

15. Красников Д. В. Формирование активных центров катализаторов в процессах синтеза многослойных углеродных нанотрубок с контролируемыми свойствами // Дис. канд. хим. Наук. – Новосибирск, 2015. – 156 с.
16. Ляшков, А. И., Толочко, О. В., Насибулин, А. Г., Михайлов, В. Г. Получение компактного материала алюминий–углеродные нановолокна методом горячего прессования / Т. С. Кольцова, Ф. М. Шахов, А. А. Возняковский и др. // Журнал технической физики. – 2014. – 84. – № 11. – С. 47–51.
17. Гаврилов А. С., Возняковский А. П. Агибалова А. Л. Исследование полидисперсности нанодiamondов детонационного синтеза методом динамического светорассеяния // Сверхтвердые материалы. – 2009. – № 5. – С. 44–49.
18. Aleksenskiy A. E., Eydelman E. D., Vul, A. Y., Deagglomeration of detonation nanodiamonds // Nanoscience and Nanotechnology Letters. – 2011. – 3. – N. 1. – P. 68–74.
19. Fujino T., Suzuki Y., Aleksenskii A. Osawa E. Unusually tight aggregation in detonation nanodiamond: identification and disintegration / A. Krüger, F. Kataoka, M. A. A. Ozawa et al. // Carbon. – 2005. – 43. – N 8. – С. 1722–1730.

Поступила 09.06.2016

УДК 539.89:666.233

С. А. Виноградов, канд. техн. наук¹; **Г. С. Бобровнический**, PhD²

¹Институт сверхтвердых материалов НАН Украины им. В. Н. Бакуля, г. Киев

²State University of Northern Rio de Janeiro (UENF), Advanced Materials Laboratory (LAMAV)

АНАЛИЗ ВОЗМОЖНЫХ ПРИЧИН НАРУШЕНИЯ ЦЕЛОСТНОСТИ КРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА, ВЫРАЩЕННЫХ МЕТОДОМ ТЕМПЕРАТУРНОГО ГРАДИЕНТА

На основе анализа остаточных напряжений в кристалле алмаза, выращенного методом температурного градиента, предложено объяснение возможного нарушения целостности кристалла алмаза после разгрузки ячейки камеры высокого давления.

Ключевые слова: метод температурного градиента, выращивание кристалла, остаточные напряжения, разрушение.

В настоящей работе на основе расчета остаточного напряжения кристалла алмаза, выращенного на затравке при высоком давлении и высокой температуре в условиях термодинамической стабильности алмаза, показаны возможные причины его разрушения.

Метод выращивания единичных монокристаллов алмаза методом температурного градиента широко известен. Его разработали на фирме «Дженерел Электрик» [1, 2]. Схема реакционной ячейки при использовании указанного метода показана на рис. 1.

Технологическую цепочку процесса выращивания алмаза можно в общих чертах представить в следующей последовательности:

1. Создание в реакционном объеме давления порядка 5,5 ГПа.
2. Нагрев реакционного объема до температуры порядка 1300 °С.
3. Выдержка при указанных параметрах в течение времени, необходимого для выращивания кристаллов требуемых размеров.

5. Быстрое охлаждение реакционной ячейки до комнатной температуры.
6. Снятия давления путем разгрузки аппарата высокого давления.

Пересыщение или переохлаждение среды – необходимое условие для роста погруженного в нее кристалла, причем скорость роста кристалла тем выше, чем сильнее отклонение от равновесия. Довольно часто крупные совершенные монокристаллы выращивают из метастабильных растворов и расплавов введением в них небольших

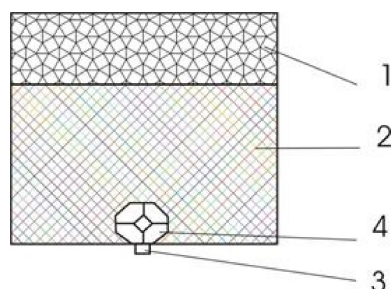


Рис.1. Реакционная ячейка выращивания монокристалла алмаза методом температурного градиента: 1 – источник углерода; 2 – металл-растворитель; 3 – затравочный кристалл; 4 – выращенный кристалл.

затравочных кристаллов, при этом стараясь избежать самопроизвольного зарождения. Из расплавов кристаллы растут в форме многогранников. Их наиболее развитые грани обычно имеют простые кристаллографические индексы, например, для алмаза – это грани куба и октаэдра. Взаимная ориентация граней, как правило, такова, что размер каждой из них тем больше, чем ниже скорость её роста. Так как скорость роста повышается с переохлаждением по-разному для различных граней, с изменением переохлаждения изменяется также облик (габитус) кристалла.

