

Statyczna synteza diamentu poniżej 4 GPA

WPROWADZENIE

Dla niektórych minerałów, stanowiących przemysłowo użyteczne kryształy, niedostatek wiedzy genetycznej lub jednostronne podstawy teoretyczne doprowadziły do zaniedbania analizy fizykochemicznej w momencie projektowania procesu ich syntezy. Przykładem takiego jednostronnego podejścia do problemu syntezy minerałów jest wysokociśnieniowa statyczna metoda otrzymywania diamentu syntetycznego. Do dzisiaj wszystkie teorie dotyczące warunków powstawania diamentów naturalnych zakładają, że może on formować się tylko z magmy przesyconej węglem pochodzenia juwenilnego przy bardzo wysokich ciśnieniach i temperaturach, a więc na głębokości przekraczającej 100 km. W oparciu o rozważania genetyczne, jak również badania eksperymentalne prowadzone w zakresach bardzo wysokich ciśnień, przyjęto model działania technicznego tj. stworzenia kamer ciśnieniowych wymuszających krystalizację diamentu z grafitu w obecności katalizatora.

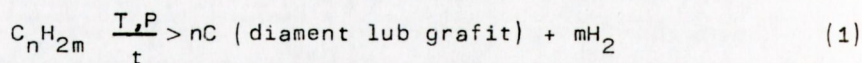
Autorzy prezentują odmienny punkt widzenia opierając się o nową hipotezę zarodkowania i wzrostu kryształów diamentu w przyrodzie [1, 2].

ZAŁOŻENIA TEORETYCZNE

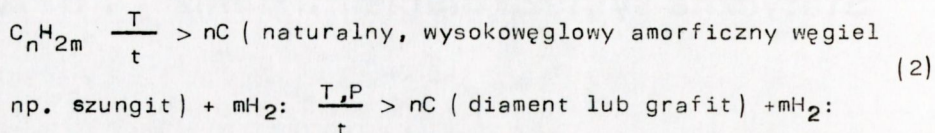
Biorąc pod uwagę porównywalność odległości atomowych, jak również wielkość energii wiązań w związkach organicznych typu węglowodorowego i w krystalicznych formach węgla tj. diamentie (alifatyczne) i graficie (aromatyczne) można przypuszczać, że związki organiczne stanowią "surowiec" wyjściowy dla krystalicznych struktur węgla. Hipoteza ta opisana szczegółowo przez Niedbalską i Szymańskiego [1] została potwierdzona eksperymentalnie przez Niedbalską [2] dla syntetycznych

prekursorów oraz Soboleva i Szatskiego [3] dla warunków metamorfizmu kontaktowego w przyrodzie.

Ogólny zarys przemian węglowodorów, powstałych głównie w procesie katagenezy substancji organicznej rozproszonej w skałach naturalnych, można przedstawić za pomocą następujących reakcji:



lub



Organicznego pochodzenia, wstępnie zagęszczone, polikondensaty węglowodorowe transformują się do częściowo lub całkowicie zwęglonego stanu poprzez powolny wzrost temperatury przy stałym lub wzrastającym ciśnieniu wywieranym na kompleks skalny. Proces ten związany jest z ułatwianiem się wodoru.

Zubożenie prekursora organicznego w wodór może być przyspieszane przez promieniowanie jonizujące a jednocześnie generuje "in situ" wolne rodniki będące jonami o nieskompensowanych spinach (np. H^+ , CH_3^+ , $C_2H_5^+$). Dalszy ubytek wodoru i nukleacja w układzie klusterów jest katalizowana aktywnością wolnych rodników. Część domieszki azotu, typowej dla diamentów naturalnych, można tłumaczyć powolną degradacją izotopową radiowęglu do azotu w myśl reakcji $^{14}C \rightarrow B \rightarrow ^{14}N$. Przedstawiona w zarysach interpretacja procesu rekonstrukcji niekryształicznej, wysokowęglistej fazy w strukturę diamentową w obecności wolnych rodników wymaga znacznie niższej energii niż przebudowa heksagonalnego grafitu w regularny diament przy udziale metalicznego katalizatora.

Ten sam punkt widzenia można zaakceptować dla wysokociśnieniowej, statycznej syntezy diamentu.

