

Экспериментальное изучение травления поверхности микрокристаллов синтетического алмаза в присутствии Cu и Fe при высоком давлении*

И.А. Ишутин^{1,2}, А.А. Чепуров¹, Е.И. Жимулев¹

¹Институт геологии и минералогии СО РАН им В.С. Соболева (Новосибирск, Россия)

²Новосибирский государственный технический университет (Новосибирск, Россия)

Experimental Study of Surface Etching in Synthetic Diamond Microcrystals due to Presence of Cu and Fe at High Pressure

I.A. Ishutin^{1,2}, A.A. Chepurov¹, E.I. Zhimulev¹

¹V.S. Sobolev Institute of Geology and Mineralogy SB RAS (Novosibirsk, Russia)

²Novosibirsk State Technical University (Novosibirsk, Russia)

Исследованы микрокристаллы синтетического алмаза, извлеченные из металл-алмазного композита. Композит на основе металлов Cu и Fe был получен спеканием при давлении 4 ГПа и температуре 1300 °С. Эксперименты проведены на аппарате высокого давления типа разрезная сфера «БАРС». Ячейка высокого давления изготавливалась из тугоплавких оксидов ZrO₂, CaO и MgO с трубчатым графитовым нагревателем. В композите зерна алмаза находились в тесном контакте с соседними алмазами, а металлическая фаза заполняла межзерновое пространство между ними. Изучение кристаллов алмаза выявило появление на поверхностях граней алмаза новообразованных микроморфологических структур в виде многочисленных каверн неправильной формы на гранях октаэдра, а также холмиков на гранях куба, морфологические элементы которых повторяют контуры грани алмаза. Таким образом, результаты работы свидетельствуют о происшедших процессах травления поверхности алмаза в ходе эксперимента, который связан с присутствием в составе композита металлического железа. Травление такого типа формирует микрошероховатый рельеф на поверхности кристаллов алмаза, что может рассматриваться в качестве дополнительного условия для улучшения связки металл-алмаз в композитах на основе меди.

Ключевые слова: алмаз, травление поверхности, частицы железа.

DOI 10.14258/izvasu(2020)1-02

Введение

Исключительно высокая теплопроводность алмаза (до 2000 Вт/мК) [1] уже давно и успешно исполь-

In the present work, microcrystals of synthetic diamond extracted from a metal-diamond composite were investigated. A composite based on Cu and Fe was obtained by sintering at a pressure of 4 GPa and a temperature of 1300 °C. The experiments were carried out using a split-sphere high-pressure apparatus BARS. The high-pressure cell was made of refractory oxides ZrO₂, CaO, and MgO using a tubular graphite heater. In the composite, diamond grains were in close contact with neighboring diamonds, and the metal phase filled the interstices. The study of the diamond crystals demonstrated the appearance of newly formed micromorphological structures on the surfaces in the form of numerous cavities of irregular shape on the faces of octahedron, as well as pyramids on the faces of cube, the morphological elements of which follow the contours of the cube face of the diamond. Thus, the results of the work evidence for the processes of etching of the diamond crystals during the experiments, which is associated with the presence of metallic iron in the composite. This type of etching forms a roughly cavernous surface on the diamond crystals, which can be considered as an additional factor for improving the metal-diamond bond in copper-based composites.

Key words: diamond, surface etching, iron particles.

зуется для изготовления теплоотводящих элементов на основе алмазных пластин. Одновременно с этим на протяжении ряда лет осуществляются попытки

*Работа выполнена в рамках государственного задания ИГМ СО РАН № 0330-2019-0012.

создания композитных материалов на основе алмаза, которые будут обладать высокими теплопроводящими характеристиками, при этом будут представлять собой смесь алмазных микрокристаллов и металлов, таких как Cu, Al, Ag [2, 3]. Однако слабое смачивание алмаза металлами, которые не относятся к группе переходных, оказывается главным препятствием для создания прочных композитов и более глубокого продвижения в этой теме. Тем не менее проделана большая работа по спеканию алмазов в присутствии различных металлов [4–6], в том числе следует отметить отдельное направление исследований по синтезу алмазных композитов с использованием неметаллических систем [7]. Рассматривая вопрос о том, какие алмазы применять для создания металл-алмазных композитов, большинство специалистов в мире чаще всего обращаются именно к синтетическим алмазным микропорошкам, получаемым при высоком давлении (НРНТ), так как этот продукт за последнее десятилетие стал чрезвычайно доступен на мировом рынке. Один из подходов, который позволяет сформировать плотный и крепкий композит, состоит в использовании аппаратуры высокого давления. Такие работы известны, и авторам удалось получить высококачественный Cu-алмазный композит при давлении 4.5 ГПа, значения теплопроводности которого превышают 700 Вт/мК [4], а также значений 900 Вт/мК при 8 ГПа [5]. Целью настоящей работы являлось изучение поверхности кристаллов синтетического алмаза после экспериментов по отжигу в присутствии Cu и Fe при давлении 4 ГПа и температуре 1300 °С.

