

**МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени М.В.
ЛОМОНОСОВА**

Химический факультет

Кафедра химической технологии и новых материалов

В.А. Ступников, Б.М. Булычев

ВЫСОКИЕ ДАВЛЕНИЯ В ХИМИИ.

АЛМАЗ И АЛМАЗОПОДОБНЫЕ МАТЕРИАЛЫ,

технические и синтетические аспекты.

(студентам, аспирантам и научным сотрудникам химических специальностей)

Москва

2012

Данное пособие предназначено для студентов старших курсов, аспирантов и научных сотрудников, специализирующихся в области неорганического синтеза, химии твердого тела и неорганических материалов, т.е. для учащихся и выпускников классических университетов химического профиля. Тем не менее при его написании мы старались придать тексту максимально популярную форму, чтобы приведенные в пособии научные результаты о самых последних достижениях в экспериментальных работах с применением техники высоких давлений, о методах его создания, измерениях и конкретных аппаратах были доступны максимально широкой аудитории. Следует, однако, отметить, что из-за резкого увеличения в последние 5-7 лет количества работ с привлечением этого метода воздействия на вещество мы ограничились рассмотрением только тех результатов, которые представляют интерес для нашей профессиональной деятельности или, как нам кажется, наиболее ярко демонстрирующих плодотворность использования высокого давления в неорганическом синтезе.

Нижепредставленный материал допущен Учебно-методическим объединением (УМО) по классическому университетскому образованию в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности 020201 – фундаментальная и прикладная химия (протокол №26 от 21 ноября 2011 г.)

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	- стр. 4
Глава 1. Аппараты высокого давления	- стр. 14
1.1. Общие сведения	- стр. 14
1.2. Установки высокого давления с твердой средой, передающей давление	- стр. 19
1.3. Методы измерения давления	- стр. 32
Глава 2. Влияние давления на вещество. Фазовые превращения. Перспективы использования	- стр. 44
Глава 3. Алмаз, историческая справка, свойства, нахождение в природе, синтез	- стр. 57
3.1. Морфология и структура алмазов	- стр. 59
3.2. Физические свойства алмаза	- стр. 62
3.3. Химические свойства алмаза	- стр. 63
3.4. Природные алмазы	- стр. 64
3.5. Синтетические алмазы	- стр. 68
3.5.1. Историческая справка	- стр. 68
3.5.2. Фазовая диаграмма углерода	- стр. 70
3.5.3. Теории образования алмаза	- стр. 74
3.5.4. Представления о вероятных механизмах образования алмазной фазы в условиях термодинамического равновесия	- стр. 75
3.5.5. Наноалмазы (детонационные, взрывные алмазы, алмазы динамического синтеза)	- стр. 80
3.5.6. Синтез кристаллических и аморфных алмазных пленок	- стр. 83
3.5.7. Синтез монокристаллов алмазов	- стр. 86
3.5.8. Получение и свойства поликристаллических алмазных материалов	- стр. 91
3.6. Некоторые проблемы алмазного рынка	- стр. 93
Глава 4. Кубический нитрид бора (эльбор)	- стр. 94
4.1. Фазовая диаграмма нитрида бора	- стр. 95
Глава 5. Алмазный и эльборовый инструмент	- стр. 103
Глава 6. Синтетические материалы с твердостью выше твердости алмаза	- стр. 108
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	- стр. 112

ВВЕДЕНИЕ

В своей практической деятельности химики-профессионалы, как правило, оперируют двумя термодинамическими параметрами, в наибольшей степени определяющими скорость химической реакции – температурой и концентрацией вещества. Третий параметр – давление – обычно используется тогда, когда первые два исчерпывают свои возможности. Причины этого вполне понятны и естественны и, прежде всего, определяются высокой стоимостью и сложностью эксперимента с применением техники высокого давления. Однако получаемая в этом случае научная информация и практический результат могут многократно окупить все произведенные затраты.

Формально давление определяется как сила, действующая по нормали на единицу площади. Для характеристики величины давления используются различные единицы. В системе СИ принят паскаль (Па), равный силе в 1 Н, приложенной к площади в 1 м², т.е. 1 Па=1Н/1 м². Соответственно 1 МПа = 10⁶ Па и 1 ГПа = 10⁹ Па. Однако распространены и внесистемные единицы. Например, 1 бар=10⁵ Па и производные от него: 1 кбар = 100 МПа; 1 Мбар = 100 ГПа. Соотношения между употребляемыми в литературе величинами следующие 10⁵ Па = 1 бар = 1.01972 кг/см² = 0.98692 атм = 750.06 мм рт.ст.; 1 атм=101325 Па=0.101325 МПа. В англоязычной, особенно технической литературе, применяется единица давления, выраженная в фунтах на квадратный дюйм (обозначение - psi).

Диапазон давлений, достигаемых в природе за счет гравитационных полей, простирается от 0 в космическом вакууме до давлений порядка 10¹² ГПа внутри звезд - белых карликов. На Земле обычное атмосферное давление около 0,1 МПа, в глубинах океана до 0,11 ГПа, давление в центре Земли оценивается величинами 300-350 ГПа. Сегодня в лабораториях в статических условиях (гидро- и квазигидростатика) создаются давления того же порядка. Так, в конце 2010 года японские ученые смогли в лаборатории воспроизвести температуру и давление, которые, как предполагается, существуют в земном ядре. На алмазных наковальнях (с шириной грани 40 мкм) они сдавили сплав железа с никелем до рекордного давления 364 ГПа и с помощью лазера нагрели его до 5000 К. Показано, что при таких условиях плотность образца возросла в 165 раз по сравнению с обычным состоянием. Процессы в динамическом режиме (взрыв в замкнутом объеме) могут быть осуществлены и при давлениях порядка 500 ГПа и выше.

Здесь надо остановиться на понятии «гидростатичности» - то есть условиях, когда в среде действует закон Паскаля. Строго говоря, гидростатическое давление может быть создано только в жидкостях и газах. Возрастание вязкости среды с ростом давления, а

также фазовые превращения в ней приводят к нарушениям гидростатичности. Давления перехода большинства жидкостей в твердое состояние при комнатной температуре не превышают 3 ГПа. Следовательно, и гидростатичность при таких условиях становится недостижимой. Если отклонения от среднего давления по объему образца не велики, то говорят о «квазигидростатическом» давлении. Поэтому установки высокого давления в литературе подразделяются на гидростатические и квазигидростатические (то есть с твердой средой, передающей давление на образец) типы.

Установки высокого давления можно также классифицировать по способам (статическим или динамическим) создания давления в образце.

Динамическое давление в природе реализуется при падении метеоритов, при вулканической деятельности и тектонических движениях. В лабораториях динамические давления получают путем ударного сжатия вещества, например при подрыве взрывчатого вещества в замкнутом объеме. В этом случае давление в системе может достигать нескольких тысяч ГПа (при подземных ядерных взрывах достигнуты давления порядка 3000 ГПа), но существует оно в течение сотых и тысячных долей секунды. Выделяющееся при этом большое количество тепла сильно разогревает образец и не позволяет поддерживать и контролировать его температуру. То есть любой процесс, осуществляемый в этих условиях, становится в значительной степени неуправляемым.

При статическом способе создания давления образец, подвергнутый сжатию, находится при заданных или направленно изменяемых P - T условиях все то время, которое необходимо для измерения самих этих величин или других характеристик процессов, протекающих в изучаемом объекте. В этом случае зависимости между давлением (P), объемом (V) и температурой (T) по всему объему вещества подчиняются единому уравнению состояния, жестко их связывающему. Именно поэтому статический способ создания давления получил наибольшее распространение в науке и технологии.

Исторически человек столкнулся с высокими давлениями после изобретения огнестрельного оружия. Однако вплоть до начала XX века в промышленности оно не находило применения, человек обходился обработкой материалов температурой. Впервые к высокому давлению как способу воздействия на вещество (вне лабораторных исследований и, не учитывая технологий, связанных с ковкой металлов и сплавов) были вынуждены прибегнуть в работах по созданию промышленных установок синтеза аммиака из водорода и азота воздуха.

Разработки аппаратуры и методик синтеза в условиях высоких давлений дали мощный импульс к развитию не только прикладных, но и теоретических исследований в

этой области химии. Было установлено, что любые газы, сжатые до давлений выше 0,1 ГПа, по своей природе настолько отличаются от идеальных газов, что для описания их свойств становятся применимы уравнения состояния для сжатых жидкостей. Плотность водорода и азота при 0,1 ГПа в 1,5 – 2 раза превышает плотность этих газов при критических температурах и давлениях. Такие состояния называются флюидами и широко применяются при гидротермальном и аммонотермальном синтезах совершенных кристаллов.

В современном промышленном мире высокие (до 1000 МПа) и очень высокие (> 1 ГПа) давления применяются достаточно широко. В сочетании с высокой температурой они используются в металлургии (прокатка, ковка, штамповка, литье, горячее прессование, гидроэкструзия), в керамическом производстве, при синтезе и обработке полимеров. При давлении синтезируют вещества и осуществляют химические реакции, которые в иных условиях затруднены или невозможны, например, синтез аммиака (до 0,1 ГПа, 400 °С), синтез метилового спирта, гидрогенизация углей и так далее. Большое промышленное значение имеет гидротермальный синтез крупных и совершенных кристаллов кварца, рубина и других минералов (0,3 ГПа и несколько сотен градусов), применяемых как сырье для оптических изделий и в электронике. Среди особо важных процессов - производство синтетических алмазов (5-6 ГПа, см. главу 3), синтез кубического нитрида бора (6-8 ГПа, см. главу 4), радикальной полимеризация этилена (120-320 МПа), гидрокрекинг (5-20 МПа). При лабораторных исследованиях жидкофазных химических процессов высокие давления (0,5-1,5 ГПа) используют главным образом для сокращения продолжительности химических превращений. Особенно это важно, если скорость реакции при атмосферном давлении низка, а повышать ее путем нагрева реакционной смеси нежелательно из-за возможности возникновения побочных реакций или нестойкости реагентов (продуктов) реакции. Например, для получения чистой перовскитной фазы LaFeO_3 из Fe_2O_3 и La_2O_3 при атмосферном давлении и 1000 °С нужно 72 часа, а при давлении 5 ГПа всего 5 минут. Кроме того, давлением можно воздействовать на кинетику превращений, включая зародышеобразование и скорость роста зерен, модифицируя тем самым микро- и макроструктуру материала на нано- и мезоуровнях. Можно получать вещества с заданным размером зерна, с определенной морфологией, текстурой, структурой дефектов. Ряд веществ под давлением претерпевает переходы в промежуточные состояния, так называемые «кинетические» или метастабильные фазы, что связано с небольшими активационными барьерами таких переходов. В случае перехода «графит→алмаз» такой промежуточной фазой является

лондсейлит (гексагональный алмаз). Стекла, полученные закалкой расплавов под давлением, и аморфные фазы, синтезированные путем твердотельной аморфизации, также можно назвать «кинетическими» фазами. Термин «кинетические» фазы был введен в химической литературе для того, чтобы подчеркнуть, что метастабильные свойства этих фаз обусловлены не термодинамическими причинами, а кинетическими факторами.

Современные области применения высоких давлений можно представить в виде сильно упрощенной схемы, приведенной на рис.1:



Рис. 1. Области применения высоких давлений.

За время технологических инноваций XX-XXI в.в. область применения техники высоких давлений шагнула далеко за пределы металлургии, машиностроения и химических производств. Сейчас они достаточно широко применяются в биологии и почвоведении, в фармакологии и в пищевой промышленности.

Рассчитано, что приложение к образцу давления в 1 ГПа по затратам энергии приблизительно соответствует нагреву вещества от 10 до 100 К. Различные модификации вещества отличаются друг от друга по энергии образования, эквивалентной изменению

давления в диапазоне 0,01 – 1000 ГПа. В этом диапазоне обычно работают материаловеды и физики. Диапазон давлений 0,1 – 10 ГПа интересует в основном химиков. В диапазоне давлений 0,01 – 1 ГПа работают биологи.

Так, при давлениях в несколько сотен МПа происходит денатурация белков, при этом меняются их антигенные свойства, снижается активность токсинов. Особенно чувствительны к давлению процессы образования связей «белок – лиганд» и «белок – белок». При этом для белков характерно значительное уменьшение скорости ассоциации с повышением давления (изменения объема положительны и могут исчисляться сотнями см³/моль). Денатурирующее влияние давления зависит от природы белка, температуры, его фазового состояния и рН среды. Например, овальбумин необратимо коагулирует при 800 МПа, тогда как растворы альбумина не претерпевают изменений даже при 1,9 ГПа. Найдено, что большинство ферментов инактивируется под действием давления. Так, активность пепсина снижается с повышением давления и при 600 МПа исчезает нацело. Однако в ряде случаев давление стимулирует активность ферментов: активность ксантиндегидрогеназы с ростом давления возрастает и проходит через максимум. При 500 МПа ее реакционная способность в 7-8 раз выше, а при 600 МПа лишь в 4 раза превышает активность этого фермента при атмосферном давлении. Выше 600 МПа наступает ее полная инактивация. Растворы молекул ДНК устойчивы к давлению: они не претерпевают изменений даже при сжатии до 1,9 ГПа. Изучение влияния давления на лекарственные препараты показало, что для многих из них сжатие приводит к структурным превращениям и радикальным изменениям их эффективности как лекарственных препаратов, правда, не всегда с положительным знаком. Так, например, известно, что действие гидростатического давления на парацетамол приводит к «сжатию» водородных связей в структуре, изменению конформации молекул и, в конце концов, к принципиальному изменению фармакологического действия.

На протяжении всего XX века в развитых странах мира проводились исследования процессов инактивации микроорганизмов в пищевых продуктах с применением методов высокого гидростатического давления (ВГД). Такая обработка за счет структурных изменений в клеточных мембранах патогенных микроорганизмов или инактивирования их энзимных систем позволила бы без термообработки сохранить все органолептические свойства обрабатываемых продуктов, а также содержание в них витаминов и других полезных соединений. В 1993 году в Японии были созданы первые промышленные установки ВГД объемом 360 литров для обработки пищевых продуктов при давлениях до

60 МПа. По аналогии с процессами пастеризации и стерилизации обработку ВГД предложено называть паскализацией.

Однако в живой природе не все так однозначно. Так в фумаролах Камчатки найдены термофильные бактерии, прекрасно чувствующие себя почти в кипящей воде, а в глубине мирового океана при давлениях до 110 МПа, в условиях абсолютной темноты обнаружено существование барофильных бактерий, которые размножаются вблизи выходов из недр Земли горячих (близких к 400 °С) гидротермальных вод. Эти открытия указывают на очень широкие возможности адаптации живых организмов к самым экстремальным условиям, а отсюда к широким возможностям зарождения жизни в условиях далеких от условий современной Земли.

У геологов до сих пор нет единого мнения о происхождении нефти. Еще в конце XIX века две точки зрения на ее образование в недрах Земли – биогенное и абиогенное (последнее поддерживал Д.И.Менделеев) были практически равноправны, но к концу XX века первая победила вторую и оказалась общепринятой. Но неожиданно в начале XXI века абиогенная теория была подтверждена экспериментально учеными Института физики высоких давлений РАН. Из образца, состоящего из воды, известняка и оксида двухвалентного железа, после воздействия давления 5 ГПа и температуры 1000 °С, была выделена смесь углеводородов, аналогичная по составу некоторым образцам нефти! Эта работа может объяснить обнаружение нефти на глубинах более 7 км, причем в гранитных породах, никогда не содержащих органики, и, возможно, восстановит равновесие между двумя противоположными позициями относительно происхождения этой «крови современной цивилизации» и отодвинет ее «неизбежное истощение» на неопределенный срок.

Высокие давления позволяют получать материалы со специальными свойствами (механическими и электронными). В аэрокосмической промышленности широко применяется способ газостатического упрочнения готовых изделий, когда их помещают в камеры с давлением азота или аргона до 0,5 ГПа при температурах до 800 °С. При этом в результате пластических деформаций происходит залечивание микротрещин, образующихся в деталях при их обработке. В аналогичных условиях проводится так называемое пиролитическое упрочнение углеродных композитных деталей. Такие камеры высокого давления или газостаты имеют рабочий объем до десятков кубических метров.

Близкий по смыслу метод повышения качества драгоценных камней, прежде всего алмазов, также связан с их обработкой высоким давлением. Термобарическое действие на вещество может влиять на состояние центров оптических дефектов в кристаллах и

стеклах, модифицируя их оптические свойства, в частности, цвет, одновременно залечивая имеющихся в их структурах дефекты. Используя этот метод, бесцветные или слегка окрашенные коричневатые азотсодержащие алмазы типа Ia (о типах алмазов смотри ниже) могут быть превращены в желтые, зеленые или красные, редко встречающиеся в природе, кристаллы, а глубоко окрашенные коричневые камни IIa типа в более дорогие бесцветные (рис. 2).



Рис. 2. Обесцвечивание алмазов путем термобарической обработки.

Но более сложная и более плодотворная область применения техники высоких давлений в современной химии связана с осуществлением реакций синтеза термодинамически или кинетически нестабильных веществ, например бинарных гидридов алюминия и бериллия, фаз высокого давления или вообще веществ, получение которых представляет большие сложности в силу разных причин. Проведение химических реакций в термобарических условиях имеет свои особенности. Можно выделить несколько основных каналов, по которым давление оказывает ожидаемое от него «положительное» действие на вещество и химические процессы с его участием. Прежде всего, оно приводит к увеличению числа и площади межзеренных контактов, определяющих, по крайней мере, в начале процесса скорость твердофазной реакции. Этот факт объясняется улучшением условий для диффузии вдоль межфазовых поверхностей, что однозначно установлено на примерах синтеза феррита никеля и алюминатов цинка и магния. Очевидно, однако, что приложение чрезмерного усилия должно привести и приводит к замедлению реакции, поскольку на определенной стадии химического твердофазного процесса замедляется диффузия вещества через вакансии в объеме частицы. Далее, давление изменяет внутреннюю структуру вещества как из-за изменения концентрации дефектов различных

типов (обычно это уменьшение ионных вакансий и увеличение междузельных), так и из-за изменения кристаллической и электронных структур.

Все эти особенности воздействия на вещество, которые представляют высокие давления, позволили провести синтез новых фаз соединений состава BiMnO_3 , BiAlO_3 , BiGaO_3 и BiFeO_3 , имеющих перовскитоподобную структуру и обладающих ферромагнитными и ферроэлектрическими свойствами. С использованием техники ВД были синтезированы интерметаллические соединения щелочных и щелочно-земельных металлов с 3d-металлами ($\text{K} - \text{Ni}$, $\text{K} - \text{Ag}$, $\text{K} - \text{Pd}$, $\text{Ca} - \text{Co}_2$), карбид или нитрид платины, которые оставались неизвестными вплоть до конца XX века. Получены большие (до нескольких мм) образцы металлических стекол в системах $\text{Cu} - \text{Sn}$, $\text{Cu} - \text{Ti}$, $\text{Cu} - \text{Zn}$, $\text{Pd} - \text{Si}$ и некоторых других, монокристаллы полупроводников со светодиодными свойствами (нитриды галлия, алюминия, индия), шпинели в системе, состоящей из атомов галлия, кислорода и азота, используемых в оптоэлектронике, ряд магнетиков, термоэлектриков и сверхпроводников. Среди последних следует особо отметить синтез ртути-содержащей барийкальциевой меднооксидной керамики состава $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ с максимальной на сегодняшний день температурой перехода в сверхпроводящее состояние (135K при обычном давлении и 165K при 35 ГПа). Эта керамика получена при спекании оксидов или термически нестабильных солей всех участвующих в ее образовании элементов в условиях термобарического синтеза, что позволило «задержать» в ней такой летучий компонент как ртуть и получить сложный оксид предсказанного состава и строения (рис. 3).

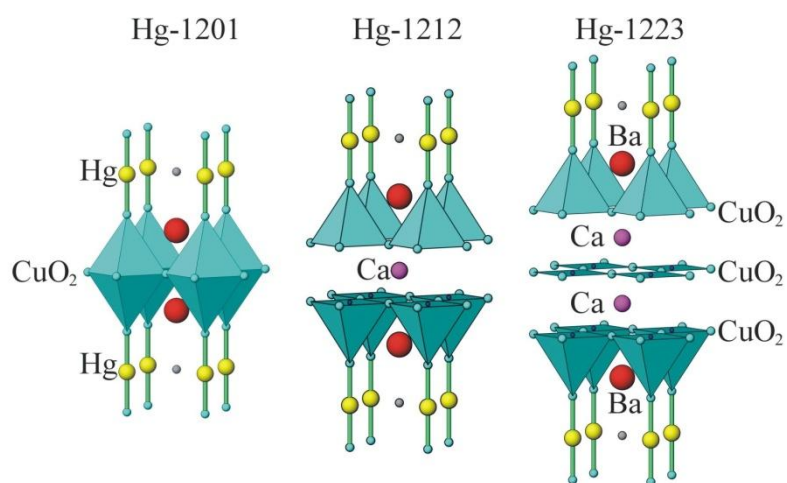


Рис. 3. Структура ртути-содержащей сверхпроводящей фазы на основе меднооксидной керамики.