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

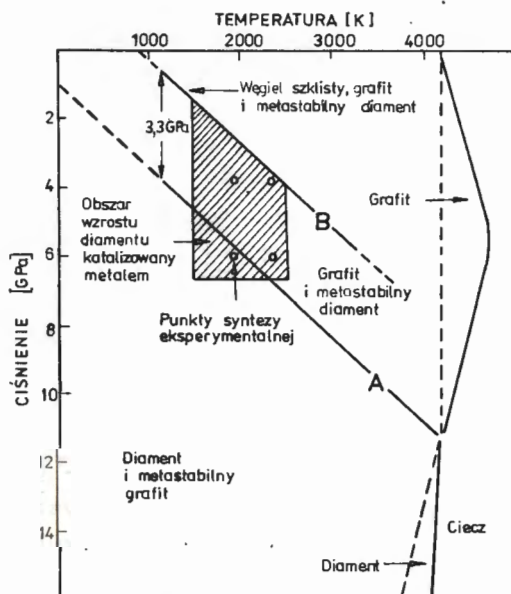
Dla potwierdzenia reakcji (2) przygotowano monopierwiastkowy polimer węglowy o strukturze szklistej. Specjalnie dobrane warunki powolnego zwęglania żywicy fenolowo-formaldehydowej pozwoliły na zachowanie w prekursorze, nazywanym węglem szklistym, aktywnych wolnych rodników, jak również części wiązań typu sp^3 , charakterystycznych dla struktury diamentowej [4]. Taki materiał węglowy pochodzenia organicznego stosowano jako źródło węgla w syntezie diamentu metodą statyczną. Próbkę przygotowano w dwóch postaciach: litych krążków, stosując przy

tym typowe wypełnienie kamery wysokociśnieniowej oraz jako proszek węgla szklanego zmieszany z katalizatorem kobaltowym w stosunku technologicznym (4+5 : 1) i sprasowany w cylindryczny blok umieszczony w centralnej części kamery, belt (średnica 28 mm).

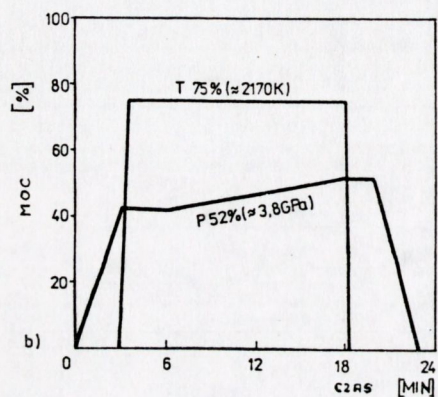
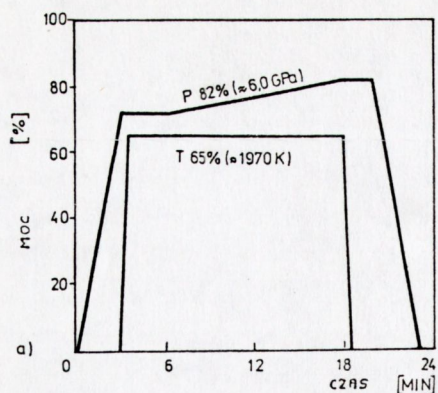
Eksperymenty mające na celu uzyskanie diamentu, realizowano w wysokociśnieniowych prasach ASEA Quintus QRD 18 przy różnych zakresach ciśnień i temperatur (rys. 1 - cztery punkty w obszarze zakreskowanym, tab. 1) w stałym czasie cyklu syntezy 23 minuty (rys. 2).

Tabela 1. Wartości ciśnienia i temperatury stosowane w próbach syntezy diamentu z węgla szklanego o różnej końcowej temperaturze zwęglania

Oznaczenie próbek	Temperatura końcowa zwęglania K	Warunki syntezy		Postać węgla szklanego
		T1 K	p1 GPa	
1a	1273	1970	6,0	lity
2b	1273	1970	3,8	lity lub proszek
3c	1273	2170	3,8	lity lub proszek
4a	1073	1970	6,0	lity
5b	1073	1970	3,8	lity lub proszek
6c	1073	2170	3,8	lity
7a	923	1970	6,0	lity
8b	923	1970	3,8	lity lub proszek
9c	923	2170	3,8	lity



Rys. 1. Diagram fazowy węgla wg Bundya termodynamicznie przeliczony dla linii grafity-diaament (A) i węgla szklanego-diaament (B)

