Ni-C. - Докл. АН СССР, 1963, т.148, № 2, с. 342-343.
4. Григорьев Д.П. Онтогенез минералов. Львов: Изд-во ун-та, 1961, с. 33-40.
5. Делеви В.Г., Кацай М.Я., Крук В.Б. и др. Особенности микроструктуры сплавов системы Mn-Ni-C. - Синтетические алмазы, 1978, вып.3, с. 14-19.
6. Курдюмов А.В., Пилянкевич А.Н. Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. Киев: Наукова думка, 1979. 188 с.
7. Маликов Ю.И. Подготовка препаратов для анализа на микрозонде: Методические рекомендации. Новосибирск, 1983. 36 с.
8. Мирошниченко И.С. Кристаллизация сплавов Co-C и Ni-C при больших скоростях охлаждения. - Изв. вузов, 1961, № 1, с. 128-133.
9. Федоров И.И., Сонин В.М., Чепуров А.И. и др. К вопросу о синтезе алмаза в присутствии Mn, Ni - катализатора. - В кн.: Экспериментальные исследования в связи с проблемой верхней мантии. Новосибирск, 1982, с. 90-103.
10. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. т. I. М.: Металлургиздат, 1962, с. 399-401.
11. Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф. и др. Морфология кристаллов алмаза, синтезированных в системе Ni-Mn-C на аппарате типа "разрезной куб". - В кн.: Проблемы теоретической и генетической минералогии. Новосибирск: Наука, 1981, с. 38-40.
12. Чепуров А.И., Пальянов Ю.Н., Хохряков А.Ф. и др. Признаки и причины неконтролируемого изменения давления в процессе синтеза алмаза. - В кн.: Экспериментальные исследования в связи с проблемой верхней мантии. Новосибирск, 1982, с. III-128.
13. Benz R., Elliott J.F., Chipman J. Solid phases of the Mn-C system. - Metall.Trans., 1973, v. 4, N 6, p. 1449-1452.
14. Strong H.M. The nickel-nickel carbide eutectic and its variations with pressure. - Trans. Met.Soc., AIME, 1965, v.233, p. 643-651.
15. Strong H.M. Hanneman R.E. Crystallization of diamond and graphite. - J. Chem. Phys., 1967, v.46, N 9, p. 3668-3673.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ В ТВЕРДОФАЗОВОЙ ЯЧЕЙКЕ
МНОГОУАНСОННОГО АППАРАТА

Изучение распределения температуры в ячейках аппаратов высокого давления необходимо для экспериментального определения P-T условий фазовых превращений и решения ряда других задач.

Распределение температуры в ячейках аппаратов типа "наковальня с лункой" довольно хорошо изучено [1,2,3]. Гораздо меньше данных о распределении температуры внутри нагревательного элемента твердофазовой ячейки многоуансонного аппарата [6].

Нами изучено осевое распределение температуры внутри нагревательного элемента твердофазовой ячейки аппарата высокого давления. Исследование проводили на многоуансонном аппарате типа "разрезной куб" [4]. Рабочей ячейкой, передающей давление,

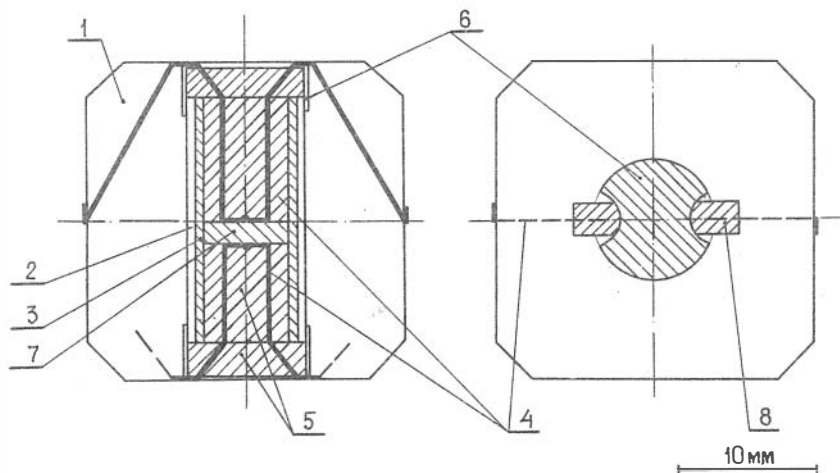


Рис. 1. Схематический разрез нагревательной ячейки многоуансонного аппарата.