Другой пример удачного использования техники высоких давлений также связан с синтезом семейства принципиально новых слоистых высокотемпературных сверхпроводников (ВТСП), содержащих пниктиды и халькогениды железа и оксиды РЗЭ (рис. 4). На сегодня лучший результат по температуре сверхпроводящего перехода (57К) получен для оксида с частичным замещением атомов кислорода на атомы фтора состава $\text{SmO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$, синтезированного при 0.2 ГПа. Эти результаты интересны не только с практической, но и с фундаментальной точек зрения, поскольку представляют важные доказательства для механизма сверхпроводимости через нефононное спаривание, и указывают на то, что магнитное упорядочение отнюдь не является антагонистом сверхпроводимости, как считалось еще совсем недавно. Действительно, примеров синтеза сверхпроводников с участием металлов 8 – 10 групп уже достаточно много и последний из них - это селенид железа – FeSe. Само по себе это вещество имеет переход в СП состояние при 8К, но при давлении 9 ГПа уже 37К, и, видимо, эта температура могла бы быть выше, если бы не фазовый переход в гексагональную модификацию. По последним данным при понижении температуры в ВТСП на основе железа происходит не только

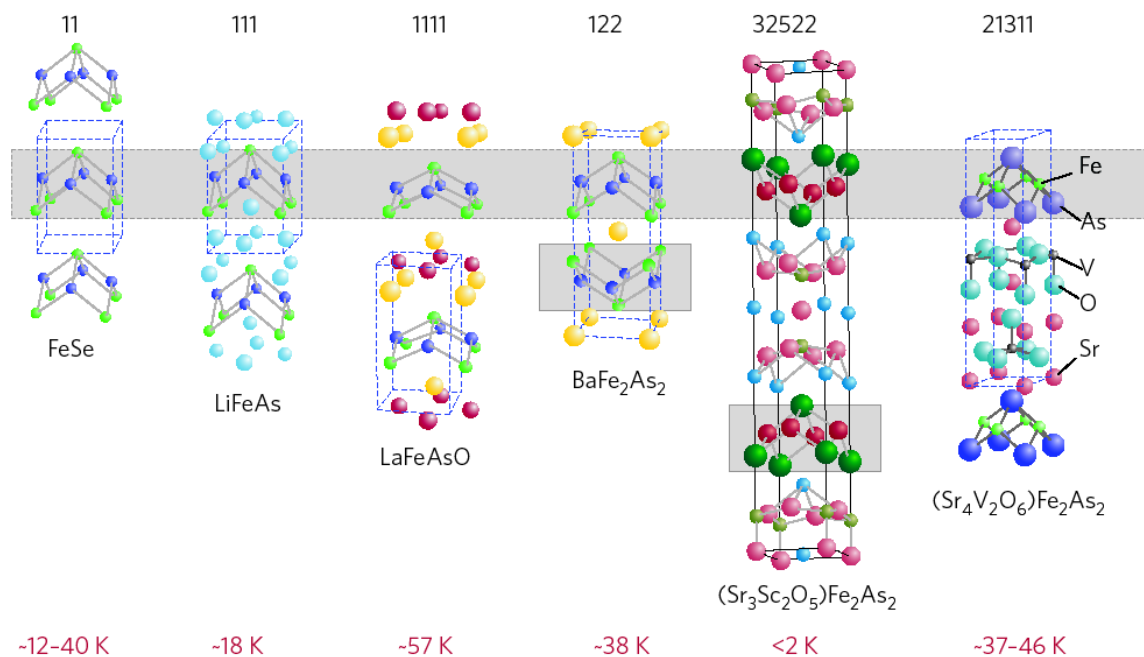


Рис. 4. Модели структур сверхпроводников на основе слоистых халькогенидов и пниктидов железа.

сверхпроводящий переход, но также магнитный и структурный переходы (рис. 5). В этих экспериментах показано, что при определенных условиях сверхпроводящая и магнитная фазы занимают 100 % объема, то есть они именно сосуществуют, и фазовое расслоение отсутствует. Более того, при понижении температуры ниже T_N параметр магнитного порядка (локальный магнитный момент атомов Fe) сначала возрастает, а при $T=T_c$ уменьшается, что говорит о тесной взаимосвязи магнетизма со сверхпроводимостью и о вероятной причастности магнитных возбуждений к спариванию носителей.

Другой факт, касающийся необычных свойств этих веществ, связан с их поведением при изменении давления. Выше отмечалось, что с ростом давления температура перехода в сверхпроводящее состояние растет, но, как показано на большом количестве примеров исследованных купратов, до определенного предела, после чего

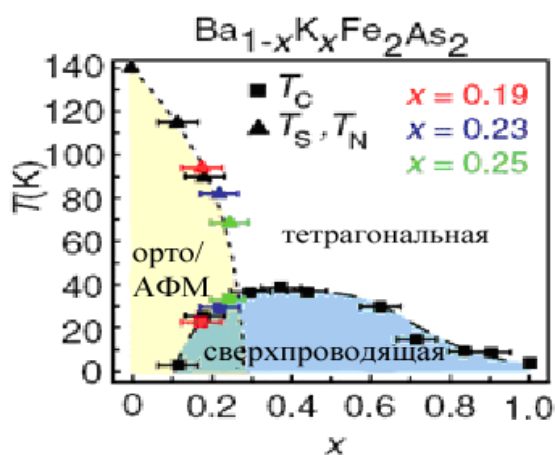


Рис. 5. Фазовая диаграмма $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ в координатах “температура – концентрация носителей”. T_c , T_s и T_N – температуры сверхпроводящего, структурного (из тетрагональной в орторомбическую фазу) и антиферромагнитного (АФМ) переходов, соответственно.

уменьшается до нуля. Сверхпроводники с участием железа в области давлений до 10 ГПа ведут себя аналогично, но неожиданно при дальнейшем увеличении давления сверхпроводимость восстанавливается и, более того, T_c становится больше, чем она была зафиксирована в первой области! (рис. 6). В настоящее время этот факт остается необъяснимым и трудно сказать насколько он является общим и, прежде всего для купратов. Но он еще раз подчеркивает, что теория сверхпроводимости с открытием новых типов сверхпроводящих веществ еще далека от завершения.

Таким образом, приведенные выше примеры однозначно указывают на благотворную роль давления в синтезе, изменении свойств и фазовых превращениях

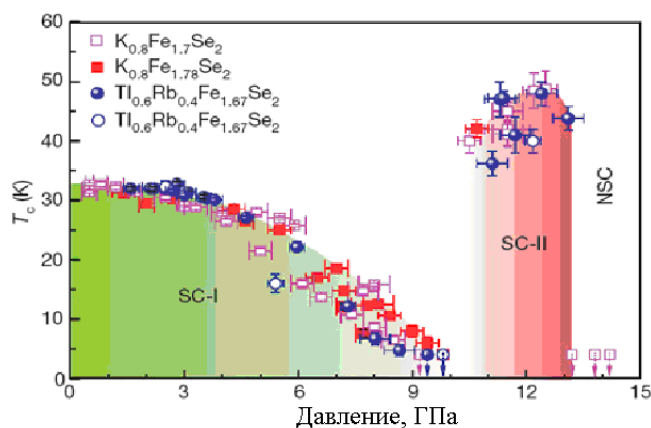


Рис. 6. Зависимость критической температуры халькогенидов железа от давления. Для $\text{Tl}_{0,6}\text{Rb}_{0,4}\text{Fe}_{1,67}\text{Se}_2$ экспериментальные точки, обозначенные как синие кружочки, получены путем измерения падения сопротивления, а обозначенные как простые кружочки, получены при измерении тока (SC-I и SC-II – сверхпроводящие фазы, NSC – несверхпроводящие фазы).

неорганических и органических веществ. Однако все это стало возможным только после успешного решения ряда принципиальных инженерных задач, связанных с созданием материалов и аппаратуры, позволяющих осуществить все эти фундаментальные и прикладные исследования. К их рассмотрению мы переходим в следующей главе.

Глава 1. Аппараты высокого давления

1.1 ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ.

Как следует из классического уравнения состояния 1 моля идеального газа ($PV = RT$), для увеличения давления в системе надо либо уменьшить объем вещества при постоянной температуре (изотермический метод), либо нагреть вещество при постоянном объеме (изохорический метод). Человек научился создавать высокие (до 0,3 ГПа) давления в небольших объемах примерно 600 лет назад с возникновением огнестрельного оружия. Возможно, именно поэтому в качестве первых «исследовательских» автоклавов использовались ружейные или пушечные стволы.

Самый простой способ создания высоких давлений - изохорический. Давление создается при разогреве воды (раствора) в замкнутом объеме сосуда высокого давления, называемом автоклавом. Свойства (плотность и удельный объем) воды изучены до высоких параметров: 900 °C и 0,9 ГПа. При нагревании замкнутого объема, n -ная часть

которого заполнена водой, он будет весь заполнен гомогенным сверхкритическим водным флюидом. Поскольку плотность воды при нормальных условиях равна 1, очевидно, что, если считать стенки сосуда достаточно жесткими и пренебречь изменением объема, плотность флюида в условиях опыта будет равна $n < 1$. Задавая температуру опыта и зная расчетную плотность (степень заполнения), легко получить по известным зависимостям (графикам или таблицам) необходимое давление внутри аппарата. Наоборот, задавая температуру и давление опыта, нетрудно рассчитать степень заполнения сосуда. Зависимость плотности от температуры и давления изучена также для углекислоты и некоторых водных растворов солей. К сожалению, понятие "просто" далеко не всегда включает понятие "точно", поэтому ошибки в оценке давления в автоклаве по $P - V - T$ данным могут достигать 10%.

Вариантом этого метода является способ создания давления в камере с постоянным объемом, имеющей ввод от внешнего устройства, когда создание давления связано с нагнетанием в рабочий объем газовой, жидкой (сверхкритической) или твердой передающей давление среды, что приводит к изменению массы системы. В большинстве обычных экспериментов, где вода, нагнетаемая в рабочий объем, служит и средой, передающей давление, и в то же время является компонентом изучаемой системы, такой способ создания давления можно, по-видимому, классифицировать как изохорно-изотермический.

Изотермический метод гораздо удобнее, поскольку позволяет производить сжатие при любой интересующей нас температуре и изменять эти параметры независимо друг от друга. При его реализации вещество помещают в замкнутую камеру с прочными стенками и тем или иным способом уменьшают физический объем камеры. Максимальное давление, создаваемое в объеме камеры, будет зависеть от ее прочности и герметичности. При работе с твердыми телами используется исключительно изотермический метод увеличения давления.

Простейшим аппаратом для создания гидростатического давления жидкости или газа является система «цилиндр – поршень» (рис. 7), состоящая из замкнутого толстостенного металлического цилиндра, изготовленного из легированной стали или из твердого сплава, с находящимся в нем подвижным(и) поршнем(ями).

Можно предполагать, что при достижении давления, равного предельному напряжению материала на разрыв, цилиндр разорвется изнутри. Однако на практике стенка цилиндра выдерживает давления, в несколько раз превышающие теоретические значения предельного сопротивления металла, и разрыв происходит не изнутри, а

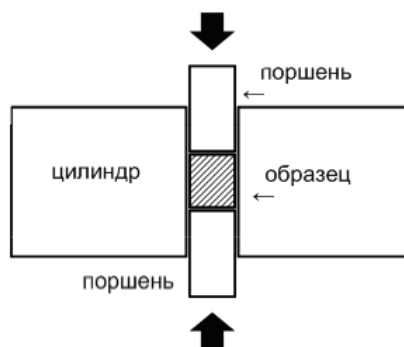


Рис. 7. Схема аппарата «поршень-цилиндр» с двумя поршнями.

снаружи. Дело в том, что многие металлы при нагрузках, превышающих их пределы упругости, становятся пластичными и при этом максимальные напряжения, которые они могут выдерживать, становятся мало зависимыми от степени растяжения. Перешедшая в пластическое состояние внутренняя часть цилиндра испытывает поддержку со стороны внешней части, не достигшей предела упругости. Как только этот предел достигается, происходит разрыв внешней части.

Такое поведение металла под нагрузкой послужило основой для разработки метода упрочнения деталей аппаратов высокого давления. Конструкторы добиваются такого предварительно напряженного состояния стенки цилиндра, чтобы ее внутренняя часть в отсутствие давления была сильно сжата, а внешняя – растянута. Например, многослойные витые сосуды высокого давления изготавливают, навивая на цилиндр сильно разогретую и сильно натянутую стальную полосу или проволоку. В аппаратах для исследования превращений в твердой фазе поддержка цилиндра осуществляется с помощью напрессованного с «натягом» внешнего концентрического кольца (или нескольких последовательно напрессованных колец). При большом давлении и та, и другая части сосуда становятся сильно растянутыми, однако напряжения в них не выходят за пределы области упругости.

В отличие от цилиндра, поршень под действием осевой нагрузки сжимается с одновременным увеличением его поперечного сечения, в результате чего в нем возникают так называемые сдвиговые напряжения, приводящие к разрушению. Максимальное осевое давление, выдерживаемое поршнем, изготовленным из «твердого сплава» (металлокерамика на основе карбида вольфрама, содержащая 6 - 8 мас.% кобальта) равно примерно 5 ГПа. А поскольку поршень является подвижной частью камеры, то осуществить его поддержку весьма затруднительно. Поэтому область применения аппаратов поршень-цилиндр ограничена 5 ГПа гидростатического давления и

температурами 300 – 400 °С (поскольку нагрев приводит к значительному снижению прочностных характеристик материалов).

Для успешной работы камера высокого давления, помимо прочности, должна быть герметичной, то есть содержать элементы, препятствующие выдавливанию сжатого вещества наружу. Такие элементы конструкции называются уплотнениями. Наибольшее распространение получил метод уплотнения, основанный на принципе некомпенсированной площади, позволяющий удерживать величины разности давлений в жидкости или газе до нескольких ГПа.

На рис. 8 показан принцип работы такого уплотнения. Поршень состоит из двух частей, разделенных прокладкой. Нижняя часть поршня имеет грибовидную форму и свободно входит стержнем в отверстие верхней части. В результате давление в прокладке, имеющей площадь S_2 , будет во столько раз больше давления в камере, во сколько раз S_1 больше S_2 . До тех пор, пока в камере существует давление, в прокладке автоматически сохраняется напряжение, плотно прижимающее ее к стенке цилиндра и препятствующее вытеканию сжатого вещества. Чтобы такое уплотнение работало надежно, напряжение в прокладке должно быть выше предела текучести материала, из которого она изготовлена, но ниже предела текучести материала поршня. Обычно применяют кольца из мягких металлов (медь, свинец), полимеров (резина, хлорвинил, политетрафторэтилен) или из их комбинаций.

Такие уплотнения характеризуются большой величиной трения между прокладками и стенками цилиндра, увеличивающейся с ростом давления. В результате истинное давление в камере всегда ниже расчетного. Существуют и другие виды уплотнений - различные типы сальников и манжеты, работающие в широком интервале давлений.

Сжатие и нагнетание передающих давление сред осуществляется с помощью прессов, насосов, компрессоров и мультипликаторов различных конструкций. Для сжатия масел до давлений 0,2 – 0,3 ГПа используются гидравлические регулируемые насосы. В них сжатие масла осуществляется за счет возвратно-поступательного движения поршня в цилиндре высокого давления с шариковыми клапанами, которые автоматически перекрывают нагнетаемый объем высокого давления от впускной магистрали при ходе на сжатие, и открываются при всасывании масла низкого давления на обратном ходе поршня. Регулируемая производительность таких насосов составляет до 1 л/мин.

К деталям установок высокого давления относятся также затворы, запорные вентили, сальники, тройники, уплотнения для электрических вводов, капилляры (одно- и

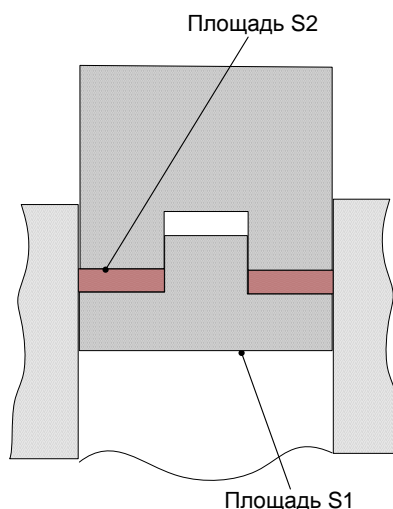


Рис. 8. Принцип работы уплотнения с некомпенсированной площадью.

двухслойные трубки с наружным диаметром 5-6 мм и внутренним менее 1 мм). Эти детали рассчитаны на рабочие давления до 2,5 ГПа, имеют приваренные наконечники особой формы и снабжены гайками или цанговыми зажимами для соединения с другой арматурой высокого давления.

Весь интервал давлений, создаваемых при экспериментах, условно можно разбить на ряд ступеней. Гидротермальные установки работают до примерно 0,9 ГПа и редко до 1 ГПа. При этом давлении и комнатной температуре вода замерзает, образуя модификацию лед-VI. Интервал от 0,5 до 1,5 ГПа перекрывают газостаты (или газовые бомбы). Более высокие статические давления доступны только установкам с твердой средой, передающей давление. В них проводят исследование твердофазных реакций и фазовых превращений в твердом теле.

Для создания давления в 10 ГПа на площади 1 см^2 к поршню потребуется приложить усилие 100 тонн. Для создания и точного регулирования таких больших усилий (в современных аппаратах ВД они достигают десятков тысяч тонн) используются гидравлические прессы, в основе конструкции которых лежит аппарат цилиндр-поршень и принцип мультипликации, когда рабочий ход поршня обеспечивается путем накачивания в цилиндр насосами высокого давления рабочей жидкости. При сравнительно небольшом давлении жидкости и при большом диаметре поршня можно получать громадные усилия.

1.2. УСТАНОВКИ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ С ТВЕРДОЙ СРЕДОЙ, ПЕРЕДАЮЩЕЙ ДАВЛЕНИЕ

При очень высоких давлениях применяется твердая среда, передающая давление. В качестве сред используются материалы с низким коэффициентом внутреннего трения: пирофиллит, литографский камень, тальк, хлористое серебро, нитрид бора, а для низких температур - фторопласт. Постепенно вытекая через зазоры, эти материалы одновременно с передачей давления создают отличное уплотнение полости, в которой генерируется высокое давление.

Наковальни Бриджмена (рис. 9 а) являются таким простейшим аппаратом. Образец устанавливается между двумя поршнями (пуансонами) по их оси и окружается кольцевой прокладкой. При сближении пуансонов, на которые действует усилие мощного гидравлического пресса, прокладка сминается и начинает выдавливаться из зазора между наковальнями. С ростом давления в образце и в прокладке возрастают силы внутреннего трения, препятствующие вытеканию материала и уравнивающие созданное давление. Поэтому, каким бы высоким не было давление, на наковальнях всегда остается тончайший слой вещества.

Как уже отмечалось, максимальное осевое давление на цилиндрические поршни, изготовленные из твердых сплавов, составляет примерно 5 ГПа, выше этого давления они разрушаются. Более высоких давлений удалось достичь, используя эмпирические закономерности, следующие из опыта работы на аппаратах высокого давления. Эволюция инженерной мысли при достижении все более высоких давлений, улучшения степени гидростатичности в рабочей камере и увеличения ее объема прослеживается на последовательных схемах аппаратов, представленных на рис. 9 и на трех последующих рисунках.

Прежде всего, оказалось, что выдерживаемая поршнем осевая нагрузка сильно зависит от его формы. Поршни в виде усеченного конуса или усеченной пирамиды (называемыми пуансонами) выдерживают значительно большие давления, чем изготовленные в виде цилиндра. Нагружаемая часть пуансона должна быть существенно (примерно в 10 раз) меньше его поперечного сечения. Этот конструкционный принцип «массивной поддержки», использованный вместе с принципом напрессованных поддерживающих колец, позволил основателю науки о высоких давлениях профессору физики Гарвардского университета США П. Бриджмену (1882 – 1961 гг., рис. 10) получить на своих твердосплавных пуансонах (называемых в его честь наковальнями

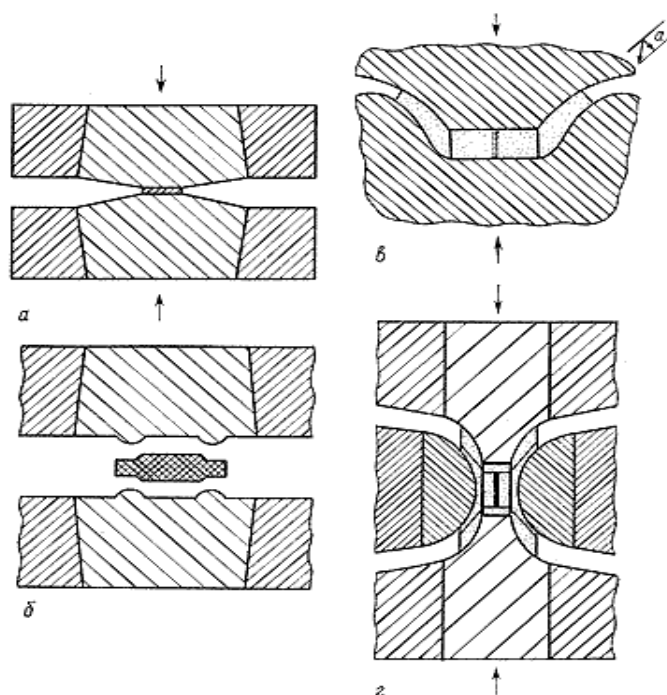


Рис. 9. Развитие идей в конструировании аппаратов высокого давления с твердой средой. а) классические наковальни Бриджмена, б) наковальни Бриджмена с кольцеобразным выступом, позволившим увеличить рабочий объем образца, в) наковальни с коническим углублением, г) аппарат высокого давления типа «белт».