Металл играет роль растворителя углерода. За счет разности температур происходит диффузия растворенного графита в область низкой температуры, где установлен затравочный кристалл (кристаллы) и его осаждение на грани этого кристалла. Кристалл растет происходит вглубь находящегося в расплавленном состоянии металла растворителя.

Как видно на рис. 1 выращенный кристалл алмаза находится внутри металла-растворителя. В качестве металла-растворителя используют различные металлы, например Ni, Co, Mn, Fe, и бинарные сплавы NiFe, NiMn, NiCr, NiV, NiZr, NiTi и т.д. В ИСМ им. В. Н. Бакуля НАН Украины используются сплавы FeNi, FeAl.

Иногда, как показывает многолетняя практика, проявляется такой эффект, как трещины и сколы в кристалле алмаза, обнаруживаемые после извлечения его из массы металла-растворителя. Это явление носит случайный характер и его причина неизвестна.

Цель настоящей работы – проанализировать возможные причины разрушения кристалла алмаза. Для решения поставленной задачи следует определить этапы технологического процесса выращивания, на которых наиболее вероятно возникновение причин разрушения кристалла. Очевидно, что следует рассмотреть третий и четвертый этапы, когда в ячейке уже находится выращенный кристалл.

Кристалл растет на третьем этапе. При этом температура реакционной смеси превышает температуру плавления металла-растворителя при давлении. Так как растущий кристалл находится внутри жидкой фазы, сжимающее напряжение на его поверхности распределяется равномерно (гидростатически). Следовательно, тензор напряжений внутри кристалла характеризуется только его шаровой компонентой, т.е. касательными напряжениями, приводящими к возникновению пластического течения и зарождению трещин можно пренебречь. Таким образом, на этом этапе выращивания зарождения трещин или возникновения механических предпосылок к их зарождению не происходит.

На следующем, четвертом этапе температура в реакционном объеме снижается до комнатной. Скорость снижения температуры выбирают максимальной, но такой, чтобы не

допустить возникновения неравновесных условий, приводящих к снижению качества кристаллов. В процессе охлаждения металл-растворитель переходит в твердую фазу. В результате после снижения температуры в реакционном объеме до комнатной кристалл алмаза оказывается имплантированным в массу металла-растворителя, насыщенного углеродом. Кристалл в процессе охлаждения находится в условиях стесненной деформации, поэтому после охлаждения на его гранях продолжают действовать сжимающие напряжения, вызванные внешней нагрузкой, но дополнительно накладываются напряжения, возникающие в результате различных значений коэффициента термического расширения (КТР) алмаза и металла растворителя, хрупкого разрушения или пластического течения в металле-растворителе. Строго говоря, распределение напряжений по граням кристалла будет отличаться от гидростатического, что может является причиной возникновения касательного напряжения, приводящего к зарождению пластических деформаций. Величина напряжения и характер его распределения неизвестны.

На последнем, пятом, этапе процесса выращивания снимают внешнюю нагрузку. Однако кристалл остается имплантированным в металл-растворитель. В результате на гранях кристалла в металле-растворителе продолжают действовать напряжения, вызванные различием КТР алмаза и металла. Рассматривая совокупно систему кристалл – металл эти напряжения можно рассматривать как остаточные напряжения (ОН).

Наличие напряжений приводит к деформированию тела. Деформации могут быть как обратимыми, так и необратимыми. В общем случае остаточные напряжения всегда возникают тогда, когда в теле появляются и продолжают существовать неоднородные линейные или объемные деформации в смежных частях тела после снятия всех нагрузок [3–5].

В зависимости от базы (объема) взаимного уравнивания в пространстве тела напряжения условно подразделяются на напряжения I, II и III рода.

Остаточные напряжения первого (I) рода представляют собой макронапряжения, уравниваемые в пределах областей, размеры которых соизмеримы с геометрическими размерами тела. Условие равновесия внутренних сил и моментов, связанных с действием этих напряжений, для любого сечения тела площадью F можно записать:

$$\int_F \sigma_{res}^I = 0$$

При нарушении условий равновесия остаточные напряжения первого рода приводят к возникновению деформаций. Например, удаление части материала вызывает коробление тела.

В технических приложениях, связанных с повышением прочности и долговечности деталей машин рассматриваются в основном эффекты, обусловленные действием остаточных напряжений первого рода. Остаточные напряжения второго и третьего рода объединяют в одну группу микронапряжений.