1 — тальковый контейнер; 2 — графитовый нагреватель; 3 — тальковая втулка; 4 — термопара; 5 — тальковое заполнение; 6 — медные штампованные токовводы; 7 — образец; 8 — слюда

служил кубик из талька с исходным размером ребер 23 мм. В отверстиях кубика размещали трубчатый графитовый нагреватель и термопары (рис.1). Образец, помещенный внутри нагревательного элемента, изолировали тальковой втулкой. Оставшийся свободным объем заполняли тальковыми цилиндрическими деталями с отверстиями для термопар. Все тальковые детали рабочей ячейки предварительно были отожжены при 800°C в течение часа.

Температуру измеряли PtRh 30/PtRh6 термопарами с диаметром проволоки 0,2 мм. Концы термопар выводили на рабочие площадки пуансонов.

Эксперименты проводились при 25 кбар. Давление определяли до нагрева по изменению электросопротивления при фазовом переходе V_{I-II} . Показания э.д.с. термопар фиксировали комбинированными цифровыми приборами Ш - 43II. Электросопротивление измеряли по схеме одинарного моста.

Схемы вариантов монтажа термопар и образца приведены на рис. 2.

Измерение градиента температуры проводили путем фиксации показаний двух термопар, установленных в разных точках ячейки. Спай одной из них всегда находился в центре ячейки. Температуру в центре ячейки и одновременно градиент температуры по образцу измеряли также дифференциальной термопарой. Разброс значений градиента температуры, измеренный двумя способами, был в пределах погрешности измерения термопар. Последняя связана с несимметричностью теплового поля нагревателя, деформацией термопар и дефектами монтажа ячейки. Величина погрешности измерения, установленная по разности показаний двух термопар, расположенных в одной температурной зоне (рис.2а), составила при 1200°C около 25°C.

В первой серии экспериментов измеряли градиент температуры в цилиндрических образцах из талька и никеля. Толщину образцов варьировали от 1 до 5 мм. Если диаметр образца был 5 мм, то диаметр нагревателя внешний и внутренний соответственно 7 и 6 мм. Если же диаметр образца 8 мм, то диаметр нагревателя соответственно 11 и 10 мм. Образцы из никеля изолировали от термопар тальковыми шайбами толщиной 0,5 мм. Определена поправка измерения градиента температуры по металлическому образцу, возникающая за счет введения изоляции из талька (монтаж на рис. 2б).

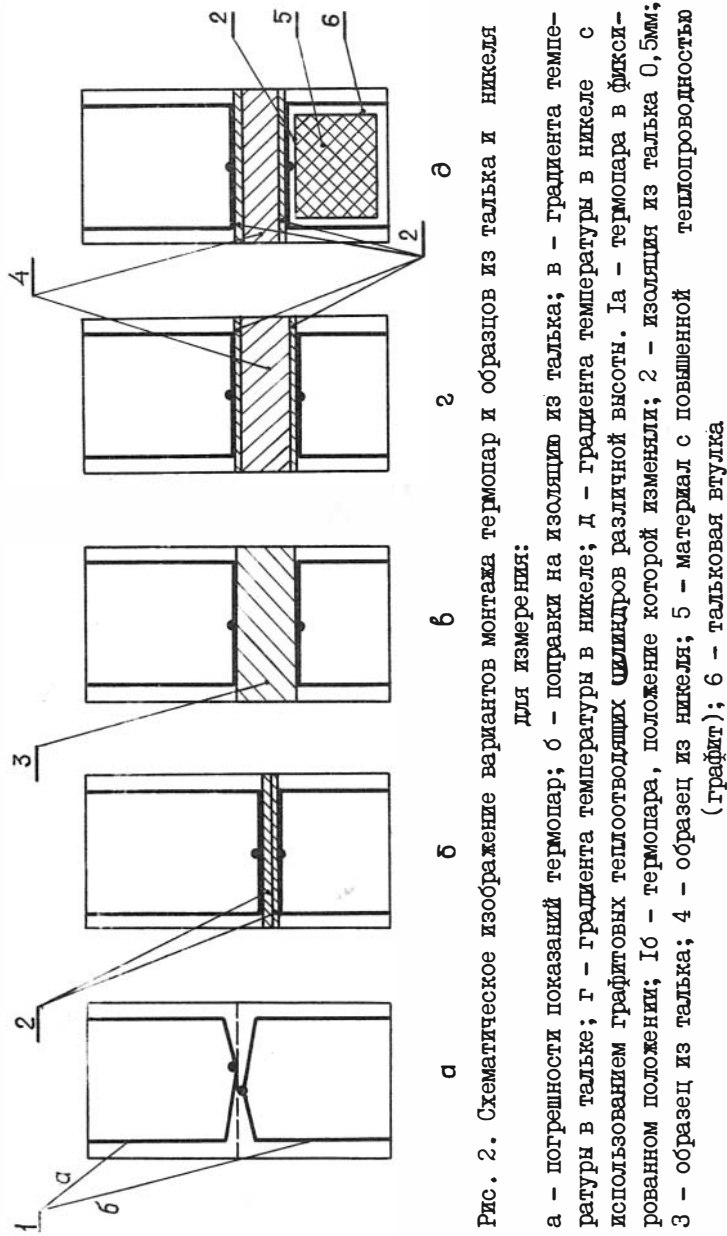


Рис. 2. Схематическое изображение вариантов монтажа термопар и образцов из талька и никеля для измерения:

а - погрешности показаний термопар; б - поправки на изоляцию из талька; в - градиента температуры в тальке; г - градиента температуры в никеле; д - градиента температуры в никеле с использованием графитовых теплопроводящих цилиндров различной высоты. 1а - термопара в фиксированном положении; 1б - термопара, положение которой изменяется; 2 - изоляция из талька 0,5мм; 3 - образец из талька; 4 - образец из никеля; 5 - материал с повышенной теплопроводностью (графит); 6 - тальковая втулка

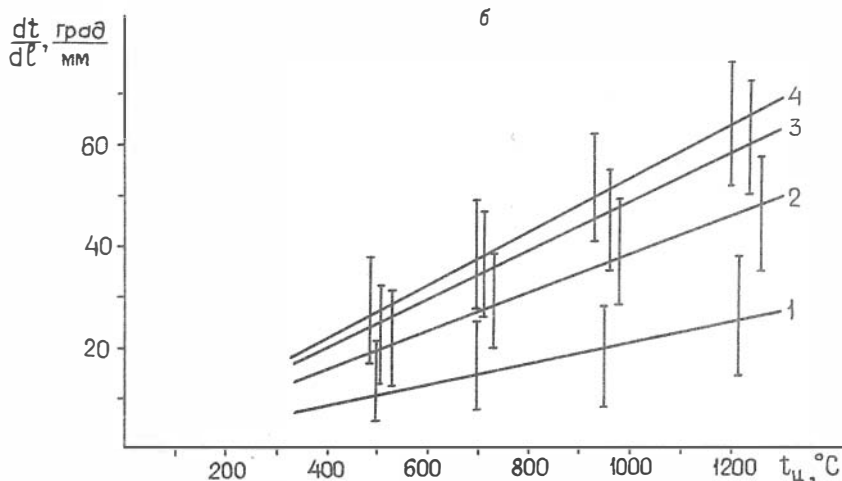
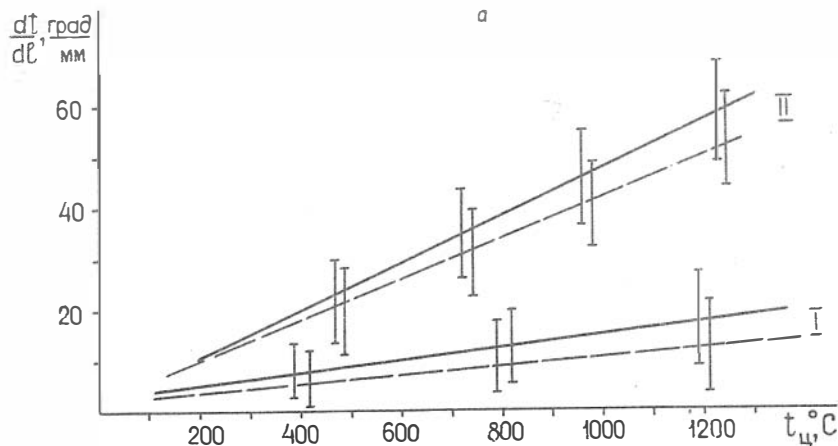


Рис. 3. Зависимость градиента температуры (dt/dl) в образцах от температуры в центре ячейки (t_c).

а) в образцах из тантала и никеля различной толщины; пунктирная линия относится к нагревателю с внутренним диаметром $\varnothing = 6$ мм, а сплошная - $\varnothing = 10$ мм. I - толщина образца 3 мм; II - 5 мм; б) в образцах одинаковой толщины при различной величине теплоотвода (высоте графитового цилиндра); I - высота графитового цилиндра (h) равна 3 мм; 2 - $h = 4$ мм; 3 - $h = 6$ мм; 4 - $h = 7$ мм.

Ее величина не превышает погрешности измерения. В последующем для металлических образцов приводится суммарная толщина металла и изоляции.

Установлено возрастание градиента температуры (dt/dl) в образцах из никеля и талька с увеличением температуры в центре ячейки ($t_{ц}$) (рис. 3а). Эта зависимость отчетливо наблюдалась для образцов толщиной 4 и 5 мм. При толщине образцов 3 мм и менее величина температурного градиента мало отличалась от погрешности измерения. Различие этих величин в тальковых и металлических образцах также не превышало точности измерения.