Бриджмена) давления до 40 ГПа. За свои работы в области сверхвысоких давлений он в 1946 году получил Нобелевскую премию по физике.

Применение в качестве материала пуансонов самого твердого материала в природе - монокристаллов алмаза – позволило к настоящему времени достичь давления близкого к рассчитанному в центре Земли - 350 ГПа. При этом прозрачность алмазов для многих типов излучений используется, во-первых, для нагрева образца лучом лазера, и, во-вторых, для регистрации *in situ* фазовых превращений в веществе методами рентгеновской дифракции и/или лазерной спектроскопии.

В СССР безусловным лидером работ в области физики и техники высоких давлений являлся академик Леонид Федорович Верещагин (рис. 11). В конце 50-ых годов им и группой ученых Института физики высоких давлений АН СССР - В.Е.Ивановым, В.А.Галактионовым, Ю.Н.Рябининым, А.Л.Семерчаном, В.Н.Слесаревым была изобретена оригинальная конструкция аппарата высокого давления, названная «наковальня с лункой» или камера типа «чечевица». Было предложено делать рабочие поверхности твердосплавных наковален не плоскими, а с углублениями чечевицеобразной

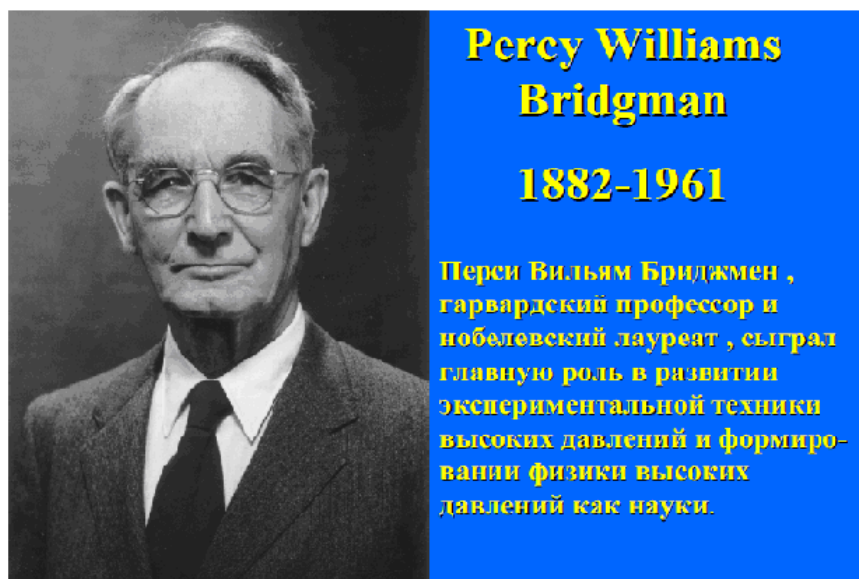


Рис. 10. Перси Вильям (Уильям) Бриджмен

формы (рис. 12). В образовавшееся пространство закладывается ячейка высокого давления, имеющая форму чечевицы и выполненная из материала, передающего давление на образец, с центральным отверстием для графитового нагревателя с образцом. При сжатии двух таких наковален в периферийной части ячейки образуется так называемый запорный слой, препятствующий вытеканию материала ячейки наружу, с одновременной передачей давления на образец. Рост давления в такой ячейке ограничен максимальной величиной для данного типа конструкции (порядка 6 ГПа), после чего прекращается сжимающий, так называемый рабочий ход, а все усилие пресса к пуансонам будет передаваться только на вытекшую наружу часть уплотнения, а в запертой ячейке достигнутое давление изменяться не будет.

Сжимающий ход можно увеличить путем применения слоистой прокладки, с металлической центральной частью, что придает прокладке вязкость и прочность. Была проделана огромная работа по оптимизации конструкции камеры и по выбору материала контейнера. Этот материал должен достаточно хорошо (то есть почти гидростатично) передавать давление на образец. Но он должен и хорошо удерживать давление в периферийной части камеры. Он должен быть диэлектриком, чтобы электрический ток проходил только через нагреватель камеры. Материал не должен испытывать в условиях высоких давлений и температур фазовых превращений, что может привести к разрушению камеры, или к изменению величины давления или электрического сопротивления. Он должен быть химически стоек, не вызывать коррозии в образце и в деталях аппарата. Его теплопроводность должна быть достаточно низкой и он должен



Рис. 11. Академик Леонид Федорович Верещагин (1909-1977)

хорошо механически обрабатываться. Оказалось, что природный минерал – литографский камень (состоящий на 95% из CaCO_3 с 5% примесей в виде оксидов кремния, магния, алюминия, железа, в порядке убывания по их содержанию) почти идеален для использования в качестве такого материала. Несколько хуже по своим характеристикам минералы тальк и пиррофиллит.

Дальнейшее развитие технологии изготовления контейнеров высокого давления привело к использованию не только кернов из природных минералов, а и композитов на их основе. Методами горячего прессования их изготавливают из смеси порошков минералов (что гораздо дешевле использования кернов) со связками типа бакелита, силикатного клея, ПВА, с добавлением в шихту, в зависимости от конкретных условий работы камер, оксидов магния, кремния, железа, алюминия, цинка, хрома, циркония, нитрида бора, фосфатов. Такие контейнеры позволяют проводить эксперименты в диапазоне давлений 2 – 5 ГПа (ниже 2 ГПа не образуется надежный запорный слой ячейки, а выше 5 ГПа происходит так называемое запираение камеры, когда дальнейшее возрастание сжимающего усилия пресса к наковальням не приводит к увеличению давления в камере). Особо отметим, что на прессе с усилием 5000 тонн можно использовать такие камеры с рабочим объемом образца до 70 см^3 . Верхний предел температур нагрева составляет $2000 \text{ }^\circ\text{C}$. При этих температурах изменяется электропроводность литографского камня, поэтому для исследований при высоких температурах используется комбинированный контейнер высокого давления, где прилегающая к реакционному объему область выполнена из термостойкого и инертного

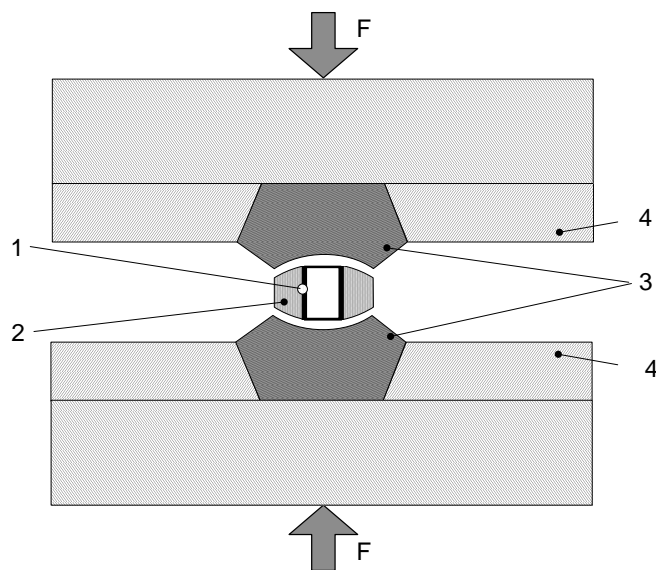


Рис. 11. Разрез камеры высокого давления типа «наковальня с лункой». 1- цилиндрический графитовый нагреватель, 2- контейнер высокого давления типа «чечевица» из литографского камня, 3- твердосплавная наковальня с лункой, 4- напрессованные стальные поддерживающие кольца, F – прикладываемое усилие прессы. (Схема сборки образца показана ниже на рис. 28)

материала, например Al_2O_3 , BeO , BN , ZrO_2 .

В дальнейшем, с целью уменьшения усилий, действующих в запорном слое камеры типа чечевица, в СССР Л.Г.Хвостанцевым, Л.Ф.Верещагиным и А.П.Новиковым были изобретены камеры типа тороид (рис. 13 а, 14 б). Применение дополнительного тороидального (в форме бублика) кольца позволило увеличить верхний диапазон достижимых давлений до 12 ГПа, одновременно при этом резко повысить длительность эксплуатации блок-матриц и значительно удешевить стоимость одного опыта.

На рис. 14а показан модернизированный заводской пресс для синтеза сверхтвердых материалов ДО-138Б производства Рязанского завода тяжелого машиностроения. Пресс развивает усилие 630 тонн при давлении масла в цилиндре прессы 32 МПа.

Установка снабжена компьютеризированной системой подачи и поддержания давления и управлением мощности тока нагрева. На рис. 14 б показаны промышленные камеры высокого давления типа чечевица и тороид. На блок-матрице с твердосплавной центральной частью и с поддерживающими стальными кольцами (диаметр внешней части 150 мм) лежит камера высокого давления типа тороид (диаметром 29 мм), на ней графитовый нагреватель, рядом изолирующее кольцо из NaCl , две теплоизолирующие

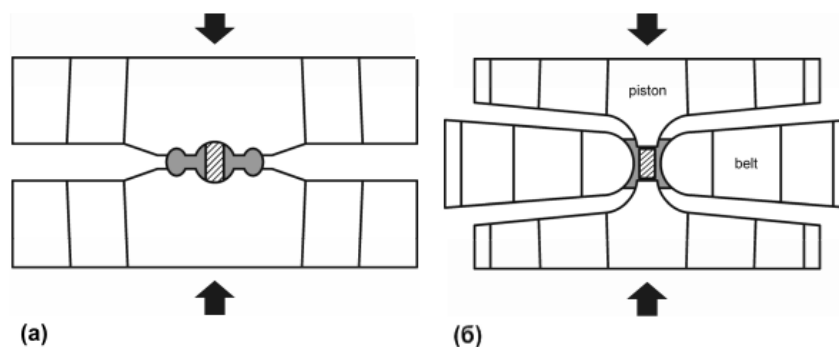


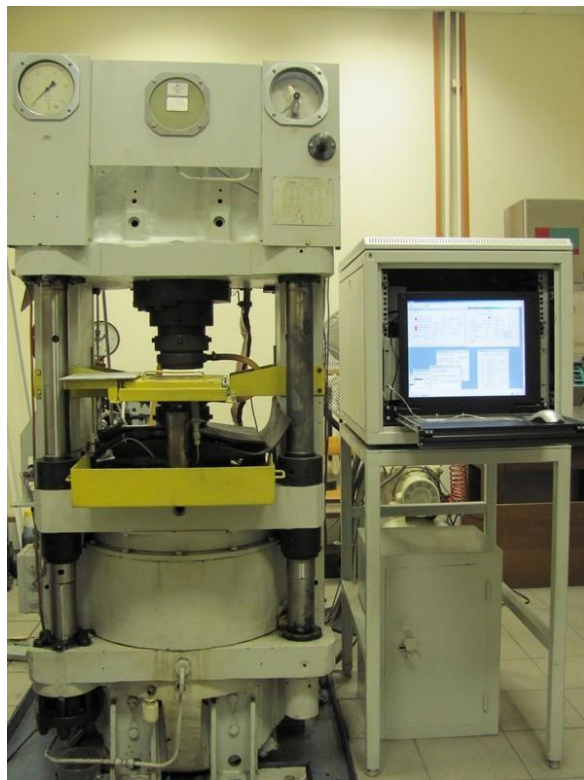
Рис. 13. а) – аппарат высокого давления типа «тороид», б) аппарат высокого давления типа «белт».

крышки из литографского камня.

Американские ученые во главе с химиком Г.Т. Холлом предложили свою модификацию наковален Бриджмена, что привело к созданию аппарата типа "белт" (рис. 9 г и 13б), состоящего из двух конических поршней (piston), уплотненных коническими прокладками, и цилиндрической части - мощного пояса (belt) из поддерживающих друг друга колец. Принципы упрочнения цилиндрической камеры были рассмотрены выше. На аппаратах типа «белт» достигается давление до 15 ГПа при рабочем объеме камеры до сотен кубических сантиметров. Именно на этом аппарате впервые синтезирован искусственный алмаз. Однако эти аппараты весьма дороги, сборка ячейки высокого давления требует высочайшей квалификации оператора, большого времени и тщательной подготовки.

Предельная величина давления в камерах типа «цилиндр – поршень» и "белт" лимитируется, прежде всего, растягивающими напряжениями в цилиндрической камере. Поэтому другой важный конструкционный принцип, выработанный в процессе работы с аппаратами высокого давления, связан с заменой растягивающих напряжений сжимающими. На этом принципе были созданы камеры, стенками которых служат симметрично расположенные в пространстве и упрочненные поршни. Самым простым симметричным расположением является система из двух соосных пуансонов в наковальнях Бриджмена, в аппаратах типа «белт» и в установках высокого давления других типов.

Последовательное расширение этого принципа привело конструкторов к созданию многопуансонных аппаратов, поршни которых располагаются по граням правильных многогранников (тетраэдра, куба, октаэдра, рис. 15). Равномерное сдвигание поршней осуществляется синхронно работающими несколькими гидравлическими прессами (рис



а)



б)

Рис. 14 а)- промышленный гидравлический пресс ДО-138Б для синтеза сверхтвердых материалов усилием 630 т, б) промышленные камеры высокого давления для синтеза сверхтвердых материалов типа чечевица и тороид вместе с блок-матрицей.

15 а) или может быть осуществлено одним прессом (рис.15 б). Многопуансонные аппараты позволяют достичь давлений до 10 ГПа. Одновременно увеличивается объем рабочей камеры (до 0.4 л), а давление за счет снижения градиентов становится более гидростатичным.

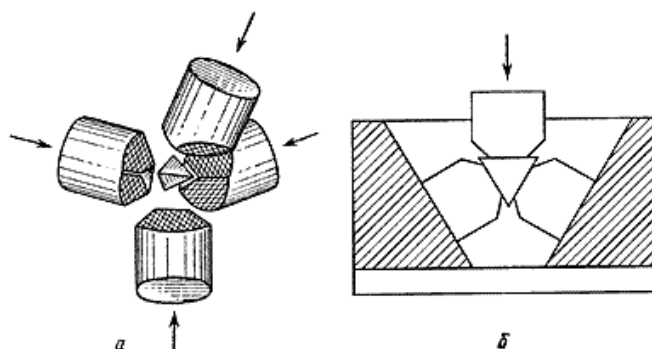


Рис. 15. Четырехпуансонный тетраэдрический аппарат высокого давления. а) с четырьмя независимыми цилиндрами, б) с одним сжимающим цилиндром.

Принципиально иной путь увеличения рабочего давления - это создание многопуансонных двухступенчатых аппаратов, состоящих из двух камер высокого давления, помещенных одна в другую (принцип "матрешки"). Максимальное давление достигается во внутренней камере, а стенки цилиндров и поршни испытывают лишь разность давлений.

В 1989-1991 гг. учеными Института геологии и геофизики Сибирского отделения АН СССР была создана аппаратура высокого давления для производства синтетических алмазов под названием БАРС (Беспрессовый Аппарат «Разрезная Сфера») (рис.16). Аппаратура позволяет в реакционной ячейке объемом порядка 2 см^3 создавать давления до 8 ГПа и температуры до $1800 \text{ }^\circ\text{C}$ и очень точно выдерживать эти параметры неделями. При уменьшении размеров реакционной ячейки до нескольких кубических миллиметров давление можно увеличить до 30 ГПа. Реакционная ячейка кубической формы сжимается шестью твердосплавными поршнями, расположенными по вершинам октаэдра, которые в свою очередь сжимаются восемью стальными пуансонами, полученными при соответствующем разрезания сферы. Собранный сфера изолируется резиновой оболочкой и помещается в шайбообразную бочку диаметром порядка 1 метр, в которую закачивается масло до давлений порядка 2,5 ГПа. При этом общее усилие, передаваемое на восемь стальных пуансонов, составляет 2500 тонн. Если использовать гидравлический пресс на такое усилие, то его масса составит 14 тонн, а аппарат БАРС имеет массу 1,8 тонны. В этом аппарате пуансоны испытывают напряжения сжатия, в отличие от других типов

аппаратов, где присутствуют напряжения растяжения, что значительно увеличивает срок их службы и снижает себестоимость продукции. Нагрев осуществляется путем подачи электрического тока к двум изолированным стальным пуансонам, далее к двум противоположным, также изолированным друг от друга, твердосплавным пуансонам и затем к графитовому нагревателю реакционной ячейки. В аппарате реализована очень эффективная система охлаждения, что позволяет ему работать неделями. Кроме того, благодаря шести изолированным друг от друга пуансонам, в процессе работы можно проводить многоканальные измерения параметров рабочей ячейки (давление, температура, электросопротивление и другие характеристики).

В настоящее время известно несколько других модификаций таких аппаратов, например типа «6/8» (Kawai 1966, Walker 1990). При этом рекордное давление 200 ГПа было получено на "разрезной сферической многокаскадной многопоршневой установке "Каваи типа «6/8»» в лаборатории университета города Осака (Япония). Образец в этой установке (рис. 17) сжимается по граням октаэдра восемью твердосплавными поршнями, образующими вместе разрезной куб. Последний помещается в разрезную сферу, состоящую из шести поршней. Сфера помещается в масляный резервуар, давление масла в котором создается с помощью гидравлического насоса.

Геометрическая конструкция установки Волкера типа «6/8» позволяет перераспределять одноосную нагрузку гидравлического прессы в почти однородное (квазигидростатическое) сжатие октаэдра с образцом. Такие аппараты (рис. 18, 19, 20) позволяют генерировать давление до 25 ГПа при температурах до 3000 К в относительно большом объеме образца (около 1 мм^3) и поддерживать такие параметры в течение нескольких недель. Замена твердосплавных внутренних пуансонов на спеченные алмазные позволила достичь давлений до 40 ГПа, правда в объеме $0,1\text{ мм}^3$. Ряд исследователей считают, что за подобными установками будущее, хотя они требуют несравненно большей точности в изготовлении деталей ячейки и значительного большего времени на сборку камеры высокого давления с образцом, чем распространенные установки типа «цилиндр – поршень» и наковальни с «лункой».

Современная аппаратура ВД может создать и поддерживать статическое давление $0,1 - 1\text{ ГПа}$ в больших (порядка кубических метров) объемах газостатов и автоклавов. Для получения давлений больше 1 ГПа требуется аппаратура с движущимися частями. Это устройства на основе аппарата поршень-цилиндр и наковален Бриджмена. В первом можно создать давление в 3 ГПа в объеме до 1 м^3 . На наковальнях Бриджмена можно достичь давлений до 300 ГПа , но объем исследуемого в них образца в зависимости от

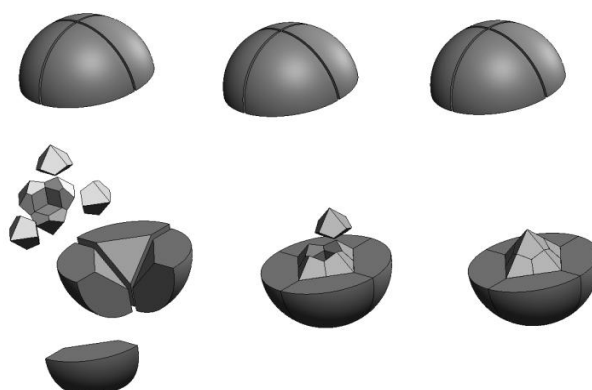


Рис. 16. Аппарат высокого давления БАРС. Вверху общий вид установки, внизу последовательность сборки двухступенчатой камеры высокого давления.

величины давления будет составлять от 10^{-6} до 10^{-1} мм³.