Реальные кристаллы всегда имеют неоднородное распределение примесей (секториальная, зональная, карандашная структуры). Примесь изменяет параметр решетки, и на границах областей различного состава возникает внутреннее напряжение. В результате образуются дислокации и трещины. Дислокации при кристаллизации из расплава возникают также как результат упругих напряжений в неравномерно нагретом кристалле и при нарастании более горячих новых слоев на более холодную поверхность. Дислокации могут также «наследоваться», переходя из затравки в выращиваемый кристалл [6].

Остаточные напряжения второго (II) рода (микронапряжения) действуют в пределах кристаллитов и могут возникать по ряду причин:

1. При пластической деформации поликристаллического образца из-за упругой и пластической анизотропии кристаллов.

2. При неоднородном нагревании или охлаждении тела. Появляющиеся при этом растягивающее и сжимающее напряжения могут привести к пластическим сдвигам, в результате которых возникает остаточное микронапряжение, величина которого будет значительно больше в многофазном образце, если фазы имеют различные коэффициенты теплового расширения.

3. В процессе распада перенасыщенного твердого раствора (старения) на границах областей выделившейся фазы и матрицы создаются микронапряжения, связанные с сопряжением решеток.

4. При локальных структурных или химических превращениях: при изменении удельного объема какого-то слоя относительно основной массы также возникают микронапряжения.

Остаточные напряжения третьего (III) рода (статические искажения) связаны с отклонением атомов от положения равновесия, определяемого узлами решетки. Эти искажения охватывают группы, участвующие в создании нарушений структуры. Статическое напряжение возникает при наличии в кристаллах различного рода дефектов (дислокаций, атомов внедрения, вакансий). Статическое искажение может также возникать в твердых растворах типа замещения при различии атомных радиусов растворяемого металла и металла-растворителя. Статическое искажение, вызванное смещением атомов от их нормального положения, должно приводить к такому же эффекту, как смещение атомов при тепловых колебаниях (последние называют динамическими искажениями).

Остаточные напряжения первого рода, возникающие вследствие неоднородного распределения деформации по объему тела при отсутствии внешней нагрузки, обуславливаются многими причинами, основными из которых являются следующие [3–6]:

– неоднородная пластическая деформация вследствие воздействия силовых или тепловых нагрузок;

– неоднородное изменение удельного объема при фазовых превращениях;

– неоднородное тепловое расширение или сжатие при неравномерном температурном воздействии из-за различия коэффициентов температурного расширения структурных компонентов неоднородного материала;

– механические смещения при изготовлении составных деталей вследствие неточности сборки.

При равномерном (однородном) распределении деформации при внешних воздействиях и структурных изменениях остаточные напряжения не возникают. Отсутствие их является скорее исключением, чем правилом.

Остаточные напряжения этого типа возникают в том случае, если кристаллит или зерно имеет неоднородный состав и его компоненты обладают различными свойствами относительно типа внешнего воздействия, например:

– различные пределы текучести при механическом воздействии;

– различные КТР при температурном воздействии;

– образование фаз с различными свойствами при фазовом превращении.

В результате того, что остаточные (пластические) деформации элементов с различными свойствами относительно внешнего воздействия, после его снятия, будут

различными, на границах этих элементов возникают напряжения. Эти напряжения уравниваются в пределах групп кристаллитов или зерен.

В случае разных КТР зерен гетерогенных материалов также могут возникать остаточные напряжения второго рода. Если принять, что фаза А в рассматриваемом температурном интервале имеет больший КТР, чем фаза В, и если при некоторой температуре T_2 напряжение в фазах отсутствует, после охлаждения до температуры $T_1 < T_2$ объем фазы А уменьшится значительно, чем фазы В. Так как фазы соприкасаются и находятся в условиях стесненного деформирования, в фазе А (больший КТР) возникает растягивающее, а в фазе В (меньший КТР) – сжимающее напряжение.

Остаточное напряжение может возникать также из-за различных модулей упругости материалов смежных объемов. При этом возникновение остаточного напряжения связывается с пластической (необратимой) деформацией. Следует выяснить, можно ли говорить о пластической деформации хрупких материалов, таких как кристаллы алмаза, кварца, кремния. В [7] экспериментально показано наличие остаточной деформации $\varepsilon = 10^{-6}$, называемой автором квазимикропластической деформацией, при деформировании монокристаллов кремния.

Микропластическая деформация пластичных металлов и сплавов наблюдается при напряжении в 10^4 раз меньшем их теоретической прочности, и обусловлена движением дислокаций в отдельных микрообъемах зерен.

Алмаз, кварц, корунд, стекло проявляют хрупкие свойства и считается, что их предел текучести близок к пределу прочности. Однако было обнаружено остаточную деформацию $\varepsilon = 10^{-6}$, соизмеримую с упругой или превышающую ее. Наличие остаточной деформации связывают с возникновением дислокаций.