Использование нагревателей различного диаметра позволило установить, что градиент температуры в образцах одинаковой толщины ниже для нагревателей меньшего диаметра (рис.3а).

Во второй серии экспериментов измеряли градиент температуры в образце при различной величине теплоотвода. Суммарная толщина образца и изоляции составляла 3 мм, диаметр 8 мм. Теплоотвод изменяли путем замены талька графитом на торце нагревательной ячейки (рис.2д). Высоту графитового цилиндра при диаметре 6 мм варьировали от 1 мм до 7 мм. Термопару изолировали от графита тальковой втулкой и шайбой (рис.2д).

Как и в первой серии экспериментов, наблюдалось возрастание dt/dl с увеличением температуры в центре ячейки (рис.3б). Величина температурного градиента и наклон линии dt/dl возрастали с увеличением высоты (h) графитового цилиндра. Введение графитового цилиндра приводило к искажению теплового поля вне нагревательного элемента и осевому смещению области максимальной температуры (рис.4а,б), что отражалось на форме и размерах зоны реакционного изменения в материале контейнера. Возможные варианты осевого распределения температуры в нагревательной ячейке при различном теплоотводе приведены на рис. 4(б).

Результаты подтверждают имеющиеся данные [5,6] о существовании малоградиентной зоны в центре ячейки (рис.4), в которой dt/dl не превышает 15-20 град/мм. Протяженность этой зоны вдоль оси нагревателя возрастает с уменьшением диаметра нагревателя.

Таким образом, полученные результаты показали, что распределение температуры в твердофазной ячейке АД1 существенно зависит от материала ячейки и ее составных частей. Изучена зависимость температурного градиента от величины температуры в центре

ячейки при различных вариантах ее сборки. Установлено, что введение деталей с повышенной теплопроводностью приводит к увеличению температурного градиента и изменению конфигурации теплового поля в ячейке.

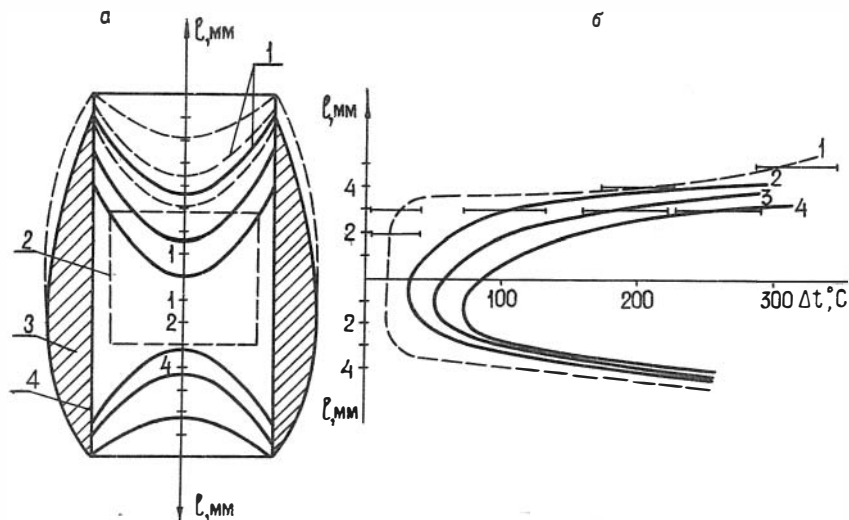


Рис. 4. Распределение температуры внутри нагревательного элемента при различной высоте графитового теплопроводящего цилиндра (h)

а) схематический разрез нагревательного элемента: 1 - изотермы (пунктиром обозначены изотермы в отсутствии графитового цилиндра, сплошные - при высоте графитового цилиндра 7 мм); 2 - малоградиентная зона; 3 - зона реакционных изменений в материале контейнера; 4 - нагреватель; б) зависимость перепада температуры (Δt) в зависимости от расстояния до центра (r): 1 - графитовый теплопроводящий цилиндр отсутствует; 2 - высота графитового цилиндра равна 3 мм; 3 - $h = 4$ мм; 4 - $h = 7$ мм.

Литература

1. Бутузов В.П., Заднепровский Б.И., Лаптев В.А. Поле температур камеры высокого давления для синтеза сверхтвердых материалов. - Алмазы и сверхтвердые материалы. М., 1976, вып. 6, с. 19-22.

2. Заднепровский Б.И., Лаптев В.А. Методика измерения температуры в твердофазовой камере высокого давления.- В кн.: Синтез минералов и экспериментальные исследования. М.: Недра, 1981, с. 135-141.