Наковальни Бриджмена позволяют приложить к образцу не только усилие одноосного сжатия, но, вращая наковальни относительно друг друга, приложить к образцу одновременно и усилие сдвига (рис. 21). Для этого две пары наковален с центральной опорой между ними, (способной вращаться относительно центральной оси аппарата) и с исследуемым веществом устанавливают друг на друга и помещают всю сборку между плитами пресса. Вертикальное перемещение плиты пресса сдавливает образцы, находящиеся в верхней и нижней паре наковален. После достижения необходимого давления центральная опора прокручивается на определенный угол или непрерывно

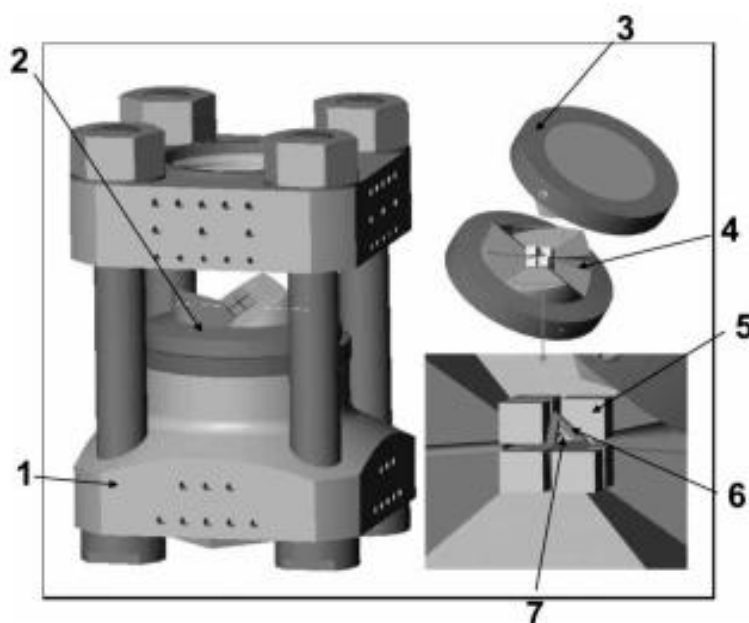


Рис. 17. Аппарат Каваи. 1 – гидравлический пресс, 2- масляный резервуар, 3- стальные кольца, сжимающие первую ступень, 4 – шесть пуансонов первой ступени, 5- восемь твердосплавных поршней второй ступени, образующих разрезной куб, 6- октаэдрическая камера высокого давления, с образцом 7.

вращается. Самая нижняя и самая верхняя наковальни остаются неподвижными, а две оставшиеся вращаются, создавая тем самым деформацию сдвига в сжатых образцах. Следует отметить, что создание высоких давлений в твердом теле практически всегда сопровождается напряжением сдвига. Чем меньше напряжение сдвига, тем больше степень гидростатичности в системе. Локальные сдвиговые деформации кристаллических плоскостей образца могут дать совершенно неожиданный и плохо воспроизводимый эффект. Этим, обычно, объясняется довольно большой разброс экспериментальных данных при работе с очень высокими давлениями, что и привело к появлению термина - «квазигидростатичность».

Высокие статические давления создают термодинамическую возможность протекания химических и фазовых превращений в твердых телах. Однако из-за диффузионных ограничений эти превращения могут идти достаточно медленно. Если же во время их воздействия к исследуемому образцу приложить сдвиговые напряжения, то все процессы резко ускоряются. Сейчас в химии сформировалась целое научное направление, исследующее механохимические реакции и превращения, составной частью которого является воздействие сдвиговых напряжений.

При сдвиге под давлением у металлов и ионных кристаллов с ростом давления

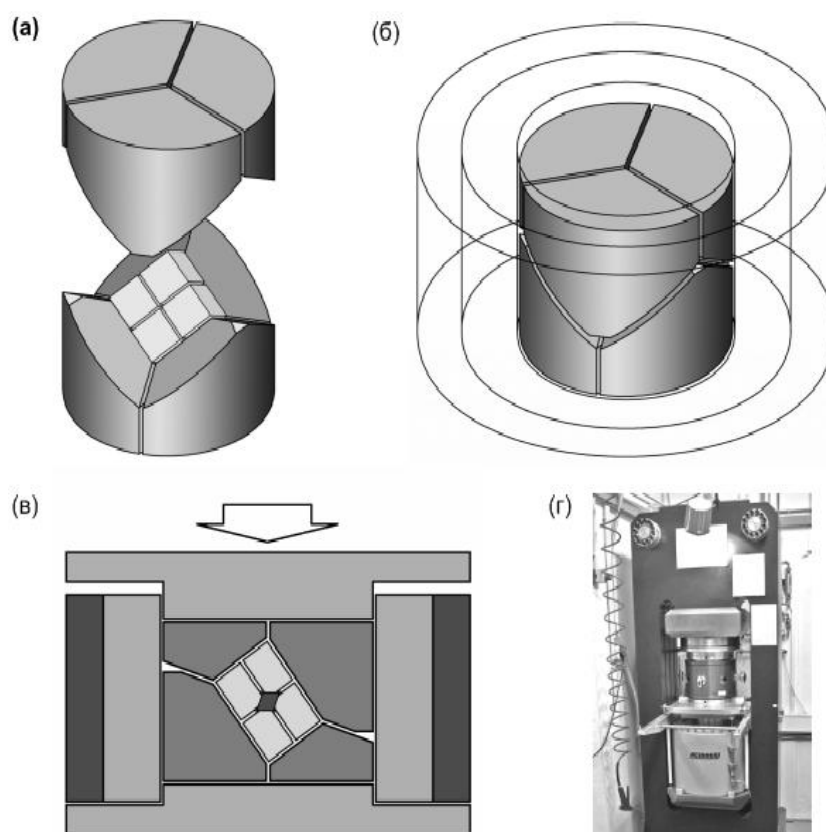


Рис. 18. Аппарат высокого давления Волкера. а – шесть стальных пуансонов (вырезанных из цилиндра), представляющих собой первую ступень установки, с находящейся внутри их сборки из восьми твердосплавных или алмазных кубических пуансонов (вторая ступень), сжимающих октаэдрическую ячейку высокого давления, б- массивное стальное кольцо, в которое помещается первая ступень, в- схема приложения усилия 800-тонного гидравлического пресса ко всей сборке, г- общий вид установки.

наблюдается рост сопротивлению сдвига (например, у NaCl в интервале 1-5 ГПа примерно в 3,3 раза). У горных пород и стекол в этих условиях наблюдается разупрочнение, потеря сплошности и другие явления, которые могут объяснить и причины и мощность землетрясений.

Многие мономеры при статических давлениях в несколько ГПа практически не полимеризуются без искусственно созданных центров полимеризации. При этих же давлениях, но в сочетании со сдвигом полимеризация протекает со значительными скоростями без внесения каких-либо дополнительных активных центров.

Сдвиг при высоких давлениях может играть определяющую роль в химических

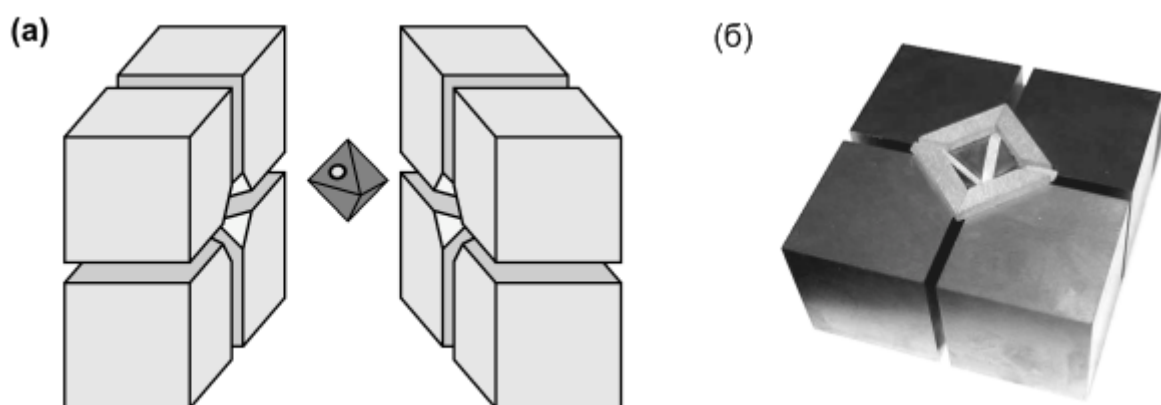


Рис. 19. Вторая ступень аппарата высокого давления Волкера, а – схема сборки с ячейкой, б – фотография половины сборки второй ступени.

процессах, в частности, в превращении экзотермической реакции в реакцию, идущую взрывообразно. При этом происходит переход от статических условий нагружения к импульсным.

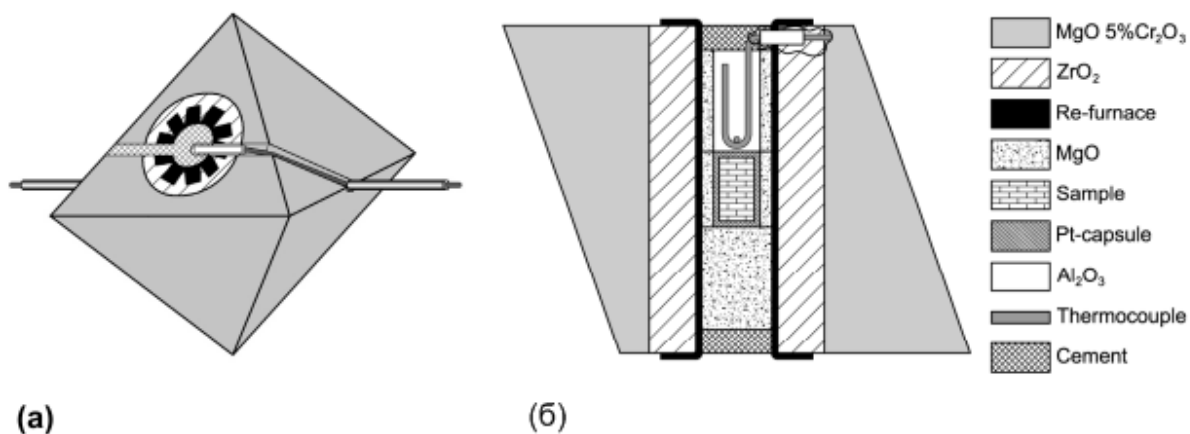


Рис. 20. Ячейка высокого давления в аппарате Волкера в сборе (а) и схема сборки ячейки высокого давления с образцом и термопарой для него (б).

И, наконец, за счет статического давления до 5ГПа и одновременной сдвиговой нагрузки с поворотом до 360° удастся получить наночастицы размерами до десятка нанометров.

Следует отметить, что при воздействии ударных нагрузок на твердое вещество также возникают локальные сдвиговые напряжения, приводящие к ряду превращений, однако в этом случае картина существенно искажается из-за одновременного

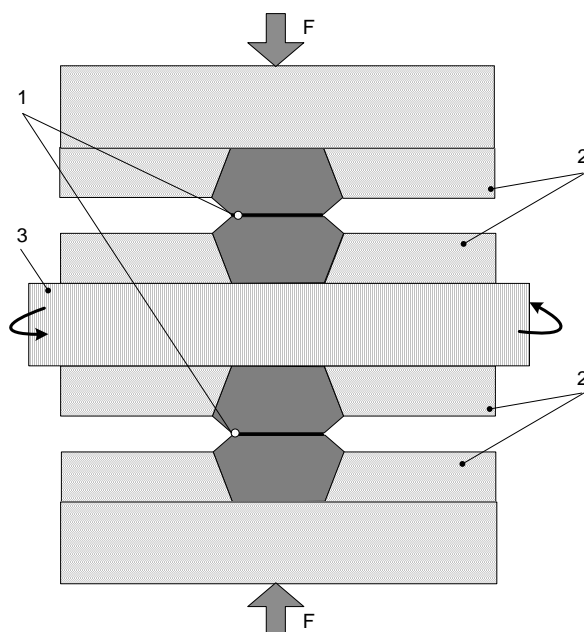


Рис. 21. Схема установки высокого давления со сдвигом. 1- образец, 2 – наковальни Бриджмена, 3 – вращающаяся центральная опора, F- усилие, создаваемое прессом.

воздействия высоких температур.

1.3. МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ

Давление измеряют манометрами, которые подразделяются на абсолютные и относительные.

Абсолютную величину давления можно определить по уравнению состояния идеального газа, измеряя объем и температуру. Кроме того, давление можно рассчитать по уравнению Нернста для ЭДС электрохимической ячейки.

В абсолютных манометрах давление измеряется непосредственно путем уравнивания его силой, значение которой может быть точно определено. Простейший способ - уравнивание давления столбом жидкости (ртути). Поскольку столб ртути высотой 0,76 м уравнивает давление 1 атм (около 0,1 МПа), такие манометры громоздки и неудобны. Д.И.Менделеев, будучи начальником Пробирной Палаты (мер и весов) России, изобрел ртутный манометр, состоящий из ряда последовательно соединенных колен (рис. 22) и позволяющий измерять давления до десятков МПа. Каждое колено наполнено ртутью, промежутки между ртутью залиты водой. Измеряемое давление равно сумме высот столбов ртути (h_1, h_2, h_3) за вычетом суммы высот столбов воды, умноженных соответственно на удельные веса ртути и воды.

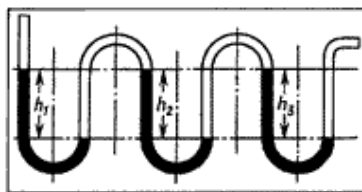


Рис. 22. Ртутный манометр Д.И.Менделеева

Несмотря на ряд недостатков (трудность уплотнения соединений, необходимость введения температурных поправок и др.), манометры такой конструкции применяются и в настоящее время.

Более распространены поршневые (весовые) абсолютные манометры (рис. 23). Измеряемое давление P_1 действует на поршень 1, который тщательно притерт к цилиндру 2 и свободно движется в нем. Давление в цилиндре стремится вытолкнуть поршень. Уравновешивая это давление известным грузом G и зная эффективную площадь, можно

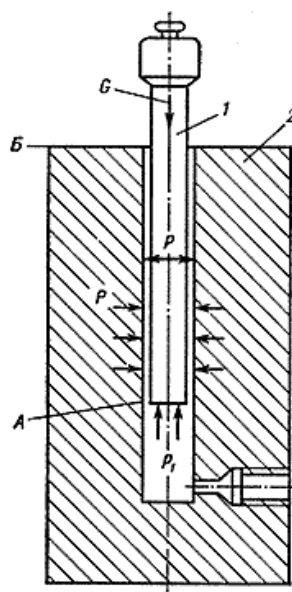


Рис. 23. Грузопоршневой манометр.

определить давление. Грузопоршневые манометры в основном применяются для калибровки рабочих манометров с трубчатой пружиной.

В России в Институте физико-технических и радиотехнических измерений хранятся все государственные эталоны, в том числе и Государственный Эталон Давления: аппарат типа поршень-цилиндр на давления до 2,5 ГПа. По нему поверяют все вторичные эталоны, а по ним, в свою очередь, и все технические средства измерения давлений. На самом деле для корректного определения давления таким способом нужно вводить в

измеренные значения силы и площади несколько поправок, учитывающих переменные значения сил трения, изменение площади поршня под нагрузкой, температурные поправки, потерю веса поршня в жидкости. Для уменьшения возможных ошибок поршень во время измерений вращается, а скорость вытекания жидкости (керосина) в зазор между поршнем (неуплотненным) и цилиндром должна быть постоянна.

Работать с абсолютными манометрами сложно. Если нет необходимости измерять давление с очень высокой точностью, пользуются относительными приборами, которые калибруются по показаниям поршневого манометра, т.е. все относительные манометры требуют калибровки по абсолютным манометрам. Один из наиболее распространенных приборов - манометр с трубчатой пружиной (рис. 24). Этот манометр был изобретен в 1848 г. французским ученым Э. Бурдоном и иногда его называют манометр Бурдона.

Основная деталь этого манометра - согнутая по кругу полая трубка 1, имеющая в сечении форму овала или эллипса. Один конец трубки впаян в держатель 2, а второй -

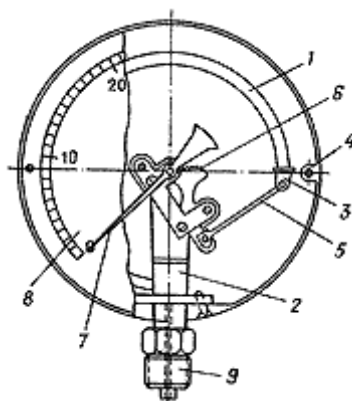


Рис. 24. Манометр с трубчатой пружиной.

закрит пробкой 3. Держатель скреплен винтами с корпусом 4 манометра и имеет внизу ниппель 9 с нарезкой для подключения манометра к сжимаемому рабочему объему. Свободный конец трубки соединен с деталями передаточного механизма 5, 6 и стрелкой 7. Когда манометр соединен ниппелем с пространством, в котором имеется повышенное давление какой - либо жидкой или газообразной среды, последняя заполнит полость трубки и заставит ее несколько разогнуться. Это движение через передаточный механизм повернет стрелку манометра. В настоящее время имеются трубчатые пружины, работоспособные до давлений 1,5 – 2,0 ГПа. Точность измерения ими давления невысока (ошибка 3-4 %).

Образцовые приборы этого типа с классом точности до 0.35 изготавливают для

измерения давления до 0,5 ГПа. Пружинная трубка манометра выполнена из упругой стали, которая легко корродирует при контакте водой и тем более растворами солей. Поэтому обычно трубка заполняется силиконовым маслом, давление на которое передается через мембранный разделитель.

Кроме манометров, показывающих давление, иногда применяются контактные манометры. Контактные приборы используются для блокировки, сигнализации и автоматического управления. Контактные приборы отличаются от обычных манометров с трубчатой пружиной лишь наличием специальных электрических контактов. Контакты монтируются на специальных стрелках, помещенных под стекло прибора. Установка контактов может быть произведена на любое деление шкалы прибора. В основном контактные манометры используют для аварийной блокировки установок (при повышении давления выше заданного они отключают установку) и лишь иногда для регулировки давления (и температуры) в автоклавах.

Вообще в основе работы относительных манометров может лежать любая физическая величина, линейно и обратимо изменяющаяся под действием давления. В основе одного из методов лежит свойство материалов изменять электрическое сопротивление с давлением. Наилучший из них манганин - твердый раствор марганца и никеля в меди (11% Mn и 2.5-3% Ni). Его сопротивление - линейная функция давления до 1 ГПа с погрешностью 0.7%, а до 3 ГПа - несколько процентов. Коэффициент изменения сопротивления манганина с давлением $\Delta R / (R_0 \cdot \Delta P)$ колеблется в пределах $(2 \div 2,5) \cdot 10^{-6}$ см²/кгс. Поскольку сопротивление манганина изменяется с изменением температуры, то ее нужно поддерживать с точностью до $\pm 1^\circ\text{C}$.

Манганиновые манометры представляют собой катушку сопротивления, помещенную в уплотненную камеру, которая соединена ниппелем с емкостью высокого давления. Передающей давление средой в манометре служит обычно чистый сухой бензин или керосин. Катушка должна иметь минимальный размер (для этого она наматывается манганиновой проволокой диаметром 0.05-0.03 мм), стабильное нулевое сопротивление и барический коэффициент. Последние характеристики во многом зависят от метода присоединения катушки к электрическому вводу и от термической обработки катушки. Применяется так называемая бифилярная параллельная намотка с последовательным соединением, что дает нулевую величину коэффициента самоиндукции и возможность создать проволочный резистор с незначительной паразитной индуктивностью; стабильное нулевое сопротивление обеспечивается «старением», то есть особой термической обработкой изделия.

Существенным шагом вперед в определении давления явилась разработка и внедрение в экспериментальные работы пьезодатчиков. Принцип действия пьезодатчиков основан на упругой деформации пластинки из арсенида галлия или сапфира, на которую передается давление. При деформации пластинки меняется ее сопротивление. Сама пластинка представляет собой одно из плеч моста сопротивления, к которому подводится постоянный ток. При изменении сопротивления одного из его элементов происходит разбаланс мостовой схемы и на выходе появляется сигнал, величина которого может быть измерена милливольтметром. Величина сигнала линейно зависит от давления. Выпускаются датчики на различные интервалы давления (до 5 ГПа). Точность измерения давления составляет около 0.1 относительных %. В отличие от манометров с трубчатой пружиной, эти датчики имеют постоянную точность замеров давления во всем интервале рабочих параметров. В этом состоит их главное преимущество. Кроме того, малые габариты, стабильность в работе и простота эксплуатации делают их весьма эффективными при использовании в установках высокого давления.

При давлениях выше 1 ГПа, как правило, используются твердые передающие давления среды. Ясно, что в аппаратуре с твердой средой, передающей давление, невозможно прямое определение давления, действующего на образец. Распределение давления по объему камеры ВД неоднозначно, оно определяется кривой сложного вида, так называемой эпюрой распределения.

На рис. 25 показан вид эпюры давления для наковален Бриджмена. На самом краю растекшейся под действием давления таблетки будет существовать так называемый запорный слой, разделяющий внешнее атмосферное давление и давление в системе. Ближе к центру давление будет падать. Величина этого падения зависит от механических свойств сжимаемого материала. Ясно, что для наименее сжимаемого материала, например алмаза, величина этого падения минимальна, а для одного из самых мягких материалов, минерала пирофиллит, она максимальна.

Кроме неоднородности распределения давления по радиусу, существует неоднородность и по высоте камеры ВД. Поэтому в такой аппаратуре невозможно учесть все значения потерь действующего усилия на трение в различных частях установки. На практике обычно устанавливают связь между значением приложенной к поршню (наковальне) нагрузки и давлением в непосредственной близости с образцом, которое оценивают по моменту наступления какого-либо изученного физического явления - изменения (скачка) объема, электросопротивления и т.п., сопровождающего плавление или полиморфный переход в чистых металлах или соединениях.