Следует отметить, что вопрос возникновения остаточного напряжения после синтеза монокристаллов алмаза (например, выращивания монокристаллов алмаза методом температурного градиента) в литературе не освещен. Это свидетельствует о том, что такой вопрос не стоял остро как тема для исследования. Вероятно, в связи с тем, что разрушение монокристаллов после синтеза при снятии высокой температуры и давления либо не является частым явлением, либо разрушение монокристаллов вызвано (или связано) другими факторами. Все литературные данные об остаточных напряжениях в алмазах связаны с алмазными покрытиями или алмазными пленками, полученными на подложках методами осаждения (*DVD*).

С учетом приведенной классификации остаточных напряжений приходим к выводу, что разрушение монокристалла алмаза может быть следствием воздействия остаточного напряжения второго рода (на границе сопряжения монокристалла и металла растворителя) и третьего (внутри монокристалла).

Рассмотрим остаточное напряжение второго рода, действующее на границе монокристалл алмаза – металл-растворитель.

Кристалл алмаза является анизотропным относительно механических свойств, которые характеризуются для кубических кристаллов тремя постоянными упругости c_{11} , c_{12} , c_{13} [8]. Поскольку интерес вызывают усредненные характеристики, рассмотрим объемный модуль упругости (модуль всестороннего сжатия), который для кристалла алмаза равен 580 ГПа [8]. Объемный модуль упругости (величину обратную объемной сжимаемости) можно быть выразить через упругие постоянные:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{3} (c_{11} + c_{12}) \quad (1)$$

где K – объемная сжимаемость алмаза.

Упругие постоянные алмаза с повышением температуры уменьшаются, но незначительно. С повышением давления упругие постоянные алмаза также повышаются. Указанная зависимость приведена в таблице [8].

Зависимость упругих констант алмаза от давления и температуры

Упругие постоянные	Значения c_{ij}	Градиент по давлению	Температурный коэффициент, $\times 10^{-9}/K$
C_{11}	1079 ± 5	$5,98 \pm 0,07$	$-(1,37 \pm 0,2)$
C_{12}	124 ± 5	$3,06 \pm 0,7$	$-(5,7 \pm 1,5)$
C_{44}	578 ± 2	$2,98 \pm 0,3$	$-(1,25 \pm 0,1)$

Используя данные таблицы и формулу (1), получим расчетную зависимость модуля объемной упругости алмаза от давления при комнатной температуре:

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{3} (1203 + 9,04P) \quad (2)$$

Алмазы обладают сравнительно низким коэффициентом теплового расширения α . Зависимость линейного коэффициента теплового расширения алмаза показана на рис. 2.

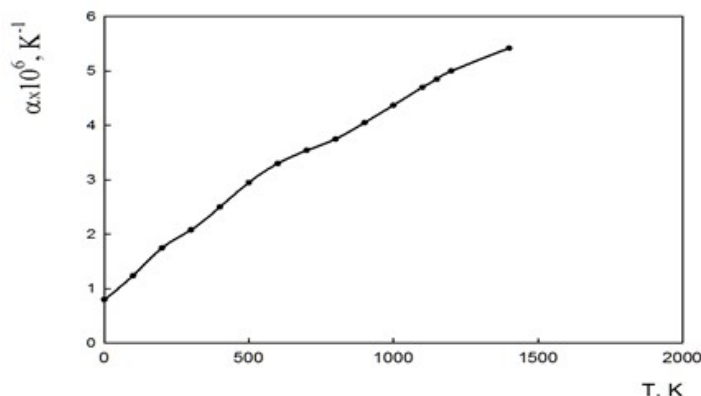


Рис.2. Зависимость линейного коэффициента теплового расширения алмаза от температуры [8]

Несомненно, напряжение, возникающее при совместном охлаждении кристалла в массе растворителя, является основным фактором, приводящим к нагружению кристалла, возникновению остаточных напряжений второго рода по его поверхности вследствие различных значений коэффициентов термического расширения кристалла и металл-растворителя.

Кристалл алмаза анизотропен относительно теплового расширения [9]. Это служит причиной возникновения неравномерного распределения напряжения по поверхности кристалла при его совместном охлаждении с металлом-растворителем. При равномерном нагревании кристалл испытывает однородную деформацию, которая описывается тензором деформации ε_{ij} . Если при нагревании (охлаждении) температура кристалла изменяется на ΔT , все компоненты тензора ε_{ij} пропорциональны ΔT : $\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T$, где α_{ij} – линейные коэффициенты теплового расширения. α_{ij} , как и ε_{ij} является симметричным тензором второго ранга, который можно упростить, приведением его к главным осям кристалла. Получим $\varepsilon_1 = \alpha_{11} \Delta T$; $\varepsilon_2 = \alpha_{22} \Delta T$; $\varepsilon_3 = \alpha_{33} \Delta T$, где α_{11} , α_{22} , α_{33} – главные коэффициенты теплового расширения, соответствующие диагональным компонентам тензора α_{ij} . Следовательно, в общем случае, когда линейный коэффициент теплового расширения зависит от направления в кристалле, шар, выделенный мысленно в кристалле,