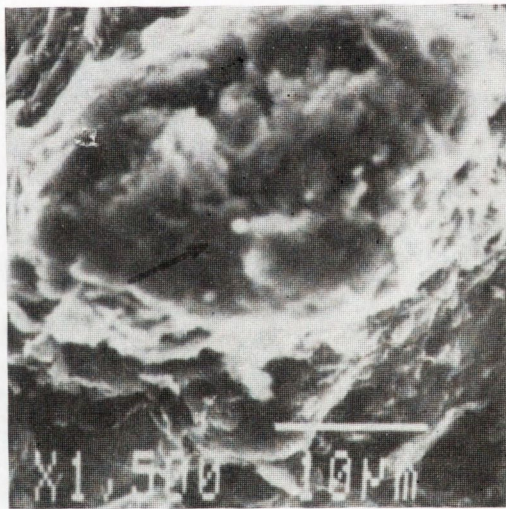
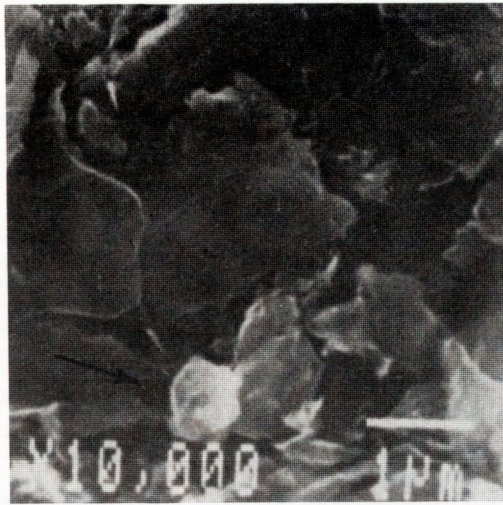


Rys. 2. Programy T i P w stosunku do czasu trwania syntezy zastosowane w doświadczeniach: a - warunki przemysłowe, b - 10% wyższa temperatura i 40% niższe ciśnienie

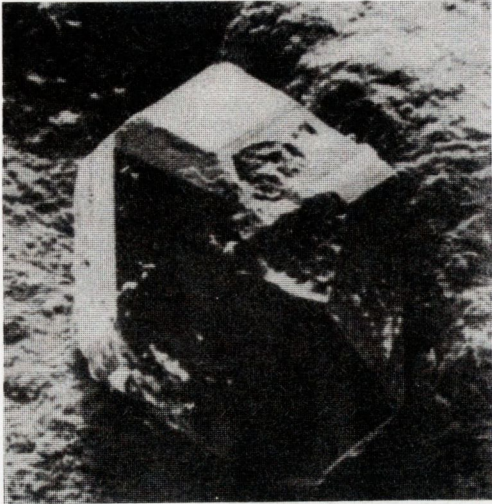
DYSKUSJA WYNIKÓW

We wszystkich próbkach poddanych identycznemu ciśnieniu i temperaturze, jakie stosuje się w warunkach przemysłowego otrzymywania diamentu na bazie grafitu (próbki 1a, 4a i 7a) oraz zawierających najwyższej zwęglany prekursor (2b i 3c) cały węgiel szklisty przebudował się w grafit. W próbkach syntetyzowanych w niższych ciśnieniach przy niższym zakresie zwęglania (5b, 8b, 6c, 9c) niezależnie od grafityzacji matrycy węglowej, analiza rentgenowska (kamera Guiniera, $\text{Cu}_{K\alpha}$) wykazała wyraźne linie mineralizacji diamentowej. Maksimum tej mineralizacji uzyskano dla temperatur o 10% wyższych i ciśnień o 40% niższych od warunków przemysłowych (próbki 6c i 9c).

Diamenty przeważnie wyrastały jako oddzielne mikrokryształy o wymiarach 0,8-10 μm (5b, 6c - rys. 3). Po roztrawieniu chemicznym spieku po syntezie, sporadycznie - głównie w próbkach 6c i 9c - natrafiono na większe (0,1-0,7 mm) kryształy diamentu. Diamenty o rozmiarach 0,3-0,7 mm wykazywały pokrój kubooktaedryczny (rys. 4), natomiast drobniejsza frakcja (0,1 mm) romboedryczny (rys. 5). Dla próbek



Rys. 3. Lity węgiel szklisty zwęglony do 1073 K po syntezie (próbka 5b). Rozproszone mikrokryształy diamentu w grafitowej matrycy. SEM 10 000x

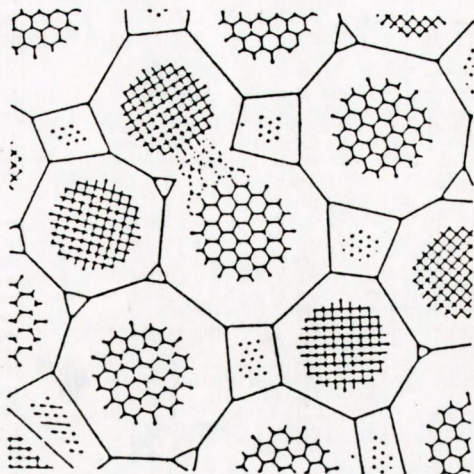


Rys. 4. Bezbarwne kryształy
diamentu o pokroju kubookta-
edrycznym wypreparowane
z próbki 6c. SEM