3. Литвин Ю.А., Ишбулатов Р.А. Методы создания контролируемого распределения давления и температуры в ячейках сверхвысокого давления до 60 и 120 кбар. - В кн.: Физические свойства горных пород и минералов при высоких давлениях и температурах. Тбилиси, 1974, с. 45-48.

4. Ран Э.Н., Малиновский И.Ю. Кубический двухступенчатый аппарат с гидростатическим приводом. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1974-1975). Новосибирск, 1975, с. 149-154.

5. Федоров И.И., Соин В.М., Чепуров А.И., Санников В.Е. К вопросу о синтезе алмаза в присутствии Mn, Ni - катализатора. - В кн.: Экспериментальные исследования в связи с проблемой верхней мантии. Новосибирск, 1982, с. 90-103.

6. Чепуров А.И., Федоров А.И., Санников В.Е. и др. Контроль и измерение температуры в ячейке многопуансонного аппарата при 4-6 ГПа. - В кн.: Современная техника и методы экспериментальной минералогии. Тез. докл. Черногловка, 1983, с. 86-87.

РАЗРАБОТКА МЕТОДА ДТА НА МНОГОПУАНСОННОМ АППАРАТЕ
ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

Метод дифференциально-термического анализа (ДТА) позволяет определять температуры фазовых переходов и оценивать тепловые эффекты процессов. В литературе описано несколько вариантов этого метода [1-3,6,8,9]. Однако широкое использование его в аппаратах высокого давления (АВД) типа "наковальня с лункой", "белт", способных создавать давления, необходимые для синтеза алмаза, затруднено значительными деформациями ячеек высокого давления и высокими градиентами температур в реакционном объеме. Определенные преимущества имеют многопуансонные АВД. Многоосное сжатие снижает деформацию ячейки и, соответственно, нагревательного элемента и термопар, что облегчает измерение и контроль температуры. Кроме того, имеется возможность одновременного введения в ячейку АВД нескольких термопар, а существование малоградиентной зоны (< 15 град./мм) в центре реакционного объема [5] исключает значительный градиент температуры по образцу.

Разработка метода ДТА при высоком давлении проводилась нами на многопуансонном АВД типа "разрезной куб" с гидростатическим приводом, описанным Э.Н.Ран и И.Ю.Малиновским [4]. Предварительно, на основании изменения электросопротивления реперных веществ Vi и $PbSe$ при комнатной температуре была осуществлена калибровка давления в рабочей ячейке аппарата по величине внешней нагрузки. Температуру измеряли $PtRh_{30}/PtRh_6$ термопарой. Нагревателем служил графитовый цилиндр. Нагревание образцов проводили автоматически с помощью устройства, обеспечивающего разные скорости линейного роста и снижения температуры и включающего платино-родиевую термопару, высокоточный терморегулятор ВРТ-2 и программный блок - аналоговый задатчик температуры ЗТА [7]. Спаи регулирующей температуры термопары помещали в центральной зоне ячейки АВД с внешней стороны нагревателя, от которого изолировали слоем слюды толщиной 0,1 мм. Спаи измерительной термопары располагали внутри нагревателя в непосредственной близости от образца. Холодные концы выводили на рабочие

площадки пуансонов. Показания термопар фиксировали с помощью цифрового прибора Ц-43II, самопишущих потенциометров КСП-4, Ез - 8.

Схема сборки ячейки для термического анализа показана на рис. I. Образцами служили металлические сурьма, медь, хлориды натрия и рубидия. Предварительно спрессованные в таблетки высотой 3 мм образцы в графитовых ампулах с толщиной стенки 0,5 мм помещали в центральную часть реакционного объема.

В первой серии опытов измерительную термопару в керамической или тальковой сололке вводили в реакционный объем через центральную зону нагревателя. Оказалось, что при этом нарушается герметизация расплавленных металлов. Жидкие Sb и Cu проникали в зону нагревателя в месте введения сололки. Это вызывало резкое изменение сопротивления нагревательного элемента и дальнейшее проведение опыта становилось невозможным.

Во второй серии экспериментов измерительную термопару вводили в реакционный объем через токоввод, изолируя от последнего слюдой (рис. I). Спаи термопары предохраняли от металлического образца слоем графита 0,5 мм. Такая сборка была более надежной и полностью герметизировала расплавленную Sb, но жидкая Cu проникала через графит, иногда достигая термопары и даже растворяя ее. На рис. 2 показана термограмма Sb при подъеме температуры со скоростью 30 град./мин. Температура приведена без учета