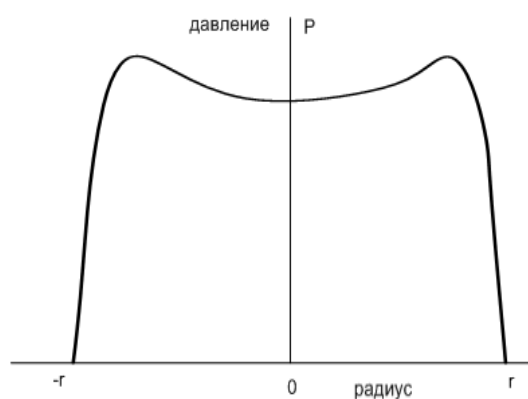


Рис. 25. Эпюра распределения давления по радиусу таблетки образца, находящегося между наковальнями Бриджмена.

Впервые такой способ калибровки аппаратов твердофазного давления предложил Бриджмен, который исследовал на своих наковальнях фазовое поведение практически всех металлов. Он использовал аналогию с международной практической температурной шкалой, введенной для калибровки высокотемпературных установок. Реперные точки шкалы высоких давлений основаны на величинах давлений фазовых превращений в металлах, впервые найденных Бриджменом (рис. 26), (абсолютные значения этих точек, по мере развития техники высоких давлений, неоднократно уточнялись). Сейчас они составляют: 0,7569 ГПа для точки затвердевания ртути при 0°С, 2,55 ГПа для точки первого полиморфного перехода в висмуте, 3,6 ГПа для фазового перехода в таллии, 5,5 ГПа для первого перехода в барии, 7,7 ГПа для второго перехода в висмуте и 9,4 ГПа для фазового перехода в олове. Принятые значения величины давления, соответствующие скачкам электросопротивления, равны 12,6 ГПа для перехода в железе и 14,4 ГПа для второго перехода в барии.

Предложенная шкала позволяет, независимо от типа используемой аппаратуры высокого давления, получать сопоставимые результаты измерений. В настоящее время синтезирован ряд интерметаллидов, также испытывающих полиморфные превращения под давлением, сопровождаемые скачками электросопротивления: CdSe (3,03 ГПа), CdTe (3,53 ГПа), ZnTe (4,01 ГПа), PbSe (4,23 ГПа), CdAs₂ (4,3 ГПа), PbTe (4,97 ГПа), InAs (5,8 ГПа). Меняя состав интерметаллида, можно синтезировать промежуточные соединения с любой наперед заданной величиной давления точки фазового перехода. Наивысшие давления таких превращений, используемые как реперы, на сегодня составляют 24 ГПа для фосфида галлия и 40 ГПа для оксида европия(+2).

Для калибровки давления предложено также использовать изменение скорости

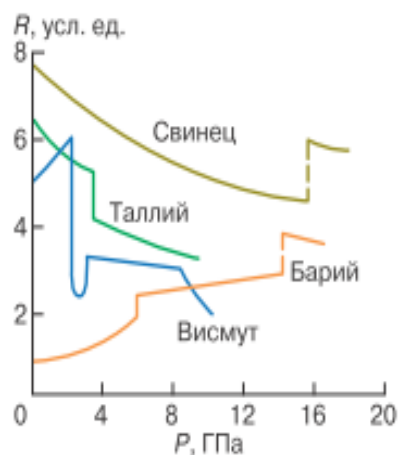


Рис. 26. Зависимость электросопротивления некоторых металлов от давления при комнатной температуре.

радиоактивного распада элементов. Найдено, что скорость распада Be^7 , с превращением его в Li^7 , когда один протон ядра после захвата электрона становится нейтроном (К-захват), почти линейно зависит от давления вплоть до 27 ГПа. Но это предложение остается нереализованным из сложного аппаратного оформления и ограниченности применения.

Обычно калибровка по реперным точкам проводится при комнатной температуре. С ростом температуры в различных аппаратах ВД будут происходить различные изменения величин давления, не обязательно в сторону их повышения с ростом температуры. Чтобы убедиться, что найденная при комнатной температуре зависимость давления в камере от усилия пресса сохранится и при высоких температурах, используют местоположение ряда рекомендованных в литературе фазовых равновесий. Методическая работа в этом направлении дала оптимистические результаты. Путем изучения в аппаратах типа цилиндр - поршень температур плавления цинка, алюминия, германия, которые мало зависят от давления, был сделан вывод, что при высоких температурах можно не вносить больших поправок в измерения. Тем не менее, рекомендуется калибровочное изучение хотя бы одной реперной точки известной линии высокотемпературных фазовых превращений, например, графит – алмаз, кварц – коэсит, плавление железа и т.п. в той области температур и давлений, в которой ведутся исследования.

Калибровочная зависимость «давление – нагрузка» на установках твердофазного синтеза меняется от многих условий: от свойств (пластичности, изотропности) передающей давление среды, температуры, коэффициента трения между средой и

металлом, размера и формы камеры, где создают давление. Только в немногих средах (например, в хлористом серебре) достигается квазигидростатичность. Один из способов уменьшения ошибок вычисления давления по приложенной нагрузке заключается в многократном повторении циклов приложения нагрузки, после чего отношения усилия к площади поршня становится постоянным и почти приближается к теоретической величине.

Мы уже отмечали, что материалы, используемые в ячейках ВД в качестве сред, передающих давление, должны быть хорошими электро- и теплоизоляторами, не испытывать при ВД и высоких температурах объемных превращений. Они должны хорошо, без значительных потерь, передавать давление на образец. В таблице 1 показаны величины давлений, генерируемых различными материалами при приложении усилия в аппарате ВД «наковальня с лункой». Эксперимент ставился следующим образом. Проволочка из реперного металла (висмута), помещалась между двумя цилиндриками из испытуемых материалов (высота цилиндриков 3 мм, диаметр 5 мм). Все остальные детали ячейки ВД во всех экспериментах одинаковы. Регистрировалось усилие прессы, при котором наблюдался скачок электросопротивления проволочки, соответствующий фазовому превращению висмута при 7,7 ГПа. Как видно из таблицы, наименее сжимаемая среда, алмаз, будет передавать давление на висмутовую проволочку практически без потерь на сжатие. В среде NaCl значительная часть прикладываемого к ячейке усилия прессы затрачивается на сжатие передающего давление вещества. Однако здесь необходимо учитывать негидростатичность среды, передающей давление. В случае алмаза это отклонение от гидростатических условий будет максимальным, а для случая NaCl – минимальным.

Представленные в таблице 1 характеристики позволяют более эффективно конструировать ячейки высокого давления для достижения максимальных значений давления.

Как уже отмечалось, если конструкция камеры ВД позволяет непрерывно измерять какой-либо физический параметр образца, находящегося под давлением, и этот параметр изменяется от давления непрерывно, воспроизводимо и по известному закону, то такой параметр вполне может служить относительным манометром давления.

Бриджмен предложил для прямого измерения давления гальваническую ячейку, где величина давления входит в формулу $(dG/dP)_{T=V}$. Основываясь на этом методе, с помощью ячейки Pb/PbCl₂/AgCl/Ag удастся точно измерять давление вплоть до 1,5 ГПа.

Для физико-химических исследований при высоких давлениях в Национальном

Таблица 1. Зависимость необходимого для фазового перехода в висмуте усилия пресса от типа среды, передающей давление на проволочку из Вi.

Среда, передающая давление	Усилие пресса, тонны
Графит	222
Нитрид бора гексагональный	235
Оксид магния	189
Порошок оксида алюминия	205
NaCl	284
Микропорошок синтетического алмаза	150
Литографский камень	201
Пирофиллит	227

Бюро Стандартов США в 1959 году были разработаны установки с прозрачными наковальнями из алмазов, обеспечивающие в настоящее время работы при давлениях до 300 ГПа и температурах до 3000К (рис. 27). Такие установки компактны (располагаются на столике обычного бинокулярного микроскопа). Нагрев образца осуществляют лазерным лучом. В 1972 году Национальное Бюро Стандартов предложило для измерений давлений в алмазных наковальнях использовать рубиновую шкалу высоких давлений. Для измерения давления внутри аппарата, в непосредственной близости с образцом, помещают мельчайший кристаллик рубина (легированный хромом оксид алюминия) и с помощью любого спектрометра следят за изменением его спектра люминесценции. Линейный и обратимый сдвиг линии люминесценции рубина составляет 0,036 Å/ГПа вплоть до 300 ГПа, погрешность измерений составляет $\pm 0,05$ ГПа. Это оказался самый быстрый и одновременно самый точный способ измерения давления в алмазных наковальнях.

Помимо визуального наблюдения, эти аппараты позволяют проводить исследования методами УФ, ИК, рентгеновской, гамма-резонансной и рамановской спектроскопии. Многие аппараты оборудованы скоростными видеокамерами для фиксирования быстротекающих превращений. Таким набором инструментов можно оснастить любую камеру высокого давления с оптическими окнами.

Методом, максимально приближенным к абсолютным измерениям давления, является способ определения объема твердого тела под давлением, который позволяет по уравнению состояния рассчитать величину действующего давления. Такие аппараты называются пьезометрами (по сути это обычный поршень-цилиндр) с точным

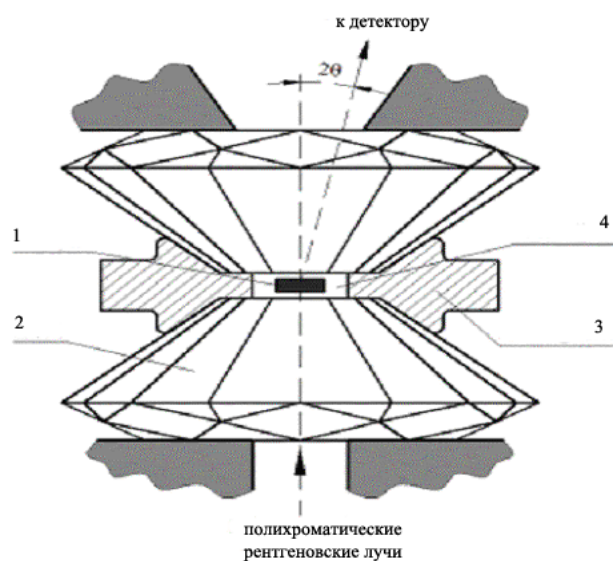


Рис. 27. Камера ВД с алмазными наковальнями для рентгеновских исследований. 1- образец, 2- алмазная наковальня, 3- металлическое уплотнительное кольцо, 4- среда, передающая давление на образец.

фиксированием перемещения поршня под действием прикладываемой к нему силы (то есть объема образца). Если в образце в этой области отсутствует фазовое превращение, то зависимость изменения объема образца от давления будет следовать непрерывному закону. Как только в образце пойдет фазовое превращение (как правило, с уменьшением объема), на кривой этой зависимости будет наблюдаться скачок в изменении свойств. Эти аппараты способны измерять только объемную сжимаемость. Понятно, что у монокристаллов их свойства, в частности сжимаемость, будут зависеть от кристаллографического направления измерения. Поэтому в аппарате поршень-цилиндр измерить такую характеристику невозможно. Только исследования с помощью рентгенографических методов (это может быть монохромное или синхротронное излучение, нейтронография), проведенные *in situ* в камерах с алмазными окнами (рис. 27), позволяют измерить параметры кристаллической решетки вещества. В качестве реперов давления, располагаемых в ячейке высокого давления рядом с изучаемым веществом, используют NaCl, MgO, Au, Pt. Для них экспериментально в диапазоне действия абсолютных манометров определены соотношения $P - V - T$, а затем полученные уравнения состояния, с рядом допущений и поправок, экстраполированы в область более высоких давлений, вплоть до 300 ГПа.

Именно сжимаемость является тем фундаментальным свойством, которое определяет поведение вещества при высоких давлениях, ибо изменение электрических,

магнитных, тепловых, оптических и других свойств в той, или иной мере зависит от изменения межатомных расстояний, происходящих под действием давления.

Для работы с камерами ВД в условиях глубокого охлаждения обычно замораживают всю камеру, погружая ее в криостат, заполненный жидким азотом или гелием. В отличие от высоких температур, сильного разупрочнения материалов при этом не происходит, однако возникает другая проблема – потеря гидростатичности среды, передающей давление, вследствие ее затвердевания. Самыми пластичными при сверхнизких температурах и высоком давлении остаются твердый водород и гелий.

Нагревание сжатого вещества, как правило, осуществляется обычными печами электросопротивления, при этом электрический ток пропускается через нагревательный элемент с сопротивлением большим, чем соединительные провода. При температурах до 500 – 600 °С можно помещать в печь всю камеру высокого давления. При более высоких температурах прочность материалов, из которых изготовлена камера, резко снижается, и становится необходимым ограничивать зону нагрева только образцом. Это влечет за собой ряд технических проблем, связанных с изоляцией электропроводов, с теплоизоляцией других деталей, с предотвращением химического взаимодействия нагревательного элемента с образцом и средой, передающей давление, с устройствами для измерения температуры. При необходимости проведения экспериментов *in situ* круг технических проблем расширяется.

Самым удобным и самым распространенным в технике ВД является трубчатый нагреватель, который прост в изготовлении и легко монтируется в любой тип камеры ВД. Поскольку пуансоны камер высокого давления с твердой средой изолированы друг от друга деформируемыми прокладками, то обычно они служат в качестве электропроводов.

На рис. 28 показана типичная сборка центральной части камеры ВД. Такая конструкция способствует установлению в образце более однородного температурного поля.

Применяется и прямой нагрев образца электрическим током, в этом случае можно фиксировать фазовые переходы, сопровождаемые изменением электрического сопротивления образца: плавление, или, например, переход графит – алмаз. Обычно в качестве трубчатого нагревателя используется графит, но применяются также и тугоплавкие металлы: тантал, платина, нержавеющая сталь, никром.

К материалу контейнера предъявляются очень жесткие требования: он должен выдерживать такую же температуру, как и нагреватель, и одновременно должен оставаться пластичным как передающая давление среда. Оказалось, что такой материал,

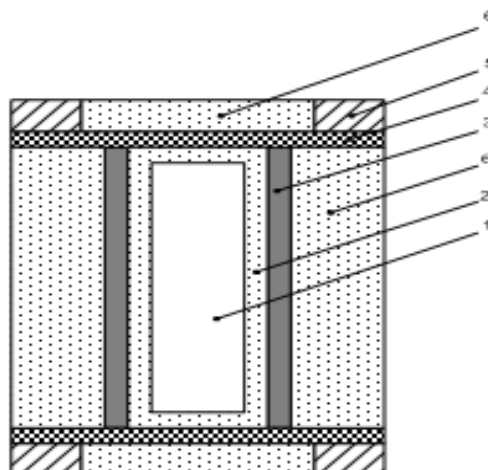


Рис. 28. Сборка камеры ВД: 1- образец, 2- вещество, изолирующее образец от нагревателя, 3- цилиндрический нагреватель (обычно графит), 4- металлический диск (контактный), 5- контактные кольца, 6- теплоизолятор и одновременно среда, передающая давление.

как литографский камень, плавящийся при атмосферном давлении около $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, под давлением порядка 5 ГПа превращается в новые высокотемпературные фазы высокого давления, не плавящиеся до 2500°C . Для получения более высоких температур применяют либо импульсный (путем пропускания через образец разряда мощного электрического конденсатора), либо лазерный (до температур $6000\text{ }^{\circ}\text{C}$ и выше) нагрев.

Для измерения температуры в камерах ВД обычно применяют термопары. При этом способе возникает ряд технических проблем, связанных с разработкой надежных способов электроизоляции термопар от нагревателя, изоляция от действия исследуемого вещества, защиты от разрыва при деформировании деталей камеры. Все эти трудности в той или иной степени преодолеваются и теперь в технике ВД применение метода дифференциально-термического анализа стало доступным способом и используется при исследовании фазовых диаграмм или тепловых эффектов реакций. Если камера ВД предназначена для оптических исследований, то температуру образца можно определить с помощью пирометра.

Для рядовых, рутинных исследований обычно с помощью термопары строят зависимость между мощностью электрического тока, пропускаемого через нагреватель, и температурой находящегося внутри него образца. Такая предварительная градуировка позволяет, с определенной степенью точности, проводить работу без использования в каждом опыте термопары. Но при этом необходимо учитывать ряд факторов: изменение

геометрии (и, следовательно, электросопротивления) нагревателя при увеличении давления, влияние давления на ТЭС термпары, возможные фазовые превращения. Воспроизводимость результатов таких опытов сильно зависит от тщательности монтажа деталей контейнера ВД.

Глава 2. Влияние давления на вещество. Фазовые превращения. Перспективы использования.

Сжатие – один из самых действенных методов воздействия на твердое вещество способное радикально изменить его структуру, т.е. повлиять на величины межатомных расстояний, уменьшив их до некоего минимального значения. Аналогичный эффект, но с обратным знаком, можно получить, нагревая вещество или вводя в его решетку примесные атомы. Однако использование последних двух приемов ограничено по своим возможностям. Температуру можно изменять от 0К до температуры плавления твердого тела или начала его разложения, а слишком большое количество примеси неминуемо приведет к изменению химического состава вещества и фактически к исследованию совершенно иного объекта. Поскольку действия давления и температуры имеют противоположный знак, то в подавляющем большинстве случаев температура разрушения упорядоченной структуры (например, при плавлении кристаллического вещества, происходящего с увеличением объема) возрастает с увеличением давления.

Под давлением все вещества за счет сближения атомов и уменьшения занимаемого ими объема становятся плотнее (рис. 29, 30). При этом радикально меняются их свойства: неметаллы становятся металлами и даже сверхпроводниками, а металлический натрий при 200 ГПа диэлектриком. При сверхвысоких давлениях практически все элементы становятся металлами. К настоящему времени это состояние не получено только для девяти элементов – H, C, N, F, Cl, He, Ne, Ar и K.

Простые вещества, имеющие большой атомный объем, имеют и большую сжимаемость. Атомный объем является периодической функцией атомного номера Z элемента. Максимальным атомным объемом при обычных условиях обладают щелочные металлы, которые по своим химическим свойствам сильно отличаются от элементов с большими порядковыми номерами, а минимальными – металлоиды и переходные металлы 8-10 групп Периодической системы. С ростом давления периодичность зависимости атомного объема (и сжимаемости) от Z сглаживается (рис. 29), что отражает изменение строения внешних электронных оболочек атомов и свидетельствует об изменении

физических и химических свойств элементов под высоким давлением. При 100 ГПа все элементы приобретают практически одинаковый атомный объем, близкий к $5 - 6 \text{ см}^3/\text{г}$ -атом, что соответствует атомному радиусу $1,2 - 1,3 \text{ \AA}$ (рис. 30).

Под действием давления кристаллы поливалентных элементов 14-17 групп Периодической таблицы испытывают фазовые превращения от состояний с ковалентными

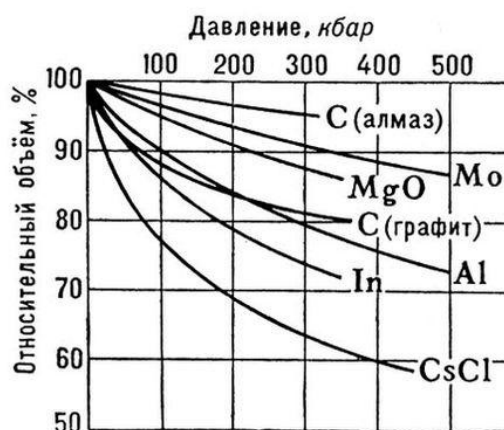


Рис. 29. Зависимости изменения относительного объема некоторых твердых тел от давления.

неметаллическими слабоупакованными структурами в фазы с металлическими плотноупакованными структурами с одновременным увеличением координационного числа и плотности упаковки, проходя через несколько очень сложных атомных перегруппировок, включая несоразмерные структуры. Щелочные и щелочно-земельные металлы, уже имеющие при атмосферном давлении плотноупакованные структуры, под высоким давлением обнаруживают неожиданно сложные изменения в электронной структуре, образуя структуры с очень большим числом атомов в элементарной ячейке. Натрий, например, становится диэлектриком, а цезий переходным металлом.

Обобщая вышесказанное, можно сделать вывод, что уникальность высокого давления, как способа воздействия на вещество (образованного одним элементом), состоит в том, что при статическом сжатии происходит не просто уменьшение объема, а, начиная с некоторого определенного давления, принципиальная перестройка кристаллической, а в ряде случаев и электронной структуры вещества, приводящей к инверсии электронных уровней сжимаемых атомов (см. ниже). В последнем случае речь идет о валентных электронах, конфигурация которых определяет химические свойства элемента. При высоких давлениях для некоторых элементов энергетически более выгодным оказывается занятие внутренних электронных подуровней с большими

угловыми моментами, например, d- или f- подуровней. Вследствие этого возникают принципиально новые конфигурации валентных электронов, которые будут определять совершенно иные химические свойства сжимаемого вещества, отличные от его свойств при атмосферном давлении.