Rys. 5. Bezbarwne kryształy
diamentu o pokroju romboedrycznym
wypreparowane z próbki 9c. SEM

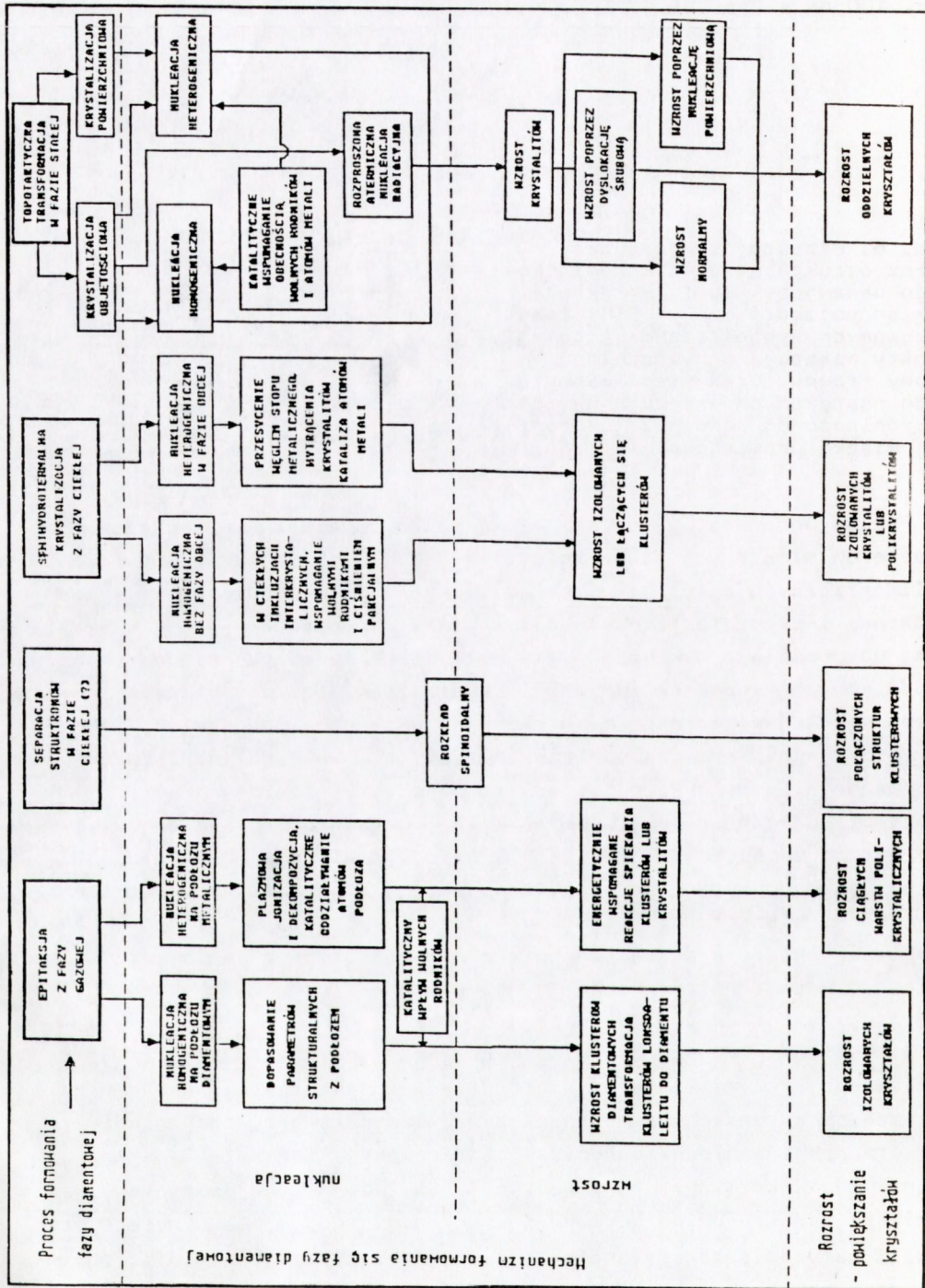
proszkowych obserwowano, w wyodrębnionych obszarach o odmiennej strukturze, nukleację kryształów diamentu nanometrycznych wielkości (ok. 100 nm - rys. 6).