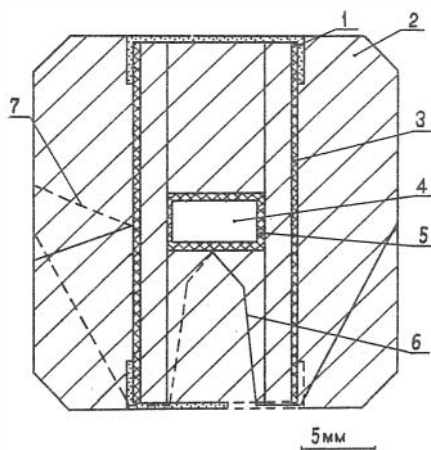


Рис. I. Схема сборки ячейки АВД для термического анализа.
1 - медный токоввод; 2 - тальковый контейнер; 3 - графитовый нагреватель; 4 - исследуемый образец; 5 - графитовая ампула; 6 - измерительная термопара; 7 - термопара, автоматически регулирующая подъем и снижение температуры

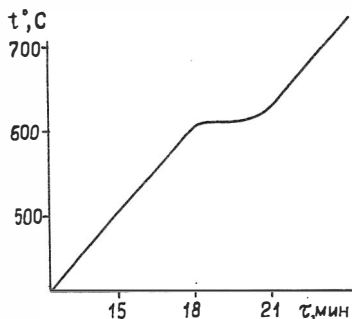


Рис. 2. Кривая нагрева
образца Sb при $P=20$ кбар.

спай термопары находился в талке. Расстояние между спаями было 5 мм. Ввиду небольшого градиента, оба спая находились в сходных температурных условиях. На рис. 3 изображена кривая ДТА образца $NaCl$ при скорости подъема температуры 100 град./мин. Форма и величина пика, соответствующего эффекту плавления, свидетельствуют о высокой чувствительности выбранной схемы опыта.

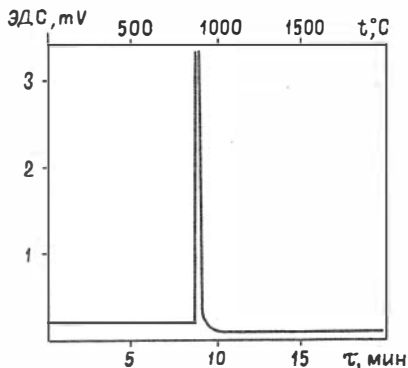


Рис.3. Кривая ДТА образца $NaCl$
при $P=20$ кбар

t - температура на нагревателе, ЭДС - показания дифференциальной термопары

влияния давления на показания термопары. Как видно из рисунка, выбранное количество исследуемого вещества (диаметр 8 мм, высота 3 мм) обеспечивало значительный тепловой эффект, хорошо фиксируемый простой термопарой.

В опытах по измерению температур плавления $NaCl$ и $RbCl$ спай измерительной термопары, вводимой через токоввод, помещали непосредственно в образец.

При дифференциальной записи термограмм образцов эталонный

Таким образом, предложенный метод позволяет с достаточной чувствительностью проводить дифференциально-термический анализ на многоуансонных АВД. При этом большое значение имеет подбор материала контейнера для образца, способного герметизировать реакционный объем и имеющего незначительную растворимость в исследуемом веществе.

Данный метод анализа позволяет не только непосредственно определять и изучать температуры плавления и других фазовых переходов в ве-

ществах при высоком давлении, но и дает возможность более точной калибровки Р-Т параметров в ячейке АД. Определение давления и температуры можно осуществлять непосредственно в каждом опыте с помощью фиксации плавления двух веществ с известными зависимостями температур плавления от давления. Для этого необходимо, чтобы линии плавления исследуемых веществ имели разный наклон в координатах Р-Т. По измеренной в опыте разности температур плавления при фиксированной внешней нагрузке можно графически определить истинное значение давления в ячейке аппарата и, соответственно, температуру (рис. 4). Этот способ устраняет ошибку, связанную с измерением температуры при высоком давлении, поскольку истинные значения параметров определяются по разности, а не по абсолютным значениям э.д.с. термопары.

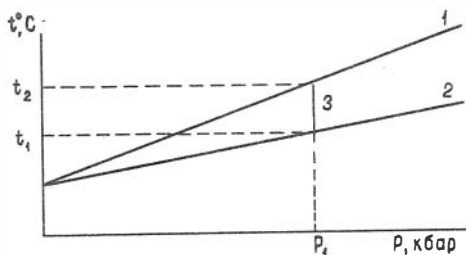


Рис. 4. Способ определения давления и температуры в ячейке АД по известным температурам плавления веществ

1, 2 - линии плавления веществ, 3 - разность температур при фиксированной внешней нагрузке

Литература

1. Бенделиани Н.А., Верецагин Л.Ф. Дифференциально-термический анализ при высоких давлениях и температурах. - Журн. физ. хим. 1969, т. 43, № 6, с. 1631-1633.