Методика эксперимента

Эксперименты проведены на многопуансонном аппарате высокого давления типа «разрезная сфера» «БАРС» [8]. Аппарат «БАРС» состоит из сферического многопуансонного блока, помещенного в раскрываемый корпус, который имеет сферическую внутреннюю полость и состоит, в свою очередь, из нижнего и верхнего полукорпусов, скрепленных между собой замком фланцевого типа. В полукорпусах имеются каналы для подачи масла в полости аппарата. Также в нижнем и верхнем полукорпусах имеется система каналов и ниппелей для охлаждения многопуансонного блока. Непосредственно многопуансонный блок аппарата состоит из двух ступеней: внешней, включающей 8 стальных пуансонов, и внутренней, включающей 6 твердосплавных пуансонов октаэдрической формы. Во внутреннюю рабочую полость, имеющую форму куба, помещается твердофазная ячейка высокого давления с образцом. Методика работы на аппарате описана в работе [9].

Ячейка высокого давления (ЯВД) изготавливалась из тугоплавких оксидов ZrO_2 , CaO и MgO с трубчатым графитовым нагревателем диаметром 11 мм. Передача электротока на нагреватель осуществлялась через мо-

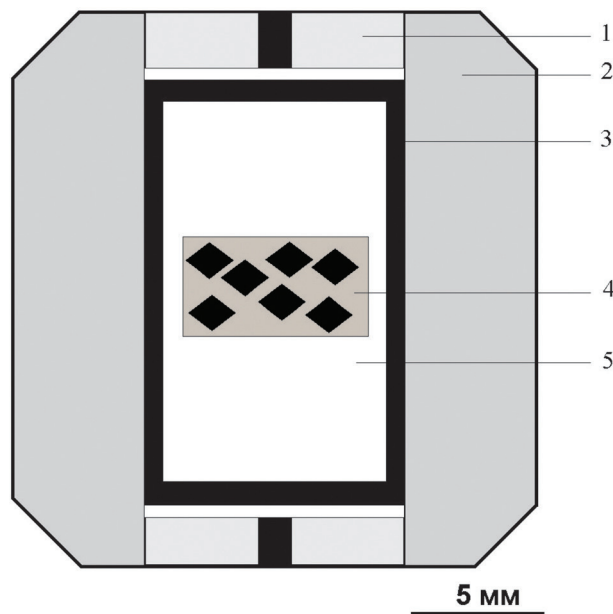


Рис. 1. Схема сборки ячейки высокого давления для проведения экспериментов: 1 — торцевая шайба с электрическим контактом; 2 — контейнер; 3 — графитовый нагреватель; 4 — образец, синтетические микроалмазы в Cu-Fe матрице; 5 — изолирующая втулка

либденовые контакты. Схема сборки реакционного объема ячейки высокого давления приведена на рисунке 1. От нагревателя образец изолировали втулкой из MgO. Образцом служила смесь микрокристаллов синтетического алмаза и смеси порошков Cu+Fe. Смесь алмазов и металлов засыпали внутрь втулки.

Эксперименты проведены при давлении 4 ГПа при температуре 1300 °С. Режим опытов был следующим: подъем давления, нагрев исследуемого образца, выдержка в течение 10 минут при заданных P-T параметрах и быстрое охлаждение. Время закалки составляло 2–3 сек., что обусловлено эффективным водяным охлаждением внутренней ступени пуансонов аппарата «БАРС». Давление определяли по кривой, выражающей зависимость давления в ЯВД от внешнего давления на многопуансонный блок аппарата «БАРС». В качестве реперов для калибровки ячейки использовались PbSe и Bi. По известному положению линии равновесия графит-алмаз в P-T координатах [10] вносили поправку на увеличение давления при последующем нагревании. Температуру в ЯВД измеряли с помощью платиново-родиевой термпары. Погрешность определения давления в опытах оцениваем в ± 0.25 ГПа, температуры в ± 25 °С. После экспериментов кристаллы алмаза извлекали путем растворения металлических компонентов образца в кислотах HCl, HNO_3 . Алмазы изучали на оптических микроскопах МБС-10 и МС2-Zoom, а также электронном сканирующем микроскопе LEO 1430 и 1540 XB Crossbeam, Zeiss.