Rys. 6. Przekrój schematyczny przez strukturę szkła krzemionkowego ukazujący klustery trzech odmian polimorficznych SiO_2 zobrazowanych symbolicznymi sieciami. Punkty wskazują indywidualne atomy krzemu. Brak sieci w obszarach naprężonych wskazuje na ich niezdolność do uginania koherentnej wiązki promieniowania [5]

Pogląd Goodmana [5] na strukturę szkła jako zespołu naprężonych klusterów mieszanych równocześnie wzrastających odmiennych postaci polimorficznych o tym samym składzie (rys. 7) może być przyjęty za podstawę interpretacji nukleacji kryształów diamentu w węglu szklistym. Obecność w strukturze węgla szklistego lokalnych niejednorodności - odmiennych klusterów lub embriokryształitów - generuje wzrost odmiennych faz. Proces wzrostu może być, jak wcześniej powiedziano, aktywowany obecnością resztkowych wiązań typu sp^3 , wolnych rodników oraz atomów metalicznego katalizatora-roztworacza. Smalley i in. [6] stwierdzili stabilność klusterów węglowych tworzących się na dużym atomie metalicznym. Takie sferyczne klustery zawierają 60+70 atomów węgla zgrupowanych wokół jednego atomu metalu i są rozmiarowo zbliżone do komórki elementarnej β -karbinu. Dane te pozwalają ostrożnie zaakceptować pogląd Goodmana. Zgodnie z nim prekursor z węgla szklistego może podlegać dewitryfikacji równoległej do klusterów: β -karbinu, grafitu, lonsdaleitu i/lub diamentu.

Zakończone niepowodzeniem wcześniejsze syntezy diamentu z węgla szklistego [7,8,9,10] należy interpretować jako realizowane w przewyższonych warunkach termodynamicznych, zarówno przy preparacji prekursora jak i w procesie syntezy ciśnieniowej. Wentrof [7], Hirano i in. [8], Naka i in. [9] i Novikov i in. [10] stosując rynkowy węgiel szklisty jako surowiec węglowy i ciśnienie rzędu 8 GPa i wyższe uzyskiwali natychmiastową transformację węgla szklistego w grafit podobnie do naszych syntez 1a, 4a i 7a. Według Wereszczagina i in. [11], Rozpłocha [12] i Zalewskiego [13] własności węgla szklistego zależą od stopnia uwęglenia i lokalnego mikrośrodowiska w kamerze ciśnieniowej.



Rys. 7. Mechanizmy zarodkowania i wzrostu kryształów diamentu [2]

WNIOSKI

Zbieżność wysokociśnieniowej nukleacji diamentowej w węglu szklistym z procesem dewitryfikacji szkielec do tworzyw typu szkłoceramów otwiera nowe możliwości interpretacji procesu syntezy diamentu. Wyniki badań ostatnich lat w połączeniu z rezultatami naszych badań pozwalają zestawić przeglądowo czynniki wpływające na zarodkowanie i wzrost kryształów diamentu w zależności od stanu skupienia prekursora węglowego (rys. 7).

Referat prezentowany na 1st International Conference on the New Diamond Science and Technology, Tokyo, Oct. 24-26, 1988.

LITERATURA

1. Niedbalska A., Szymański A.: Proc. XXV EHPRG Int. Conf. Potsdam (34-37), 1987.
2. Niedbalska A.: Praca doktorska, AGH. Kraków, 1988.
3. Sobolev W., Szatskij S.: Geol i Geof. Nr 7 (77-79), 1987.
4. Niedbalska A., Szymański A.: Pat. Nr 269204, 1987.
5. Goodman C.: Glass Technol. Vol. 28 Nr 1 (19-28), 1987.
6. Smalley R., Heath J., O'Brien S., Zhang Q., Liu Y., Curi R., Kroto H., Tittel F.: J. Amer. Chem. Soc., Nr 107(7779-7780), 1985.
7. Wentorf R.: J. Phys. Chem. Vol. 69 Nr 9 (3063-3069), 1965.
8. Hirano S., Shimono K., Naka S.: J. Mat. Sci., Vol. 17, 1982.
9. Naka S., Tsuzuki A., Hirano S.: J. Mat. Sci., Vol. 19, 1984.
10. Novikov N., Fiedosiejew D., Shulzenko A., Bogatyrieva: Sinteticheskij Ałmaz, Naukova dumka, Kiev, 1987.
11. Wereszczagin L., Jakowlew J., Buczkov L., Dymov W.: Tiejpłofizika Vys. Temp. Vol. 15 Nr 2 (316-321), 1977.
12. Rozpłoch F.: informacje niepublikowane (1987).
13. Zalewski S.A.: Proc. Int. Conf. on Geothermometry and Geobarometry, State College Penn, 1976.