при нагревании преобразуется в эллипсоид с осями, пропорциональными следующим величинам: $(1 + \alpha_{11}T)$, $(1 + \alpha_{22}T)$, $(1 + \alpha_{33}T)$. Тогда объемный коэффициент теплового расширения β запишется в виде

$$\beta = \alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}$$

Таким образом, для определения полного тензора деформаций, возникающих в результате теплового расширения, необходимо знать линейные коэффициенты теплового расширения вдоль главных направлений в кристалле.

Алмаз относится к кристаллам с кубической сингонией, линейный коэффициент теплового расширения которого можно измерять в любом направлении, поскольку тензор второго ранга в этом случае вырождается в скаляр: $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha$. В этом случае объемный коэффициент теплового расширения: $\beta = 3\alpha$.

Остаточное напряжение на поверхности монокристалла алмаза после охлаждения и разгрузки реакционной ячейки будет зависеть от разности коэффициентов термического

расширения алмаза и металла-растворителя. Зависимости линейного коэффициента теплового расширения от температуры для сплавов железа с никелем и алюминием показаны на рис. 3.

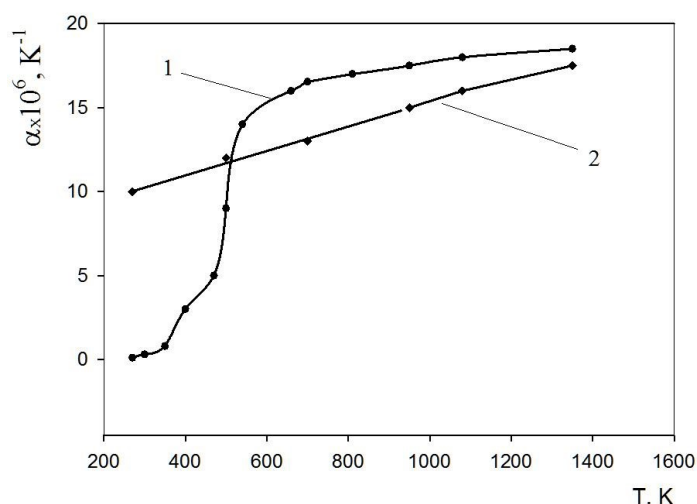


Рис.3. Зависимость линейного коэффициента теплового расширения от температуры сплавов железа: 1 – с никелем (36 % никеля); 2 – с алюминием (5 % алюминия) [9]

Как видно на рис. 2 и рис. 3, при одной и той же температуре КТР алмаза, имея тот же знак, значительно меньше КТР металла-растворителя. Это, очевидно, приведет к тому, что на поверхности кристалла после охлаждения будут действовать напряжения сжатия. Проведем численную оценку зависимости величины этих напряжений, возникающих в процессе охлаждения системы алмаз-металл, от давления и температуры процесса выращивания, используя подход, предложенный в

работе [10].

Кристалл алмаза можно рассматривать как включение в массе металла растворителя. Тогда расчет изменения давления и температуры по поверхности кристалла разбивается на два этапа. Рассматриваем задачу в упругой постановке.

Первый этап – определим зависимость от давления и температуры относительного изменения объема $(\Delta V/V)_M$, занятого кристаллом, считая, что кристалл отсутствует:

$$\frac{\Delta V}{V_M} = 3\alpha_M \Delta T + \frac{3}{4G_M} \Delta P \quad (3)$$

где α_M , G_M – соответственно КТР и модуль сдвига материала металла-растворителя.

Первое слагаемое (3) учитывает вклад изменения температуры, а второе – давления при охлаждении и разгрузке реакционного объема в изменение объема, занятого кристаллом.

На втором этапе рассмотрим относительное изменение объема $\Delta V/V$ кристалла алмаза при изменении давления ΔP и температуры ΔT :

$$\frac{\Delta V}{V_A} = 3\alpha_A \Delta T - K \Delta P \quad (4)$$

где α_A , K – соответственно КТР и сжимаемость алмаза (величина, обратная объемному модулю упругости).

Первое слагаемое формулы (4) также учитывает изменение объема, вызванное изменением температуры, второе слагаемое – вызванное изменением давления. Значение K считаем положительным.