Результаты и обсуждение

В результате проведенных экспериментов были получены металл-алмазные спеки — композиты в виде шайб. Внешний диаметр соответствовал внутреннему диаметру втулки. В композите зерна алмаза находились в тесном контакте с соседними алмазами, а металлическая фаза заполняла межзерновое пространство между ними, формируя своеобразный «цемент». Необходимо отметить, что в соответствии с диаграммой фазового состояния [11] медь при Р-Т опытах была в расплавленном состоянии. Появления графита на поверхности кристаллов алмаза не обнаружено, это означает, что эксперимент проводился в поле устойчивости алмаза. Исходный желтый цвет алмаза не изменился, что свидетельствует о слабом проявлении эффекта трансформации азотных дефектных центров в использованных алмазах при выбранных Р-Т параметрах. После растворения металлической фазы в кислотах микрокристаллы алмаза тщательно исследовали. В некоторых кристаллах появились трещины, которые, вероятнее всего, связаны с контактом алмаз — алмаз, возникшим в ходе эксперимента при сдавливании компонентов в образце при высоком давлении.

Алмазы после экспериментов сохранили исходную макроморфологию, которая представлена преимущественно гранями октаэдра и куба (рис. 2). При этом более детальное изучение выявило ряд особенностей, которые главным образом заключались в появлении на поверхностях граней кристаллов новообразованных микроморфологических структур (рис. 2б). В меньшей степени изменениям подверглись октаэдрические грани кристаллов алмаза {111}, которые практически повсеместно сохранили свою плоскогранность. Наиболее распространенным эффектом было появление микрокаверн неправильной формы (рис. 2б). Наиболее заметным изменениям подвер-

лись грани куба {100}. Это проявилось в виде многочисленных каверн неправильной формы, а также холмиков, морфологические элементы которых повторяют контуры грани (100) кристалла алмаза. Такой эффект наблюдался практически на всех кристаллах алмаза, извлеченных из композита. В результате грани куба исследованных кристаллов алмаза имели грубошероховатый рельеф поверхности.

Результаты изучения особенностей микроморфологии поверхности кристаллов алмаза, извлеченных из Cu-Fe-алмазного композита, свидетельствуют о происшедших процессах травления поверхности алмаза в ходе эксперимента. Ввиду того что медь при параметрах опытов не взаимодействует с алмазом, наблюдаемый эффект, вероятнее всего, связан с присутствием в составе композита металлического железа. Известно, что железо активно взаимодействует с алмазом при повышенных температурах [12]. При этом для осуществления непрерывного процесса травления алмаза необходимо в первую очередь сохранение восстановительных условий в среде, препятствующей окислению металлического железа. В нашем эксперименте железо присутствовало в виде тонкозернистого порошка, многочисленные частички которого контактировали с поверхностью алмаза. В этих участках, скорее всего, и проявилось травление. Стоит также отметить, что мы не обнаружили такого типа травления, когда образуются глубокие каверны травления на поверхности алмаза. Вероятнее всего, это связано с быстрым насыщением частицами железа растворенным углеродом из алмаза. Поскольку в такой схеме эксперимента выноса углерода из зоны реакции не предполагалось, травление алмаза ограничилось лишь поверхностным слоем кристаллов.

Травление граней куба исследованных кристаллов отразилось в достаточно четкой картине поверхностных микроструктур, которые хорошо воспроизво-