По существу, высокое давление позволяет решать на современном уровне задачи, которые ставились алхимиками – превращение одного элемента, как носителя определенных химических свойств, в другой элемент с другими химическими свойствами. Конечно, в данном случае речь идет не о «трансмутации элементов», поскольку не посягает на классическое определение химического элемента как совокупности атомов с одним и тем же зарядом ядра. Мы говорим лишь о влиянии давления на химические свойства элемента. Отсюда следует и другой вывод – химия как наука в земном понимании распространяет «свои крылья» только на планеты земного типа, но вряд ли будет «полезна» юпитерианам.

Для многих простых веществ, построенных из атомов с относительно небольшим объемом, с увеличением давления наблюдается закономерный переход от молекулярной к атомной изотропной структуре. Такой процесс наблюдается при превращении графита в алмаз. При еще больших давлениях в изотропных структурах происходит собственно сжатие атомов, которое сопровождается металлизацией вещества.

Подобная трансформация свойств была предсказана в начале XX века Д. Гольдхаммером, К. Херцфельдом и Н. Моттом и затем блестяще подтверждена экспериментальными работами ученых, в основном физиков, многих стран, в том числе и работами нашего соотечественника Леонида Федоровича Верещагина – основателя кафедры физики и химии высоких давлений МГУ и ИФВД АН СССР. При этом, если ионные соли требуют для этого превращения очень высокие давления, то многие металлы, такие как фосфор, мышьяк, селен, и другие уже в интервале давлений 1-10 ГПа приобретают свойства металлов, т.е. изменяют тип связи на металлический (обретают зонную структуру, характерную для металлов)

Так фосфор, который в обычных условиях существует в виде кристаллов белого фосфора, образованных молекулярной упаковкой тетраэдрических молекул P_4 , при давлении 3,5 ГПа переходит в слоистую модификацию черного фосфора, а затем, при 8-9 ГПа, в другую, более плотную слоистую модификацию, в которой связи P – P существенно короче (2,9 Å), чем в белом или черном фосфоре (3,87 Å). При давлении 12 – 12,5 ГПа образуется изотропная кубическая фаза, в которой около каждого атома фосфора имеются шесть соседних атомов на расстоянии 2,38 Å. С дальнейшим ростом давления

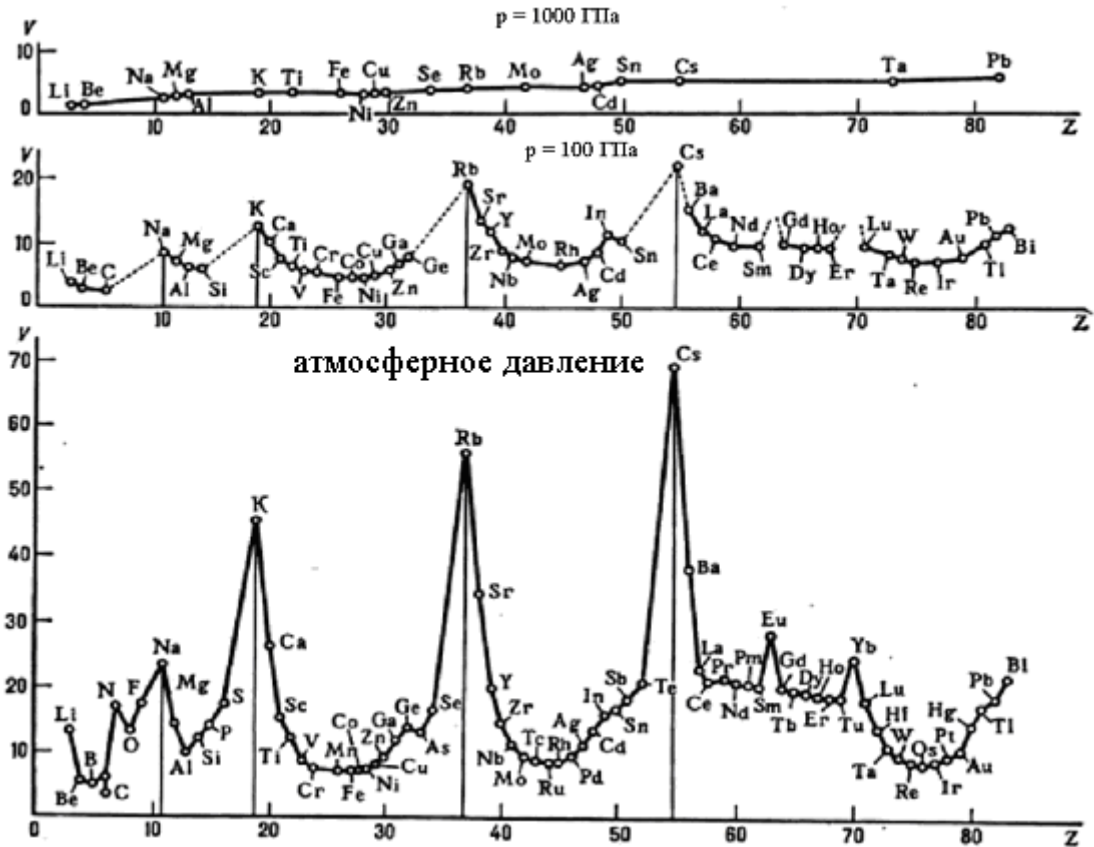


Рис. 30. Зависимость изменения атомных объемов V элементов (в $\text{см}^3/\text{г-атом}$) от порядкового номера Z : а- при атмосферном давлении, б- при давлении 100 ГПа, в- вычисленные данные для давления 1000 ГПа.

происходит быстрая металлизация кубической фазы фосфора.

Кристаллическая решетка йода при обычных условиях состоит из двухатомных молекул гантелевидной формы. При давлении 20 ГПа происходит фазовый переход с образованием искаженной слоистой структуры, симметризация которой начинается при 45 и заканчивается при 55 ГПа с образованием металлической плотноупакованной изотропной модификации, плотность которой в 2 раза выше плотности молекулярного йода при атмосферном давлении.

Металлизация инертного газа ксенона происходит при давлениях выше 150 ГПа. Плотность металлической фазы ксенона в 3,5 раза выше плотности ксенона, замороженного при атмосферном давлении и температуре минус 115°C . Предполагается, что зона проводимости в металлической фазе ксенона возникает вследствие частичного перекрытия $5p^6$ - подуровней с вакантными $5d$ - подуровнями соседних атомов.

Весьма интересно поведение дикислорода в условиях очень высоких давлений. При нормальном давлении молекулярный кислород затвердевает при температурах ниже 54,8 К. Это так называемая α -фаза твердого кислорода, в которой он существует до давлений порядка 0,1 ГПа. При комнатной температуре кислород затвердевает только при давлении порядка 4 ГПа и образует молекулярный кристалл в так называемой γ -O₂ фазе. При повышении давления твердый кислород испытывает ряд фазовых превращений: при давлении 5 ГПа он переходит в β -O₂ фазу, при 7,5 ГПа – в δ -фазу, при 10 ГПа – в ε -фазу или так называемый "красный кислород". Наконец, при давлении 96 ГПа, в ξ -фазе, твердый кислород становится металлом. Приблизительно при таком же давлении металлизирована и сера.

Структура «красного кислорода» установлена совсем недавно. Как видно из рис. 31, в узлах его кристаллической решетки располагаются молекулярные образования, состоящие из четырех молекул дикислорода. Однако ε -фаза также является фазой высокого давления и при снятии нагрузки распадается на привычный нам молекулярный дикислород.

Молекулярный азот на алмазных наковальнях при 150 GPa и одновременном лазерном нагреве до 2000 К образует совершенно уникальное вещество - полимерный азот с атомами, находящимися в sp^3 -гибридизации и связанными простыми σ -связями N-N. В кубической структуре этой фазы трехмерные цепи азота имеют гош-конформацию по отношению друг другу (рис. 32). Но, будучи фазой высокого давления, полимерный азот при снятии нагрузки деполимеризуется и вновь становится обычным диазотом. Аналогичная обработка азида натрия приводит к образованию фазы с двухмерным полимерным анионом $(N_3)^-$, также нестабильным при обычных условиях.

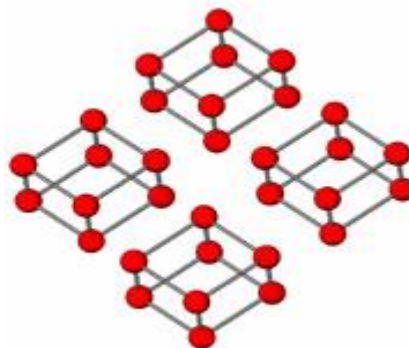


Рис. 31. Структура «красного кислорода» (ε -фаза).

Несмотря на ряд теоретических работ, предсказывающих атомизацию водорода и

превращение его сперва в металл уже при давлениях выше 100 ГПа, а затем даже в сверхпроводник, все попытки зафиксировать эти превращения вплоть до давлений в 300 ГПа и гелиевых температурах оказались неудачными. Практически во всех опубликованных работах с достоверными экспериментальными данными показано, что

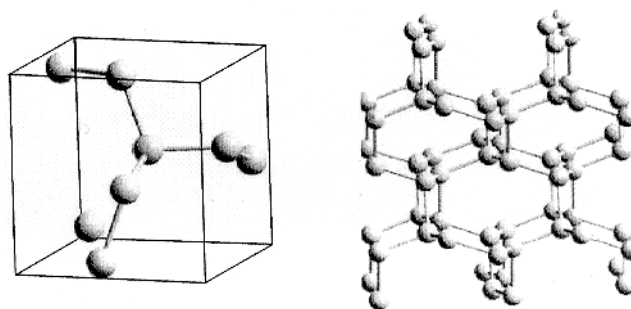


Рис. 32. Структура полимерного азота (слева – примитивная решетка, справа – размноженная, объемная).

водород при сжатии остается диэлектриком, образуя сложные кристаллические молекулярные структуры. Эти факты «заставили» теоретиков пересмотреть свои ранние выводы и в последних работах утверждается, что простые высокосимметричные структуры в металлической фазе водорода даже при очень высоких давлениях будут динамически неустойчивы. Более того, высказано предположение, что даже при сверхвысоких давлениях водород вообще может показать свойства третьей квантовой жидкости.

Таким образом, металлизация молекулярного водорода практически снималась с повестки дня, а мечта получить сверхпроводник при комнатной температуре казалась совершенно несбыточной. Однако уже в 2011 году в Германии было обнаружено, что если сжимать водород при комнатной температуре, защитив алмазные поверхности наковален слоем золота, чтобы исключить его диффузию внутрь алмазной решетки, то при 260 ГПа наблюдается падение сопротивления (рис. 33), что может свидетельствовать о переходе водорода в металлическое состояние. При этом образец, как и положено металлу, становится непрозрачным для света. Обратный переход в молекулярную фазу происходит при $P \approx 200$ ГПа. Такой сильный гистерезис указывает на то, что металлизация водорода сопровождается структурным переходом первого рода.

Этот совершенно неожиданный подход к проблеме, хотя и не привел к полному успеху, но позволил сдвинуться с мертвой точки и получить результат, который может

привести к возобновлению поисков новых путей металлизации водорода. Вполне очевидно, что могут быть и другие решения этой интереснейшей задачи, связанные, например, с использованием в процессах металлизации соединений с высокой плотностью ядер водорода, прежде всего разнообразных гидридов SiH_4 , AlH_3 , BeH_2 и вообще соединений, богатых водородом, типа CH_4 , NH_3 , PH_3 или даже их смесей с водородом,

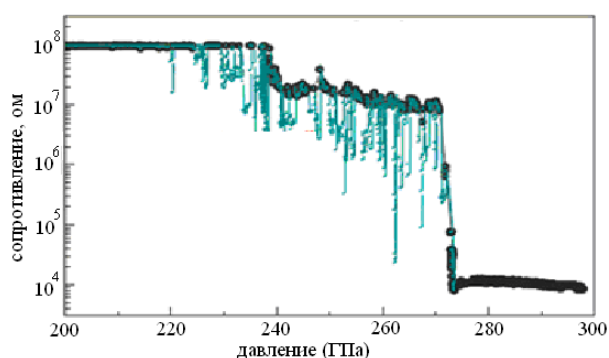


Рис. 33. Сопротивление водородного образца при $T = 295$ К как функция давления.

таких как $\{\text{NH}_3+\text{H}_2\}$, $\{\text{PH}_3+\text{H}_2\}$. Последние представляют особый интерес не только в решении проблемы металлизации водорода, но и в плане получения нейтральных и до настоящего времени неизвестных «комплексных элементов», т.е. металлических аммония и фосфония и их производных – гидридов.

Очень интересным оказалось поведение под давлением щелочного металла цезия (рис. 34). Как видно из фазовой диаграммы, он обладает двумя максимумами на кривых плавления. Первый максимум на кривой плавления фазы Cs I наблюдается при 2,015 ГПа и 200,4 °С. Тройная точка Cs I (ОЦК решетка) – Cs II (ГЦК) – жидкость при 2,5 ГПа и 191 °С. Второй максимум на кривой плавления Cs II при 3 ГПа и 198 °С. При 4,2 ГПа в цезии происходит изоструктурный переход Cs II \rightarrow Cs III со скачком объема около 10%, (который наблюдал еще Бриджмен в 40-х годах), и сопровождаемый резким уменьшением электропроводности. При 4,4 ГПа Cs III переходит в объемноцентрированную тетрагональную (аналогичную фазе Rb V) фазу Cs IV.

Как показали более поздние эксперименты, фаза Cs III имеет узкую область существования при температурах выше 200К и переход в нее обусловлен эффектами, связанными с фоновым вкладом в свободную энергию кристалла. Этот факт был подтвержден расчетами и объяснен в рамках инверсии электронных уровней, связанных с «продавливанием» электронов с $6s$ орбитали на $5d$ орбиталь. Следствием этого является потеря цезием свойств щелочного металла, и, по-видимому, приобретением им свойств

переходного металла (рис. 35). При давлениях более 7 ГПа заселенность d-уровня у него достигает 85 % и кристаллизуется он, как и все переходные металлы, в гексагональной решетке. Этот переход полностью завершается при 10-11 ГПа. При этом атомный радиус цезия уменьшается до 1.55-1.60 Å против стандартного значения 1.67 Å в металле. Отсюда

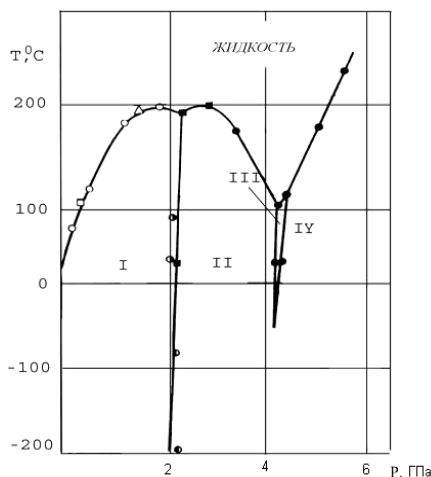


Рис. 34. Фазовая диаграмма цезия.

можно предположить, что при высоких давлениях для цезия будет характерно образование не ионных, а ковалентно связанных соединений, например металлоорганических соединений с σ -связями М-С.

Эффект инверсии электронных уровней экспериментально наблюдался и для металлических калия, рубидия, редкоземельных металлов. Более того, он оказывается характерен для всех элементов периодической системы, но, видимо, при существенно более высоких давлениях. Это предположение подтверждается и расчетами изменения атомных объемов элементов при их сжатии, результаты которых приведены на рис. 30.

В случае натрия этот эффект достигает невероятного и совершенно неожиданного уровня. В отличие от прочих щелочных металлов, натрий под давлением до 200 ГПа превращается в прозрачную неметаллическую модификацию, структура которой показана на рис. 36.

Такой же неожиданный результат наблюдается при действии ВД на элементный бор. При давлениях 20-90 ГПа бор из α -фазы, построенной из икосаэдрических кластеров B_{12} (рис. 37 а), переходит в ионную γ -фазу брутто-состава B_{28} , состоящую из двух связанных друг с другом единиц $\{B_2^{+\delta}B_{12}^{-\delta}\}$ (рис. 37 б), которые можно обозначить как диборид бора!

Приведенные в данной главе примеры влияния давления на свойства вещества в основном касались поведения элементов. Но нет сомнений, что давление как

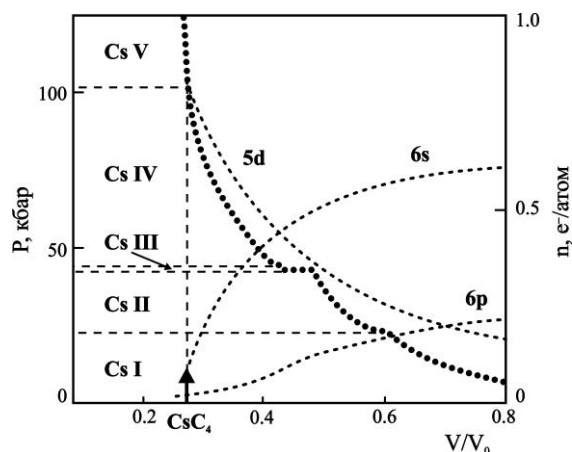


Рис. 35. Изменение заселенностей 5d и 6s уровней металлического цезия при сжатии.

термодинамический параметр влияет на свойства и простых и сложных веществ. В последнем случае наиболее «чувствительны» к нагрузке вещества, имеющие в своей структуре легко деформируемые водородные связи. Выше уже отмечалось действие

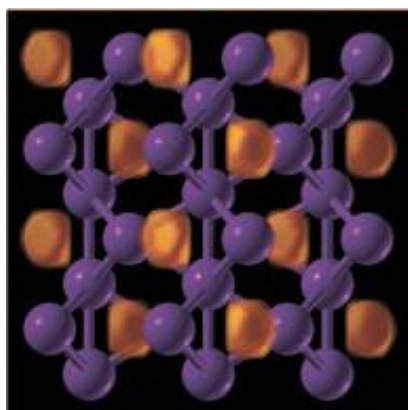


Рис. 36. Кристаллическая структура неметаллической модификации натрия, полученной при давлении свыше 200 ГПа. Оранжевые «облака» показывают области локализации валентных электронов

давления на продукты жизнедеятельности живых организмов - ДНК, белки, и на органические вещества, содержащие в своей структуре водородные связи, например парацетомола. Но такое же поведение характерно и для неорганических веществ. Так, обычная вода имеет очень сложную фазовую $P - T$ диаграмму (рис. 37). Уже Бриджмен, исследуя ее, обнаружил существование семи различных кристаллических модификаций льда. Сейчас их найдено 15 модификаций, часть из которых имеет очень узкий интервал существования. Обычный водный лёд по номенклатуре Бриджмена называется лед Ih. Лёд Ic является метастабильной кубической разновидностью водного льда. Атомы кислорода в его кристаллической решетке расположены так же, как в решётке алмаза. Его обычно

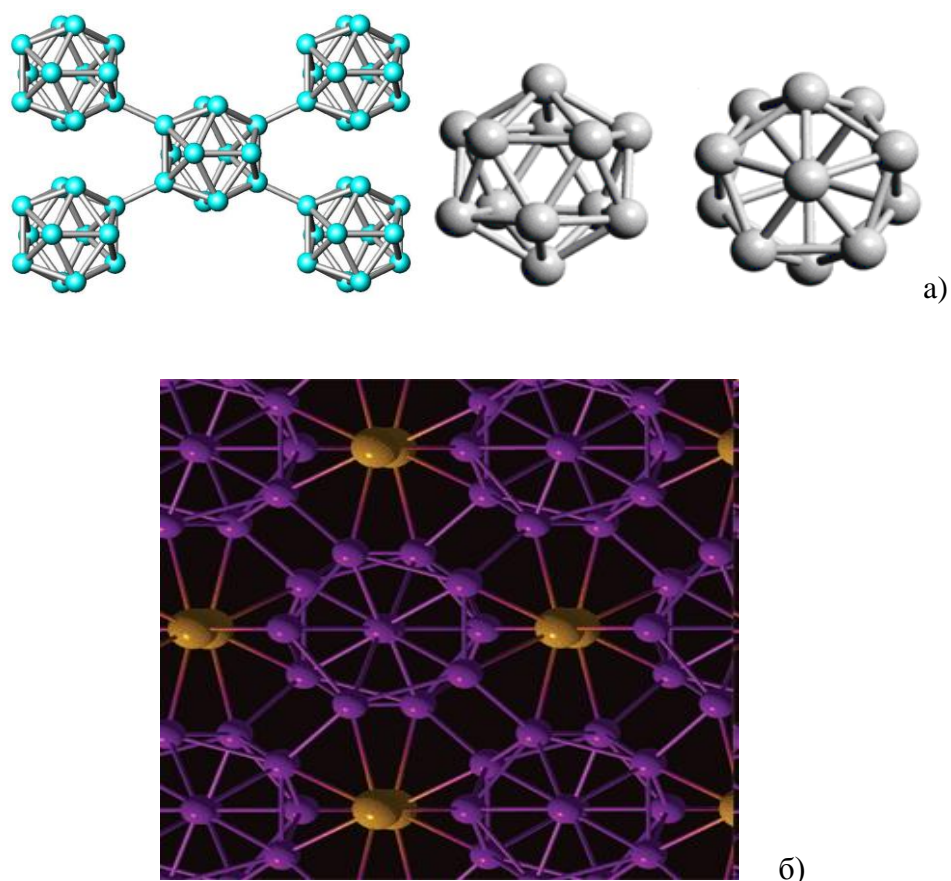


Рис. 37. а) Структура α - V₁₂ (вид сбоку и сверху на примере одного фрагмента структуры); б) структура γ -V₂₈.