Приравняв (3) и (4), получим:

$$\frac{\Delta P}{\Delta T} = \frac{3(\alpha_A - \alpha_M)}{K + 3/(4G_M)}$$

Напряжение на поверхности алмаза после охлаждения и снятия внешней нагрузки будет равно:

$$P_o = P_B - \frac{3(\alpha_A - \alpha_M)}{K + 3/(4G_M)} (T_B - T_o) \quad (5)$$

где P_B , P_o – давление на поверхности кристалла соответственно при выращивании и после охлаждения и снятия нагрузки; T_B , T_o – температура соответственно выращивания и комнатная температура.

Однако металл-растворитель при p - T параметрах выращивания кристалла находится в жидком состоянии. На четвертом этапе процесса выращивания при охлаждении реакционной ячейки металл-растворитель затвердевает при постоянной температуре $T_{пл}$, в результате чего уменьшается его объем. С учетом этого процесс охлаждения и снятия нагрузки можно схематически представить следующим образом.

Сначала охлаждается реакционная ячейка от температуры T_e до комнатной температуры $T_{пл}$, причем на первом этапе металл-растворитель находится в жидком состоянии до температуры плавления $T_{пл}$, а затем затвердевает при этой температуре. Тогда уравнение (3), описывающее изменение объема металла растворителя, необходимо скорректировать следующим образом:

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_M = 3\alpha_M \Delta T + \frac{3}{4G_M} \Delta P - \frac{\Delta V_{жт}}{M_T} \quad (6)$$

где $V_{жт}$ – изменение объема металла-растворителя при фазовом переходе из жидкого состояния в твердое.

Обозначим $\Phi = \frac{\Delta V_{жт}}{M_T}$, причем:

$$\Phi = 0 \quad \text{при } T < T_{пл}$$

$$\Phi = \frac{\Delta V_{жт}}{M_T} \quad \text{при } T \geq T_{пл}$$

Однако, как было сказано ранее, материал металла растворителя находится на этом этапе в жидком состоянии, поэтому, во-первых, понятие сопротивления сдвигу, характеристикой которого является модуль сдвига, для материала в жидком состоянии не имеет смысла ($G_M = 0$), и во-вторых, жидкости считаются несжимаемыми, поэтому

изменение объема за счет изменения давления внутри его будет равно нулю. Тогда зависимость (6), описывающая изменение объема на первом этапе охлаждения (металл-растворитель в жидком состоянии и его затвердевание при постоянной температуре $T_{пл}$) будет описываться зависимостью:

$$\left(\frac{\Delta V}{V}\right)_M = 3\alpha_M \Delta T - \Phi \quad (7)$$

Приравнивая правые части равенств (4) и (7), получаем выражение для расчета остаточного напряжения, действующего на поверхности кристалла после охлаждения до комнатной температуры (T_0):

$$3\alpha_M \Delta T - \Phi = 3\alpha_A \Delta T - K\Delta P \quad (8)$$

Это равенство распадается на два случая.

1. $T_B > T > T_{пл}$ тогда учитывая, что $\Phi=0$, получим равенство:

$$3\alpha_{жж} \Delta T = 3\alpha_A \Delta T - K\Delta P$$

где $\alpha_{жж}$ – линейный коэффициент термического расширения металла растворителя в жидком состоянии.

Принимая: $\Delta T = T_B - T_{пл}$, $P = \Delta P_B - \Delta P_{пл}$ и, решая это равенство относительно $P_{пл}$, получим:

$$P_{пл} = P_B - \frac{3(\alpha_A - \alpha_{жж})(T_B - T_{пл})}{K} \quad (9)$$

2. $T_{пл} \geq T \geq T_0$, где T_0 – комнатная температура. На этом этапе металл растворителя находится в твердом состоянии, поэтому следует рассматривать совместно равенство (4) и (6). Приравнивая эти два равенства, получим:

$$3\alpha_{MT} \Delta T + \frac{3}{4G_{MT}} \Delta P - \Phi = 3\alpha_A \Delta T - K\Delta P$$

где α_{MT} – линейный коэффициент термического расширения металла растворителя в твердом состоянии.