2. Игнатъева И.Ю., Бутыленко А.К., Бенделиани Н.А. Метод термического анализа при высоком давлении. - Приборы и техника эксперимента, 1974, № 3, с. 204-205.

3. Кеннеди Д., Ньютон Р. Плавление и фазовые превращения в твердом состоянии некоторых чистых металлов при высоких температурах и давлениях. - В кн.: Твердые тела под высоким давлением. М.: Мир, 1966, с. 187-205.

4. Ран Э.Н., Малиновский И.Ю. Кубический двухступенчатый аппарат с гидростатическим приводом. - В кн.: Экспериментальные исследования по минералогии (1974-1975). Новосибирск: 1975, с. 149-154.

5. Федоров И.И., Сонин В.М., Чепуров А.И., Санников В.Е. К вопросу о синтезе алмаза в присутствии $Mn Ni$ - катализатора. - В кн.: Экспериментальные исследования в связи с проблемой верхней мантии. Новосибирск, 1982, с. 90-104.

6. Фурсенко Б.А., Рясов А.П. Разработка методов линейного нагрева и регистрации термоэффектов в твердофазовых аппаратах высокого давления. - В кн.: Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений. М.: Наука, 1978, с. 196-199.

7. Чепуров А.И., Федоров А.Н., Санников В.Е. и др. Контроль и измерение температуры в ячейке многопуансонного аппарата при 4-6 ГПа. - В кн.: Современная техника и методы экспериментальной минералогии. Тез. докл. Черногловка, 1983, с. 86-87.

8. Чурагулов Б.Р., Фекличев Е.М., Калашников Я.А., Верещагин Л.Ф. Дифференциально-термический анализ при давлениях до 100 кбар. - Докл. АН СССР, 1965, т. 163, № 6, с. 1437-1438.

9. Decker D.L., Jordensen J.D., Young R.W. Press calibration at elevated temperatures. - In.: High Temperatures - High Pressures, 1975, v. 7, p. 331-340.

УДК 549.2II+549.07

Некоторые вопросы экспериментального исследования кристаллизации алмаза. Н.В.Соболев, А.И.Чепуров, И.Ю.Малиновский - В кн.: Экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в металлических системах. Новосибирск, 1983, с.3-22.

Обобщены новые данные по кристаллизации алмаза в системах металл-углерод в твердофазной ячейке многоуансонного аппарата. Обсуждаются особенности экспериментального моделирования природного алмазообразования. Рассмотрены вопросы сравнительного анализа природных и синтетических алмазов.

Рис. 1, библи. 4I.

УДК 549.07:549.2II:548.52

Массоперенос углерода при высоких P-T параметрах и особенности кристаллизации алмаза. И.И.Федоров, А.И.Чепуров, А.Ф.Хохряков - В кн.: Экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в металлических системах. Новосибирск, 1983, с.23-37.

Рассчитана зависимость скорости массопереноса углерода из графита в алмаз от P-T условий в диапазоне 50-70 кбар, 1200-2000°C для систем Ni-C и Ni-Mn-C. На построенных кривых равных скоростей массопереноса наблюдаются минимумы, отвечающие температурам максимальной скорости роста кристаллов алмаза при заданном давлении. Граничные кривые, разделяющие области образования плоскогранных, скелетных и агрегативных кристаллов алмаза октаэдрического и кубооктаэдрического габитусов соответствуют изолиниям скоростей массопереноса углерода. Следовательно, совершенство октаэдрических и кубооктаэдрических кристаллов определяется скоростью привноса углерода.

Табл. 1, рис. 6, библи. 25.

Морфологические аспекты проблемы симметрии алмаза.

Ю.Н.Пальянов - В кн.: Экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в металлических системах. Новосибирск, 1983, с.38-45.

Обсуждается вопрос относительно принадлежности алмаза к определенному виду кубической сингонии. Рассмотрены основные морфологические аргументы, приводимые обычно для доказательства гемидрии алмаза: существование кристаллов тетраэдрического габитуса и двойников прорастания двух тетраэдров по закону Мооса-Розе. Показано, что имеющиеся данные по морфологии природных и синтетических алмазов а также новые экспериментальные данные по получению в металл-углеродных системах антискелетных кристаллов алмаза, внешне подобных двойникам прорастания тетраэдров по (100), подтверждают точку зрения о гомоэдрической симметрии алмаза.

Табл. I, рис. 2, библи. 24.

Фотогониометрия форм растворения синтетического алмаза.

А.Ф.Хохряков - В кн.: Экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в металлических системах. Новосибирск, 1983, с.46-56.

Описана конструкция фотогониометра, в основу которой положена модель фотогониометра Мокиевского. Рассмотрена методика работы на нем и обработка фотограмм.