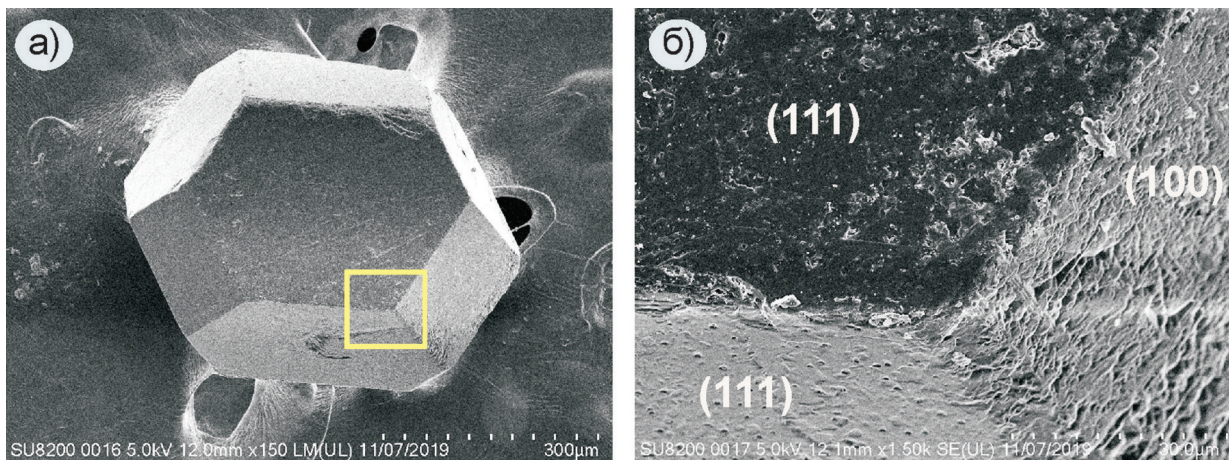


Рис. 2. Микрокристалл синтетического алмаза после эксперимента в системе Cu-Fe при высоком давлении (а) и участок поверхности этого алмаза (б), показанный светлым квадратом (а). На грани куба кристалла (100) видны многочисленные каверны травления, которые формируют грубошероховатый рельеф грани. На верхней грани (111) хорошо видны многочисленные каверны неправильной формы с рваными краями

дились в опытах этой серии. Стоит отметить появление микроструктур типа холмиков с контурами, параллельными контурам граней кристалла алмаза-хозяина. Именно эти холмики формировали грубо-шероховатый рельеф поверхности кристалла после опыта. На гранях октаэдра (111) (рис. 26) также наблюдалась хорошо воспроизводимая картина травления, особенностью которой было присутствие каверн с неправильными формами, имеющими рваные края. Возможно, процесс образования таких каверн был связан именно с присутствием частиц железа в контакте с алмазом в исследуемом композите, а не как результат взаимодействия флюидной фазы и алмаза.

Заключение

Таким образом, в проведенном исследовании было продемонстрировано, что при давлении 4 ГПа

и температуре 1300 °С в металл-алмазном композите, в котором присутствуют микрочастицы металлического железа, может осуществляться травление поверхности кристаллов синтетического алмаза. Травление такого типа формирует микрошероховатый рельеф на поверхности кристаллов алмаза, в первую очередь на гранях куба, что может рассматриваться в качестве дополнительного условия для улучшения связки металл — алмаз в композитах на основе меди и повышения их прочностных свойств.

Благодарность

Микрофотографирование кристаллов алмаза было проведено с использованием оборудования ЦКП «Наноструктуры».

Библиографический список

1. Field E.J. The properties of natural and synthetic diamonds. London, 1992.
2. Kidalov S.V., Shakhov F.M. Thermal Conductivity of Diamond // Composites, Materials. 2009. V. 2.
3. Weber L., Tavangar R. Diamond-based Metal Matrix Composites for Thermal Management made by Liquid Metal Infiltration-Potential and Limits // Advanced Materials Research. 2009. V. 59.
4. Yoshida K., Morigami H. Thermal properties of diamond/copper composite material // Microelectronics Reliability. 2004. V. 44.
5. Екимов Е.А., Суетин Н.В., Попович А.Ф., Ральченко В.Г., Громницкая Е.Л., Моденов В.П. Влияние микроструктуры и размера зерна на теплопроводность алмазных композитов, полученных при высоких давлениях // Неорганические материалы. 2008. Т. 44. № 3.
6. Екимов Е.А., Зотеев А., Боровиков Н.Ф. Спекание наночастиц алмаза в присутствии кобальта // Неорганические материалы. 2009. Т. 45. № 5.
7. Ekimov E.A., Ralchenko V., Popovich A. Synthesis of superconducting boron-doped diamond compacts with high elastic moduli and thermal stability // Diamond and related materials. 2014. V. 50.
8. Malinovsky I.Y., Shurin Ya.I., Ran E.N., Godovikov A.A., Kalinin A.A., Doroshev A.M. A New Type of "Split Sphere" Apparatus. DELP International Symposium-Second Japan — USSR Symposium, Misasa, Japan, 1989.
9. Tomilenko A.A., Chepurov A.I., Sonin V.M., Bul'bak T.A., Zhimulev E.I., Chepurov A.A., Timina T.Yu., Pokhilenko N.P. The synthesis of methane and heavier hydrocarbons in the system graphite-iron-serpentine at 2 and 4 GPa and 1200 °C. High Temperatures-High Pressures. 2015. V. 44. № 6.
10. Kennedy C.S., Kennedy G.C. The equilibrium boundary between graphite and diamond // J. of Geophysical Res. 1976. V. 81(14).
11. Tonkov E.Yu., Ponyatovsky E.G. Phase transformations of elements under high pressure // CRC Press. 2004.
12. Sonin V.M., Chepurov A.I., Fedorov I.I. The action of iron particles at catalyzed hydrogenation of {100} and {110} faces of synthetic diamond // Diamond and Related Materials. 2003. V. 12.