Принимая: $\Delta T = T_{пл} - T_0$, $\Delta P = P_{пл} - P_0$ и, решая это равенство относительно $P_{пл}$, получим:

$$P_{пл} = P_0 - \frac{3(\alpha_{MT} - \alpha_A)(T_{пл} - T_0) - \Phi}{\left(K + \frac{3}{4G_{MT}}\right)} \quad (10)$$

Приравнивая (9) и (10), получаем выражение для определения давления, действующего на поверхности кристалла после охлаждения и снятия нагрузки:

$$P_0 = P_B - \frac{3(\alpha_A^1 - \alpha_{жж})(T_B - T_{пл})}{K} + \frac{3(\alpha_{MT} - \alpha_A)(T_{пл} - T_0) - \Phi}{\left(K + \frac{3}{4G_{MT}}\right)} \quad (11)$$

где α_A^1 – линейный коэффициент термического расширения алмаза при $T > T_{пл}$, α_A – линейный коэффициент термического расширения алмаза при $T \leq T_{пл}$. Это равенство

позволяет определить остаточное напряжение, действующее на поверхности кристалла алмаза после охлаждения и разгрузки реакционной ячейки.

Конечно, приведенный расчет носит оценочный характер, так как основан на ряде допущений, в частности о том, что отношение среднего линейного размера кристалла к среднему линейному размеру объема металла-растворителя мало по сравнению с единицей, а также о том, что кристалл находится внутри металла-растворителя. Эти условия соблюдаются лишь частично. Однако этот расчет позволяет получить порядок значений остаточного напряжения действующего на поверхности монокристалла алмаза после охлаждения и разгрузки реакционной ячейки.

Оценим значение остаточного напряжения на поверхности монокристалла алмаза. Как пример рассмотрим случай использования в качестве металла-растворителя сплав Fe–Ni (64–36%).

Для расчета остаточного напряжения необходимо знать значения величин, входящих в равенство (10). Пусть условия выращивания монокристалла алмаза следующие:

1. Давление $P_B = 5,5$ ГПа.
2. Температура $T_B = 1250^\circ\text{C}$.
3. В температурном диапазоне $T_B > T > T_{\text{пл}}$ среднее значение линейного коэффициента термического расширения алмаза $\alpha_A^1 = 5,1 \cdot 10^{-6}$ К, при $T_{\text{пл}} \geq T \geq T_0$ $\alpha_A = 3,5 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (см. рис. 2).
4. Модуль сдвига сплава-растворителя $G_{\text{мт}} = 39$ ГПа [11].
5. Линейный коэффициент термического расширения сплава железо-никель $\alpha_{\text{жжк}} = 120 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ в жидком состоянии [10] и $\alpha_{\text{мт}} = 11 \cdot 10^{-6}/\text{K}$ (среднее значение) в твердом [9] (изменение свойств металла за счет его насыщения углеродом не учитываем).
6. относительное изменение объема металла-растворителя при фазовом переходе жидкость-твердое состояние $\Phi = -0,03$ [10].
7. Среднее значение объемного модуля упругости алмаза, рассчитанное по (2) составляет 401 ГПа при атмосферном давлении и при давлении 5,5 ГПа – 418 ГПа.
8. Температура затвердевания металла-растворителя при давлении 5,5 ГПа $T_{\text{пл}} = 1150^\circ\text{C}$ [10].

Подставляя приведенные значения в (10) получаем, что остаточное напряжение, действующее на поверхности монокристалла алмаза после охлаждения и разгрузки реакционной ячейки, составляет 23 ГПа. Следует ответить на вопрос, может ли такое сжимающее напряжение вызвать возникновение трещин и разрушение кристалла алмаза.

Такой хрупкий материал как алмаз может разрушаться путем отрыва (в результате действия растягивающего напряжения) или сдвига согласно теории Гриффитса, теоретическая прочность кристалла на сдвиг [12]:

$$\tau_{\text{max}} = \frac{G}{2\pi}$$

где G – модуль сдвига материала кристалла.

Расчет по этой формуле дает значение для алмаза $\tau_{\text{max}}=120$ ГПа. Прочность на отрыв равна:

$$\sigma_{\text{max}} = \frac{E}{\sqrt{10}}$$

где E – модуль упругости материала кристалла.

Для алмаза $\sigma_{max}=324$ ГПа. В действительности реальные критические значения напряжения сдвига и отрыва значительно меньше и равны соответственно $\sigma_{max}=8,7$ ГПа и $\tau_{max}=10$ ГПа [13].

Как видим приведенные критические значения значительно ниже полученного остаточного напряжения, действующего на поверхности кристалла после охлаждения и разгрузки реакционной ячейки. Однако возникновение трещин и разрушение кристалла, как показывает опыт, носит случайный характер. Это свидетельствует о том, что распределение напряжения по поверхности кристалла близко к равномерному, т. е. не вызывающему касательного напряжения, превосходящего критическое. Опыт показывает, что кристалл алмаза разрушается при отклонении условий роста от равновесных, и когда кристалл растет неправильной формы либо имеет дефектную структуру (примеси, включения). Такой результат вполне объясним, так как по поверхности кристалла неправильной формы распределение остаточного напряжения отклоняется от квазиравномерного и касательное напряжение превышает критическое, что приводит к образованию трещин и разрушению. Наличие примесей и дефектов структуры приводит, как показано ранее, к возникновению остаточного напряжения третьего рода, которое суммируется с напряжением на поверхности кристалла, повышая вероятность разрушения.