получают при температурах 130—150 К и он остается устойчивым до 200 К и давлению от атмосферного до 5 ГПа, но при нагреве >200 К переходит в лед Ih. Лёд Ic изредка встречается в верхних слоях атмосферы. Его плотность составляет 0,92 г/см³. Плотность остальных модификаций льда существенно выше и для X модификации достигает максимального значения в 2,51 г/см³.

Метастабильный фуллерит C₆₀ не очень химически стойкое вещество, которое может полимеризоваться на свету при обычном давлении путем [1+1] присоединения. Это приводит к образованию нестойких цепочечных 1D полимеров, которые при небольшом нагревании вновь превращаются в исходное состояние. Фуллерены, являющиеся метастабильными образованиями, под давлением демонстрируют удивительное многообразие фазовых переходов. При высоких давлениях кубическая структура фуллерита искажается и переходит в тетра- или псевдотетрагональную, что связано с протеканием более глубоких превращений с веществом. Так, при давлениях меньших

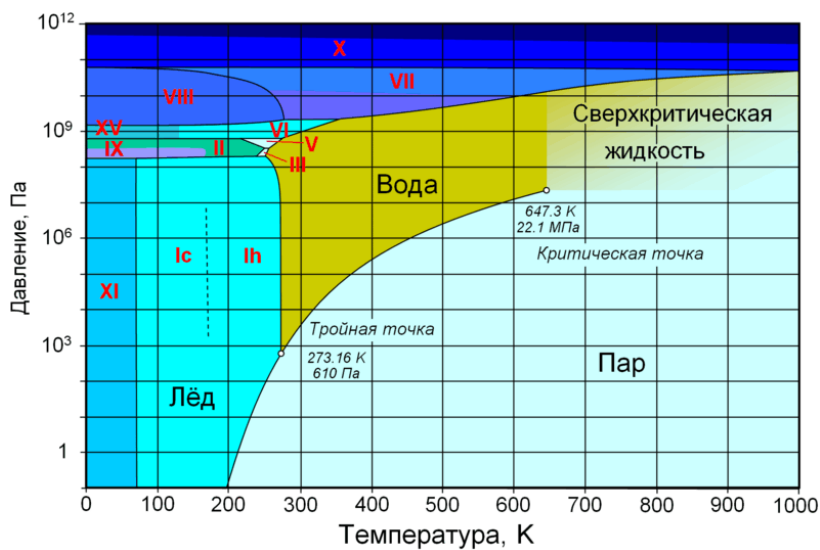


Рис. 38. Фазовая диаграмма воды.

20 ГПа происходит реакция [2+2] циклоприсоединения и образование более устойчивого к внешним воздействиям 2D полимера (рис. 39 а, б). При давлениях > 25 ГПа в результате реакций [3+3] циклоприсоединения получают 3D полимеры (рис. 39 в), модель упаковки одного из них в объемный кристалл приводится на рис. 40.

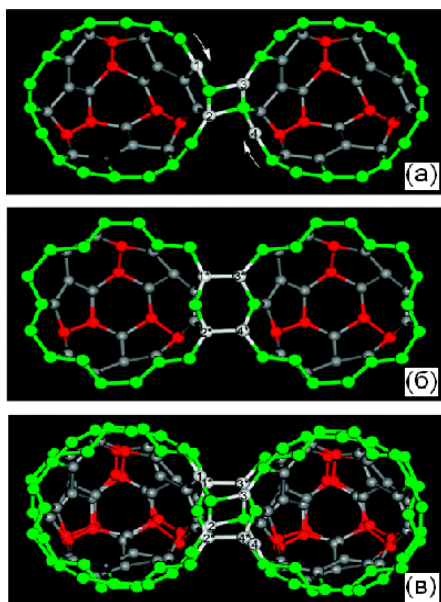


Рис. 39. Продукты реакций [2+2] (а, б) и [3+3] (в) циклоприсоединения C_{60} .

Физико-механические свойства некоторых из этих полимеров мало отличаются от свойств алмаза, а по некоторым характеристикам (например, по твердости) возможно даже и превосходят его. Естественно, что в отличие от 1D полимера, 2D и тем более 3D

полимеры не деполимеризуются при тепловом воздействии, а при более сильном нагреве образуют сажу.

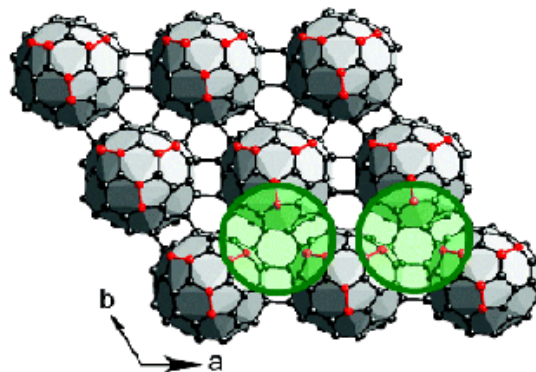


Рис. 40. Зеленым выделены области [3+3] циклоприсоединения молекул C_{60} .

Агломерат многостенных углеродных нанотрубок под действием давления выше 17 ГПа и при лазерном нагреве до 2500К превращается в прочный компакт нанокристаллических алмазов, по свойствам близким к *карбонадо*. Причем размер зерна алмазов в этом случае контролируется начальным диаметром нанотрубок.

Не менее интересные результаты получаются при простом сжатии пучка нанотрубок до 75 ГПа. Образующийся при этом материал обладает модулем упругости 444.1 ГПа (у алмаза 466.8 ГПа), и твердостью по Виккерсу – 95.1 ГПа (у алмаза 97.5 ГПа). Лучше всего экспериментальные данные по строению этого материала описываются результатами, полученными при расчете структуры из первых принципов. Авторы, проводившие этот расчет, показали, что материал, обозначенный ими, как $S_{co}-C_8$, представляет собой 3D полимер из нанотрубок (2, 2), связанных между собой посредством 4-угольных и 6-угольных колец (рис. 41 а, б) и близок по своей сути к ранее рассчитанной структуре $bct-C_4$ (рис. 41 в). Трехмерная сетка из одинарных ковалентных связей С-С в нем формируется в результате перекрывания sp^3 -гибридизованных орбиталей соседних атомов углерода ближайших трубок.

К сожалению, несмотря на высокий интерес исследователей к определению состояния вещества при высоких давлениях, мы имеем очень незначительный технический арсенал, который бы позволил напрямую определять валентное состояние (эффективные заряды атомов), ширину запрещенной зоны и химические свойства сложного вещества в этих экстремальных условиях. Объяснение изменения свойств вещества в зависимости от его природы при действии давления сближением атомов,

приводящим к увеличению перекрытия валентных орбиталей и, соответственно, к увеличению ковалентной составляющей связи, или ростом координационного числа при полиморфном превращении, приводящем к делокализации связевых электронов и к

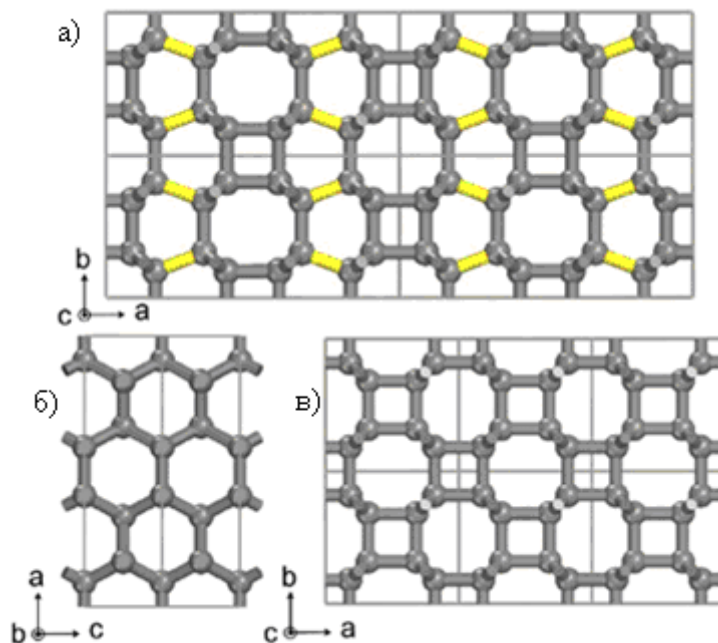


Рис. 41. Структура C₈₀-C₈ (а, б) и C₄-C₄ (в).

металлизации вещества, кажутся вполне очевидными только на первый взгляд.

Действительно, помимо отмеченной выше возможности изменения электронного состояния для простых веществ (элементов), связанного с «продавливанием» s-электронов на d уровень, на сегодняшний день имеются данные, что для некоторых сложных веществ при сжатии отмечается не уменьшение, а увеличение ионности связи, т.е. увеличение ширины запрещенной зоны, приводящее к уменьшению проводимости. Если это не ошибка эксперимента, то этот факт логично было бы связать с различиями в сжимаемости катионов и анионов в ионных соединениях: если анион «мягче» катиона (галогениды меди, серебра, таллия), электроотрицательность (обратно пропорциональная размеру атома) аниона при сжатии вырастет (случай $\chi_A > \chi_M$). И, напротив, если анион «жесткий», то при сжатии электроотрицательность катиона будет возрастать быстрее, чем χ_A (случай $\chi_M > \chi_A$) и ионность связи будет уменьшаться (галогениды щелочных металлов). При этом предполагается, что процесс металлизации ионных кристаллов идет путем «выдавливания» электронов из анионов на катионы и превращения первых в нейтральные атомы, а вторых в металлы и далее в металлы с конвертированными уровнями, т.е. как бы путем, обратным образованию ионных соединений из металлов и свободных неметаллов.

Отсюда следует и другой важный вывод. Эффект от применения высоких давлений для активации химических реакций или фазовых превращений, собственно как и всех других известных приемов активации, как правило, имеет экстремальную зависимость. То есть для большинства изученных процессов имеется некая оптимальная величина давления, при которой его использование наиболее эффективно. Превышение этой величины, с одной стороны, может привести, как отмечено выше, к изменению электронной структуры вещества и его реакционной способности, а, с другой, к резкому уменьшению скорости диффузии атомов или молекул реагирующих веществ и затуханию процесса или даже к разрушению структуры вещества и изменению его состава.

Таким образом, первоначально инициированные исследования в области химии и физики высоких давлений, направленные на решение чисто утилитарной задачи - синтеза алмазов, вылились в развитие научного направления, связанного с изучением свойств вещества в условиях сильного сжатия. Тем не менее, синтез, исследование и технология сверхтвердых материалов, в том числе и алмазов, по-прежнему остаются приоритетными задачами в рамках этого направления.

Глава 3. Алмаз, историческая справка, свойства, нахождение в природе, синтез.

История алмаза насчитывает несколько тысячелетий. Жители Эллады называли его «адамас» - несокрушимый, непреодолимый, а арабы – «ал-мас» - твердейший. Его природа долгое время оставалась загадочной. В 1772 году А. Лавуазье установил, что при сжигании алмаза образуется углекислый газ. А в 1797 году английский химик С. Теннант, сжигая в золотом сосуде одинаковые количества алмаза, графита и сажи, получил одинаковые количества углекислого газа. Это позволило ему однозначно установить, что алмаз состоит из чистого углерода и, таким образом, он является единственным драгоценным камнем, состоящим из одного элемента. В то же время механизм его образования, как в естественных условиях, так и при искусственном синтезе, до настоящего времени остается предметом дискуссий.

Интересный факт. Уже в 13 веке было обнаружено, что после обработки и полировки алмазы приобретают восхитительный вид, но затем ювелиры отказались от массового применения этой операции, поскольку было высказано мнение, что вмешательство человека в жизнь камня приводит к потере присущей ему магической силы. Но с 15 века все ювелирные алмазы стали подвергаться очень трудоемкой и весьма длительной бриллиантовой огранке (когда поверхности алмаза шлифуются и полируются

алмазным же порошком, нанесенным в смеси с маслом на вращающийся вручную железный круг), позволившей выявить все выдающиеся свойства камня. Эта изобретение было сделано первоначально во фландрийском городе Брюгге, но затем постепенно стало применяться по всей Европе. Лишь в 1910 году была изобретена и воплощена в жизнь промышленная шлифовка алмазов, которая используется и по сей день для изготовления бриллиантов. В Индии и в Китае уже полторы тысячи лет назад алмазным сверлильным и граверным инструментом резались многие материалы и обрабатывались другие драгоценные камни.

3.1. МОРФОЛОГИЯ И СТРУКТУРА

Углерод – один из самых распространенных элементов в природе. Он встречается в виде кристаллических (алмаз, графит) и аморфных веществ (кокс, сажа). Ни один из известных элементов не обладает таким разнообразным спектром порой диаметрально противоположных свойств: диэлектрик и металл, полупроводник и полуметалл, диа- и парамагнетик, сверхтвердый и сверхмягкий, теплоизолятор и один из самых лучших проводников тепла, эталон прозрачности и абсолютно черное тело. Очевидно, что имея такой диапазон уникальных свойств, углерод стал незаменимым в различных областях науки и техники.

Помимо алмаза и графита, в настоящее время в природе обнаружены другие кристаллические модификации графита – карбин (в минерале чаоит), лонсдейлит (в метеоритах) и фуллерены (в шунгитах, хотя в этом вопросе имеются некоторые сомнения). (В данном пособии мы не рассматриваем работы теоретического плана, в которых проведены расчеты десятков возможных форм углерода, но которые не подтверждены экспериментальными данными.)

Состав и строение аллотропов углерода и его химических соединений определяются тремя базовыми способами гибридизации четырех валентных электронов (см. схему рис. 42):

- 1) При sp^3 –гибридизации в результате взаимодействия одного s-электрона и трех p-электронов образуются четыре эквивалентные σ -связи, которые направлены к вершинам тетраэдра под углом $109^\circ 28'$. Тетраэдрическая модель хорошо объясняет взаимодействие атомов углерода в кристалле алмаза, а также в большинстве органических соединений.

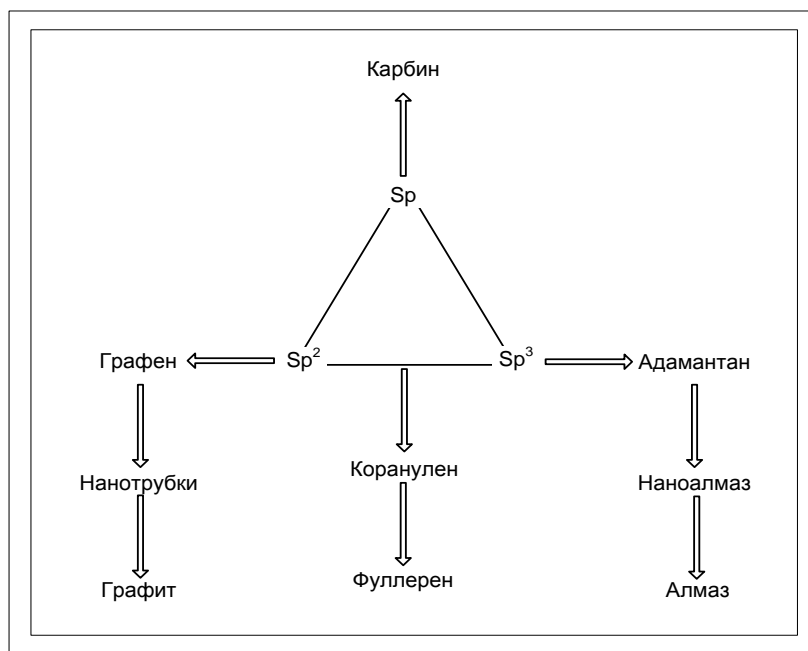


Рис. 42. Диаграмма известных форм углерода с указанием типа гибридизации.

- 2) При sp^2 – гибридизации образуются три σ -связи, расположенные в одной плоскости под углом 120° , и одна π -связь. Такая модель гибридизации хорошо объясняет строение и свойства графита, бензола и других ароматических соединений.
- 3) При sp – гибридизации образуются две σ -связи, расположенные под углом 180° и две π -связи. Примером соединений с таким типом гибридизации служат молекулы полиинов (карбинов), ацетилена и многих других *ин*-овых органических молекул.

Помимо трех «базовых» аллотропных модификаций существует еще множество переходных форм углерода. Их можно разделить на две большие группы:

- формы со смешанным ближним порядком (аморфный, алмазоподобный и стеклообразный углерод, сажи, коксы и тому подобное).

- формы углерода с дробной степенью гибридизации sp^n ($1 < n < 3$, n не равно 2). При $1 < n < 2$ образуются упорядоченные углеродные моноциклические структуры. При $2 < n < 3$ существуют различные замкнуто-каркасные структуры: фуллерены, луковичные образования, углеродные нанотрубки, алмазо-графитовые гибриды и тому подобное. В фуллерене $n = 2,28$.

Основные кристаллохимические характеристики некоторых полиморфных модификаций углерода приведены в таблице 2.

Форма и размер кристаллов алмаза определяется его кристаллохимическими

Таблица 2. Основные кристаллохимические данные для разных фаз углерода.

Модификация	Пространственная группа	Гибри- диза- ция связи	Z ^{*)}	n ^{*)}	Чередование слоев	a ^{*)} , Å	c ^{*)} , Å	ρ ^{*)} , г/см ³
Графит I (гексагональный)	P6 ₃ /mm c	sp ²	3	4	ABAB ...	2,461	6,708	2,265
Графит II (ромбоэдрический)	R3m	sp ²	3	6	ABCAB C...	2,461	10,05	2,260
Алмаз	Fd3m	sp ³	4	8	aa'bb'cc' aa'...	3,567	-	3,515
Лондсдейлит	P6 ₃ /mm c	sp ³	4	4	aa'bb'aa' ...	2,516	4,18	3,510

^{*)}Z – координационное число, n – число атомов в элементарной ячейке, чередование слоев соответствует последовательности их укладки в направлении гексагональной оси «с», a, c – параметры кристаллических решеток, ρ – рентгеновская плотность.

особенностями и средой, в которой он формируется. В большинстве случаев они представляют собой сравнительно мелкие зерна массой 0,1 – 0,7 карат (1 карат = 0,2 грамма). Вместе с тем встречаются алмазы массой до сотен и тысяч карат. Обычно габитус природных кристаллов октаэдрический, реже ромбододекаэдрический и кубический (рис. 43). Известны также и поликристаллические образования алмаза: *баллас* – шаровидной формы сферолиты радиальнолучистого строения, *борт* – сростки мелких кристаллитов приблизительно одинакового размера, имеющие овальную или шаровидную форму, *карбонадо* – скрыто- и микрокристаллические агрегаты неправильной формы.



Рис. 43. Алмаз в материнской породе.

Определение структуры кристалла алмаза явилось одним из наиболее ранних достижений рентгеноструктурного анализа. Алмаз обладает кубической

гранецентрированной решеткой. Среднее значение постоянной решетки $a=3,56688 \pm 0,00009 \text{ \AA}$ (при температуре 25°C и давлении 1 атмосфера) и возрастает при нагревании.

Элементарная ячейка алмаза образована атомами, расположенными по вершинам куба (рис. 44). Каждый атом находится в центре тетраэдра, вершинами которого служит четыре ближайших атома, связанные друг с другом сильными ковалентными σ -связями. Расстояния между ними соответствует одинарной связи C-C и равно $1,54 \text{ \AA}$.

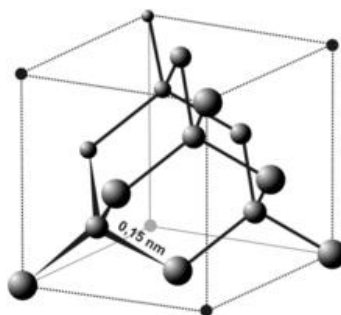


Рис. 44. Элементарная ячейка алмаза.

Первая публикация по лонсдейлиту относится к 1966, хотя есть сведения, что он был получен несколько раньше. Одновременно этот полиморф был обнаружен в природе в метеоритном кратере. Его структура приведена на рис. 45.

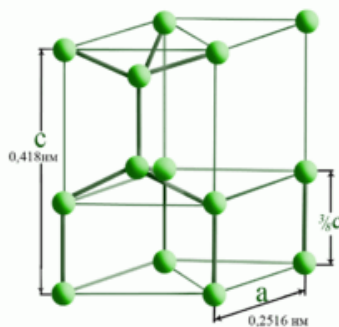


Рис. 45. Элементарная ячейка лонсдейлита.