Фотогониометрическим методом изучены кристаллы синтетического алмаза, предварительно подвергнутые частичному растворению в расплаве Ni-Mn при высоких P-T параметрах. Установлено, что преобразование холмиков растворения в конические поверхности происходит по схеме $\{223\}$, $\{110\} \rightarrow \{334\}$, $\{110\}$ и сопровождается увеличением символов штриховки в следующем порядке $[110]$, $[212]$, $[302]$, $[313]$, $[403]$, $[605]$, $[704]$.

Табл. I, рис. 6, библи. 8.

Рентгено- и термоллюминесценция искусственных алмазов. А.П.Елисеев, В.Г.Винс - В кн.: Экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в металлических системах. Новосибирск, 1983, с.57-62.

В дополнение к широким полосам в видимой области спектров рентгенолюминесценции (РЛ) обнаружена система линий (880, 912, 945 нм и др.) в ИК области, характерная для всех искусственных алмазов и не обнаруженная в природных. Пики термоллюминесценции (ТЛ) наблюдаются при 160-400 К, вклад туннельной компоненты в послесвечение возрастает до 80% с понижением температуры до 160К. Характеристики РЛ, ТЛ чувствительны к условиям образования алмазов.

Табл. 2, рис. 2, библи. 8.

УДК 620.182

Металлографические исследования микроструктуры сплавов систем Ni-C и Ni-Mn-C, полученных при высоких P-T параметрах. Н.С.Козлова - В кн.: Экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в металлических системах. Новосибирск, 1983, с.63-70.

Приведены результаты металлографического изучения фазового состава и структур сплавов систем Ni-C и Ni-Mn-C, полученных при давлениях 40-60 кбар и температурах 1000-1500°C. Установлена взаимосвязь структур с условиями проведения опытов.

Табл. 2, рис. 3, библи. 15.

УДК 543.226:66.988

Распределение температуры в твердофазовой ячейке многопуансонного аппарата. Ю.М.Борздов, А.Д.Попков - В кн.: Экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в металлических системах. Новосибирск, 1983, с.71-77.

Изучен осевой градиент температуры по образцам из талька и никеля внутри нагревательного элемента твердофазовой ячейки многоуансонного аппарата высокого давления. Установлена зависимость осевого градиента температуры от величины теплоотвода. Показана возможность целенаправленного регулирования распределения температуры в ячейке высокого давления.

Рис. 4, библи. 6.

УДК 543.226:66.988

Разработка метода ДТА на многоуансонном аппарате высокого давления. В.М.Сонин, А.Г.Сокол - В кн.: Экспериментальные исследования кристаллизации алмаза в металлических системах. Новосибирск, 1983, с.78-82.

Разработан метод дифференциально-термического анализа в твердофазовой ячейке многоуансонного аппарата высокого давления. Предложен способ определения давления и температуры в ячейке высокого давления с помощью фиксации плавлений двух веществ с известными зависимостями температур плавления от давления.

Рис. 4, библи. 9.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|---|----|
| Соболев Н.В., Чепуров А.И., Малиновский И.Ю. Некоторые вопросы экспериментального исследования кристаллизации алмаза | 3 |
| Федоров И.И., Чепуров А.И., Хохряков А.Ф. Массоперенос углерода при высоких Р-Т параметрах и особенности кристаллизации алмаза | 23 |
| Пальянов Ю.Н. Морфологические аспекты проблемы симметрии алмаза | 38 |
| Хохряков А.Ф. Фотогониометрия форм растворения синтетического алмаза | 46 |
| Елисеев А.П., Винс В.Г. Рентгено- и термоллюминесценция искусственных алмазов | 57 |
| Козлова Н.С. Металлографическое исследование микроструктуры сплавов системы Ni-C и Ni-Mn-C, полученных при высоких Р-Т параметрах | 63 |
| Борздов Ю.М., Попков А.Д. Распределение температуры в твердофазовой ячейке многопуансонного аппарата . . | 71 |
| Сонин В.М., Сокол А.Г. Разработка метода ДТА на многопуансонном аппарате высокого давления | 78 |
| Рефераты | 83 |

Свод. темат. план 1983, поз. 41

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЛМАЗА В МЕТАЛЛИЧЕСКИХ
СИСТЕМАХ

Ответственный редактор
чл.-кор. АН СССР Николай Владимирович Соболев

Утверждено к печати
Институтом геологии и геофизики СО АН СССР

Редактор Р.Н. Ильина
Технический редактор Н.Н. Александрова

Подписано к печати 30.12.83. МН 12141.
Бумага 60x84/16. Печ. л. 5.5. Уч.-изд. л. 5.1.
Тираж 300. Заказ 47. Цена 35 коп.

Институт геологии и геофизики СО АН СССР
Новосибирск, 90. Ротапринт.