Выводы

1. Разрушение монокристалла алмаза после выращивания методом температурного градиента является следствием воздействия остаточных напряжений второго и первого рода, действующих соответственно на поверхности и внутри кристалла после охлаждения и разгрузки реакционной ячейки.

2. Остаточное напряжение, действующее на поверхности кристалла, значительно превышает реальную прочность кристалла алмаза на сдвиг и отрыв.

3. Кристалл после охлаждения и разгрузки реакционной ячейки не разрушается, если термодинамические условия роста кристалла соответствуют образованию правильной формы кристалла с минимальным количеством примесей и дефектов структуры.

На основі аналізу залишкових напруг у кристалі алмазу, що був вирощований методом температурного градієнту, було запропоновано пояснення можливого порушення цілісності кристаллу алмаза після развантаження комірки камери високого тиску.

Ключові слова: метод температурного градієнту, вирощування кристалу, залишкові напруги, руйнування.

ANALYSIS OF POSSIBLE REASONS DESTROYING THE INTEGRITY OF DIAMOND CRYSTALS GROWN BY TEMPERATURE GRADIENT

On the basis of analysis of the residual stresses in a diamond crystal, grown by the method of temperature gradient, the possible reason of likely failure of integrity of a diamond crystal after unloading high pressure chamber vessel have been proposed.

Key words: temperature gradient method, crystal growth, residual stresses

Литература

1. Пат. 3297407 США. Method of growing diamond on a diamond seed crystal / R. H. Wentorf, Jr. – Заявлено 10.12.62; Опубл. 10. 01.67.

2. Wentorf R.H., Jr. Some Studies of Diamond Growth Rates // J. Phys. Chem. – 1971. 75. – N 12. – P. 1833–1837.
3. Игнатков Д. А. Остаточные напряжения в неоднородных деталях. – Кишинев: «Штиинца», 1992 – 302 с.
4. Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. – М.: Наука, 1962 – 325 с.
5. Прохоров Н. Н. Физические процессы в металлах при сварке. Т. 2. Внутренние напряжения, деформации и фазовые превращения – М.: Металлургия, 1976. — 600 с.
6. Кочегаров Г. Г. Неупругость твердых тел при малых деформациях // Письма в ЖТФ. – 1999. – 5. – Вып.17. – С. 29–35.
7. Матусевич Л. Н., Кристаллизация из растворов в химической промышленности. – М.: Металлургия.– 1968 – 314 с.
8. Физические свойства алмаза . Справочник // Под. ред. Н. В. Новикова – К.: Наукова Думка, 1987. – 188 с.
9. Тепловые свойства металлов и сплавов. Справочник // Л. Н. Лариков, Ю. Ф. Юрченко. – К.: Наукова думка, 1985. – 438 с.
10. Anthony T. R.. Effects of included material and extrinsic impurities in mineral bodies / GE Research and development centre // Technical report. 98CRD093– May 1998.– Class 1.– 27 p.
11. Механические свойства металлов и сплавов . Справочник / Л. В. Тихонов, В. А. Кононенко, Г. И. Прокопенко и др.– К.: Наукова думка, 1986. – 567 с.
12. Зайцев В. М. Физика пластичности гидростатически сжатых кристаллов. К.: Наукова думка, 1983 – 186 с.
13. Кузнецов Г. Ф. Количественный анализ вспучивания при отжиге монокристаллов алмаза, имплантированных ионами водорода // ЖТФ. – 2006 –76. – Вып. 10. – С. 115–119.

Поступила 08.07.16

УДК 621.921:661.65

И. А. Боримский

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

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА МОРФОЛОГИЮ ВЫРОСШИХ НА ЗАТРАВКАХ КРИСТАЛЛОВ КУБИЧЕСКОГО НИТРИДА БОРА

Исследовано влияние условий синтеза на морфологию выросших на затравках кристаллов кубического нитрида бора. Установлено, что одной из причин образования кристаллов кубического нитрида бора преимущественно в форме двойников, а также незакономерных и параллельных сростков является изменение поля температуры в зоне их роста при синтезе.

Ключевые слова: *кристалл кубического нитрида бора, морфология кристалла, затравочный кристалл (затравка), поле температуры, аппарат высокого давления, реакционная ячейка.*

Введение

Синтез кубического нитрида бора (сBN) осуществляют при высоком давлении и высокой температуре в области его термодинамической стабильности [1]. В качестве