3.2. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗА

Если бы среди всех элементов и даже любых химических соединений регистрировались рекорды физических свойств, то, безусловно, пальму первенства получил бы алмаз. Поэтому, говоря о его свойствах, нам приходится все время употреблять прилагательное «самый». Это самый твердый материал, возглавляющий шкалу твердости Мооса (где его твердости соответствует число 10, причем различие в

твердости между алмазом и корундом, который имеет твердость 9, огромно: оно гораздо больше, чем между корундом и наиболее мягким из минералов тальком). У алмаза самый низкий коэффициент термического расширения, он обладает самой низкой сжимаемостью из всех веществ, у него самая высокая из всех твердых веществ поверхностная энергия и, соответственно, коэффициент поверхностного натяжения. Алмаз до недавнего времени имел рекордную теплопроводность с коэффициентом $\lambda=2000$ Вт/(м·К). Сейчас этот рекорд существенно превысил графен с $\lambda\approx 5000$ Вт/(м·К). В то же время у одного из лучших теплопроводящих материалов меди λ всего 400 Вт/(м·К). У алмаза самые высокие коэффициенты упругости и анизотропии. Он обладает рекордной износостойкостью. Коэффициент трения «алмаз по алмазу» самый низкий из всех известных. У алмаза самая высокая скорость прохождения ультразвуковых волн. Алмаз обладает уникальной прозрачностью во всем диапазоне волн от рентгеновского излучения до дальних инфракрасных волн.

Такие выдающиеся свойства алмаза, как высокая теплопроводность, большая ширина запрещенной зоны (порядка 5,5 эВ), способность выдерживать до пробоя электрические поля более 10^7 В/см, высокие скорости движения носителей заряда (около $1,8 \cdot 10^3$ см²/В·с, в графене $1,5 \cdot 10^4$ см²/В·с) позволяют использовать его в микроэлектронике. Уже сейчас тончайшие диэлектрические алмазные подложки используются в качестве теплостокков для чипов. Алмазные пленки являются материалом для создания ультрафиолетовых светоизлучающих диодов на длине волны 235 нм. На основе алмазов получены диоды Шоттки (переход металл – полупроводник). Выращиваются высококачественные кристаллические полупроводниковые гомоэпитаксиальные пленки с алмазной структурой с регулируемым содержанием легирующих элементов В, Ti, Ga, P, W, Au и других.

Алмаз обладает уникальными оптическими свойствами: большим показателем преломления (2,402 для красного и 2,465 для фиолетового цветов), величиной дисперсии 0,063, что в 5 раз выше, чем у горного хрусталя. Именно эти показатели определяют характерный только для алмаза блеск и неповторимую «игру» бриллианта.

Алмаз — диэлектрик. Удельное сопротивление у всех реальных азотсодержащих кристаллов алмаза типа I равно 10^{12} - 10^{14} Ом·м. Среди безазотных алмазов типа II иногда встречаются кристаллы, у которых сопротивление ниже 10^6 Ом·м, но известны и образцы с сопротивлением 10 - 10^2 Ом·м.

При прохождении заряженной частицы через кристалл алмаза происходит световая вспышка и возникает импульс тока. Эти свойства позволяют использовать алмазы в

качестве детекторов ядерного излучения и счётчиков быстрых частиц.

Теоретическая плотность алмазов $\rho = 3,5154 \text{ г/см}^3$, плотность реальных кристаллов зависит от совершенства строения, содержания механических примесей и от наличия пустот. Так, кристаллы синтетических алмазов за счет металлических включений катализатора имеют плотности $3,52 - 3,56 \text{ г/см}^3$.

Обычно природные алмазы бесцветны, но встречаются также алмазы белые, голубые, зеленые, желтоватые, коричневые, розовые, синие и даже черные. На их окраску влияют химические примеси, а также точечные дефекты и дислокации. Создавая дефекты путем облучения, алмазу можно придать искусственную окраску: бомбардировка нейтронами окрашивает их в зеленый цвет, а электронами - в синий, облучение гамма-лучами придает алмазу голубовато-зеленую окраску.

В 1934 году Робертсоном, Фоксом и Мартином была предложена физическая классификация алмазов на типы Ia, Ib, IIa, IIb и III, основанная на особенностях поглощения в ИК, видимой и УФ областях спектра. Было введено понятие основных и дополнительных дефектов в алмазах, наличие или отсутствие которых сильно влияет на реальные свойства кристаллов. Алмазы типов Ia и Ib содержат в качестве основной примеси азот в количестве до 0,2% (до $4 \cdot 10^{20} \text{ ат/см}^3$). Содержание азота в алмазах IIa, IIb и III типов не превышает $10^{-3} \%$ (до 10^{17} ат/см^3).

3.3. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛМАЗА

Алмаз имеет чрезвычайно высокую химическую стойкость, и поэтому его химия крайне бедна. Алмаз не взаимодействует ни с одной из известных минеральных кислот. Вместе с тем он «растворяется» с разрушением в расплавах селитры и соды (при 800 К). Расплавленные карбонаты щелочных металлов при 1300-1500К превращают алмаз в оксид углерода. При повышенных температурах черные металлы реагируют с алмазом, образуя карбиды. Именно поэтому алмазные резцы нельзя применять для обработки стали и чугуна. При нагревании на воздухе алмаз сгорает при 1000-1300К, а при нагревании без доступа кислорода выше 1300К алмаз переходит в графит. Недавно открыт простой и легкий термохимический способ размерной обработки алмазов. Оказалось, что в вакууме при высоких температурах в месте контакта алмаза с железом алмаз «тает» и на его поверхности появляется контур железной детали.

3.4. ПРИРОДНЫЕ АЛМАЗЫ

До XVIII века алмазы поставлялись исключительно из Индии. В 1725 году они были обнаружены в Бразилии, ставшей их основным поставщиком на 150 лет. Запас камней был невелик, и ими никто кроме ювелиров, использовавших их в виде бриллиантов, не интересовался. Это состояние длилось до тех пор, пока в 1867 году в Африке, в русле реки Оранжевая не были обнаружены огромные залежи алмазов. Вскоре месторождение алмазов было открыто в районе реки Вааль и там же был добыт знаменитый прозрачный алмаз весом в 83,5 карата, названный "Южноафриканской звездой", который был выставлен на всеобщее обозрение в Кейптауне. Вот что об этом событии писала пресса тех лет:

....Это была знаменитая «звезда Южной Африки». Алмаз вѣсилъ 83 1/2 карата въ неотдѣланномъ видѣ и по чистотѣ воды и блеску не уступалъ индѣйскимъ камнямъ. Когда онъ былъ отдѣланъ (огранка «в грушу» весом 47,69 карат, рис. 46), его приобрѣлъ графъ Дедлей и онъ сталъ извѣстенъ подъ именемъ «бриллианта Дедлея». Вслѣдъ затѣмъ, туземцы, роясь въ землѣ, нашли еще много камней. Народъ всполошился; общее возбужденіе росло и усиливалось съ каждымъ днемъ.

Въ 1869 году уже цѣлыя партіи промышленниковъ въ фургонахъ, запряженныхъ волами, тащились по унылымъ степямъ къ рѣкѣ Ваалю (Vaal River).



Рис. 46. Подвеска с бриллиантом «Звезда Южной Африки»

В 1880 г., через 13 лет после того, как в Южной Африке обнаружили первый алмаз, было организовано акционерное общество с ограниченной ответственностью "Объединенные копи де Бирса". Общество возглавил его основатель Сесил Родс. Оно было названо по имени Николаса де Бирса - исконного владельца сельскохозяйственной фермы, которая превратилась в процветающую копь. Это была первая в мире крупномасштабная монополия, организованная по образцу французской компании, создавшей монополию по добыче меди и ее запасам. С. Родс превратил "Де Бирс" в компанию, соперничать с которой никому в мире оказалось не под силу, поскольку она не только держала под контролем более 95 % мирового алмазного запаса, но и регулировала их добычу. Во всем мире только на один товар практически до конца XX век существовала легальная торговая монополия. Этим товаром являются алмазы. Постоянно возрастающая цена на них поддерживалась монополией компании "Де Бирс", держащей 95 % мирового рынка на протяжении всего двадцатого столетия, и только в его конце эта монополия стала разрушаться и сейчас составляет менее 40 %.

К 1937 году компания накопила около 40 миллионов карат алмазов, что по имевшимся в то время потребностям составляло 20-летний запас. Вследствие этого «Де Бирс» была близка к банкротству. От разорения их спасло изобретение в Германии алмазного шлифовального круга, сделавшего революцию в металлообрабатывающей промышленности. Алмазные инструменты применялись в основном в производстве оружия и военной техники. Интересно, что с началом второй мировой войны союзники наложили эмбарго на приобретение Германией технических алмазов, однако путем покупки через третьи страны немцы этот запрет обошли (как теперь стало известно, не без помощи «Де Бирс»).

За всю историю существования в условиях технической революции только один раз "Де Бирс" подверглась серьезной опасности, когда в пятидесятые годы была разработана технология синтетического алмаза. Однако, получив патент на его производство вместе с американской корпорацией "Дженерал Электрик", компания не потеряла контроль над алмазным рынком.

Механизм образования алмазов в природе дискутируется до настоящего времени. На этот счет существует много точек зрения, которые здесь подробно не обсуждаются. В наиболее общепринятой теории считается, что зарождались и росли алмазы миллиарды лет назад на глубинах в 150—200 км под воздействием высоких температур и давлений. Условия для их роста, как правило, сохранялись в течение нескольких миллионов лет, а

затем нарастающее давление выдавливало их ближе к земной поверхности. После чего они либо оставались на месте в «коренных» месторождениях, либо под действием ветра и воды извлекались из породы и накапливались во вторичных (россыпных) месторождениях. До середины XX века основная добыча алмазов приходилась на россыпные месторождения. После 1990 года более 75% мировой добычи алмазов стало приходиться на долю коренных месторождений, так называемых кимберлитовых трубок.

Самая крупная кимберлитовая трубка «Мвадуи» в Танзании имеет поперечник 1,5 км. Глубина разработки трубок доходит до 1 км. Однако далеко не все кимберлитовые трубки являются алмазодонными. Рентабельны только те, в которых содержание алмазов составляет $0,5 \div 5$ карат ($0,1 \div 1,0$ грамма) на одну тонну породы. Подавляющая часть алмазов обычно имеет размер от долей миллиметра до 4—5 мм с массой меньше карата.

Самый большой ювелирный алмаз в мире — «Куллинан», массой 3 106 карат (621,2 грамма), размером $5,5 \times 10 \times 6,5$ см, был найден в 1905 году в Трансваале (ЮАР). Впоследствии из него было изготовлено 9 крупных бриллиантов (самый большой «Звезда Африки» — 530,2 карата) и 96 мелких. В процессе огранки было «потеряно» 66% исходной массы кристалла.

К середине двадцатого века главным центром добычи алмазов оставались южноафриканские страны и второстепенным — Бразилия. В СССР первое коренное месторождение алмазов, получившее название «Зарница», было открыто ленинградским геологом Ларисой Попугаевой в августе 1954 года в Якутии. Последующие экспедиции Ю.И. Хабардина и В.Н.Щукина обнаружили кимберлитовые трубки «Мир», «Удачная» и другие. В одной из них в 1966 году добыт исключительной чистоты и совершенства красивейший камень правильной октаэдрической формы, массой 44,62 карат, получивший название «Горняк» (рис. 47). Самый большой найденный в нашей стране алмаз — «Имени



Рис. 47 . Природный алмаз «Горняк».

XXVI съезда КПСС» - весил 342,57 карат. В настоящее время на севере Европейской части России (в частности, под Архангельском) обнаружены очень перспективные месторождения высококачественных алмазов, уже начавшаяся разработка которых вывела нашу страну на первое место в мире по добыче алмазов.

В настоящее время добыча минерала ведется в 26 странах мира, крупнейшими из которых являются Россия, Ботсвана и ЮАР. Ежегодно в мире добывается в среднем 100 ÷ 110 млн. каратов (порядка 20 тонн) алмазов, а с начала XX века и до настоящего времени добыто около 600 тонн алмазов. Всего в мире в настоящее время имеется порядка 1 миллиарда карат (200 тонн) ограненных ювелирных бриллиантов общей стоимостью около 1 триллиона долларов. В 2009 году фирма «Де Бирс» добыла 24,6 миллиона карат, а российская компания Алроса 34,8 миллиона карат, в 2010 году эти цифры составили 30 и 32 миллиона, соответственно. Основная масса добываемых камней — так называемые технические алмазы, используемые в обрабатывающей и горнодобывающей промышленности.

Бриллианты (ограненные алмазы) (рис. 48) оцениваются по цвету (color), качеству (clarity), огранке и пропорции (cut) и по весу в каратах (carat weight). Максимальная стоимость бесцветного бриллианта весом 1 карат сегодня составляет \$18 000. А самым дорогостоящим за всю историю бриллиантом является камень красного цвета весом 0,95 карата, проданный в 1987 году на аукционе Christie's за 880 000 долларов США.

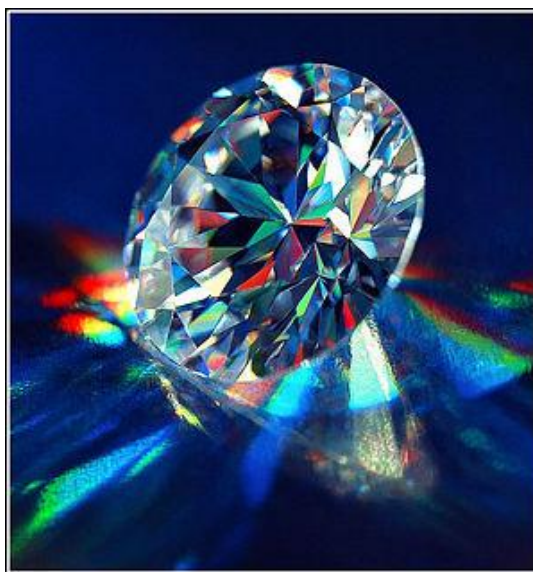


Рис. 48. Бриллиант

3.5. СИНТЕТИЧЕСКИЕ АЛМАЗЫ

Синтез алмаза – яркий пример комплексного подхода к решению научной проблемы, участие в которой принимали ученые самых разных специальностей. Решительный шаг в этом направлении был сделан в 50 г.г. XX века физиками, химиками, технологами, материаловедами и машиностроителями, создавшими аппаратуру и методики для проведения синтеза алмаза и успешно выполнившими его.

3.5.1. ИСТОРИЧЕСКАЯ СПРАВКА

В 1908 году Ле Шателье писал, что «синтез алмаза для современного химика столь же заманчивая задача, как получение философского камня для алхимика». Первые документально зафиксированные опыты над алмазами относятся к 1694 году. Именно тогда флорентийские ученые Аверани и Тарджиони продемонстрировали с помощью зажигательного стекла, что алмаз горит, если его нагреть до достаточно высокой температуры. На протяжении последующих веков велись непрерывные эксперименты по исследованию самого прочного в мире минерала (И. Ньютон, А. Лавуазье, С. Теннант, Х. Дэви, М. Фарадей, Г. Розе), после которых стало ясно, что «величайшая драгоценность» по химическому составу полностью аналогична графиту, углю и саже. Экспериментаторы, разумеется, пытались получить эту «драгоценность» из указанных веществ. Наиболее известны работы шотландца Хэннея, проведенные в 1880 г. (нагревание в запаянных железных трубках смеси парафина с металлическим литием), и несколько лет спустя француза Муассана (быстрое охлаждения раствора углерода в расплавленном металле). В 1893 году русский ученый К.Д. Хрущев сообщил о синтезе алмазов при охлаждении расплава графита в серебре. Были попытки получения алмазов выстрелом пули в графитовый блок.

Однако по причине почти полного отсутствия информации о физико-химических свойствах алмаза и графита и несовершенства техники того времени, а также методов диагностики полученных продуктов, цель так и не была достигнута. Впервые критические параметры химической реакции, связанной с превращением «графит – алмаз», были рассчитаны немецким ученым Г. Ульрихом в 1930 году. В 1939 году советский ученый О. Лейпунский, опираясь на результаты Ульриха, выполнил расчет линии равновесия графит-алмаз и показал, что для осуществления фазового превращения требуется давление 6 – 7 ГПа и температура около 1600°C, причём в присутствии металла -

растворителя (никель, железо и другие). Спустя 15 лет его теоретические предсказания были подтверждены экспериментально.

Развитие научных и технологических исследований по созданию аппаратов высокого давления, необходимых для синтеза алмазов, связано с именем пионера исследований в области высоких давлений, лауреата нобелевской премии профессора Гарвардского университета США П.У. Бриджмена. Он рассматривал проблему синтеза алмаза как вызов своей изобретательности и техническому мастерству и писал: «попытки добиться успеха в этой захватывающей проблеме привлекли весь спектр человечества: люди, от блестящих ученых до откровенных шарлатанов и жуликов, дарили ей свой ум и страсти».

В своих экспериментах при комнатной температуре он достигал давлений 45 ГПа. В 1941 г. его аппарат в процессе сжигания термита в течение нескольких секунд создавал давление 3 ГПа и температуру 3000 °С. Тем не менее, Бриджмен так и не смог осуществить синтез алмаза.

Ввиду большой важности все работы по синтезу алмазов были засекречены, и научные результаты этих работ стали доступны только спустя десятилетия.

Впервые в мировой истории успешный синтез алмазов был осуществлен 15 февраля 1953 г в Швеции инженером Э. Лундбладом и его помощниками Эриксоном и Валиным в кубическом аппарате высокого давления. Для упрочнения блока высокого давления на него перед каждым опытом навивали по 300 км рояльных струн. В танталовый контейнер помещался графит, карбид железа и термит. При давлении 8 – 9 ГПа и температурах до 2760 °С в течение 2 минут получалось от 20 до 50 кристаллов алмаза размером 0,1 ÷ 0,5 мм. Однако, поскольку целью работы было получение ювелирных алмазов, фирма не придавала большого значения очень мелким техническим алмазам. Вследствие этого патент не был получен, подробности не были опубликованы и промышленное производство не налажено.

В 1954 г группой ученых из США, работавших в компании General Electric – Холлом, Стронгом, Банди и Венторфом, был осуществлен синтез алмазов из смеси графита с FeS в танталовом контейнере путем нагрева электрическим током до температуры 1600 °С при давлении 7 ГПа, а промышленное производство начато в 1957 г в Детройте. Аппарат для синтеза был изобретен химиком Холлом и назван «белт» (пояс), потому, что центральная часть, где происходил синтез, поддерживалась кольцом из карбида вольфрама с бандажом из высокопрочной стали (рис. 9 г и 13 б).

В СССР группой ученых Института физики высоких давлений АН СССР под руководством Л.Ф.Верещагина синтез алмаза в оригинальном аппарате высокого давления типа наковальня с лункой (рис. 12) был осуществлен в 1960 г, а уже в начале 1961 г. в Киеве в Институте Сверхтвердых Материалов АН УССР было организовано промышленное производство алмазов (имеются ввиду порошки технического назначения различной дисперсности, о синтезе крупных монокристаллов см. ниже) и инструментов на их основе, которое далее было масштабировано в Полтаве, Ереване и других городах Советского Союза.

К концу 80 г.г. XX века в СССР выпускалось до 250 миллионов каратов синтетических алмазов в год. В настоящее время практически монополистом по производству синтетических алмазов стал Китай, который ежегодно производит около 2 миллиардов карат этого вещества, причем очень высокого качества.

3.5.2. ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА УГЛЕРОДА

Успешный синтез искусственных алмазов позволил Банди существенно уточнить диаграмму состояния углерода, рассчитанную Лейпунским. В настоящее время она представляется таким образом, как показано на рис. 49.

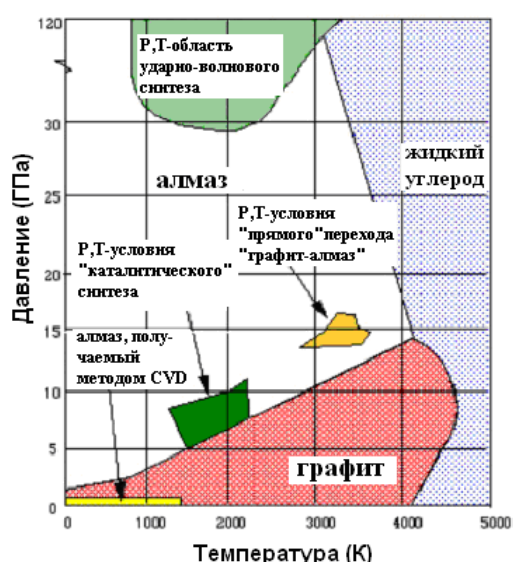


Рис. 49. Фазовая диаграмма углерода.

При ее рассмотрении следует учитывать, что термодинамические расчеты линии равновесия перехода «графит – алмаз» выполнены на основе термодинамических данных

для идеальных структур обеих фаз, не учитывающих различные дефекты в реальных структурах этих веществ. Помимо этого существуют серьезные затруднения в обосновании идентичности экспериментальных данных, получаемых косвенным путем по различным калибровкам, с реальными условиями синтеза в использованном аппарате высокого давления. Однако, несмотря на эти сложности наблюдается удивительно хорошее согласие между рассчитанной и экспериментальной кривыми превращения ««графит_{ТВ} – алмаз_{ТВ}». Все остальные кривые, описывающие равновесия «графит_{ТВ}-жидкий углерод», т.е. кривую «плавления» графита, и «алмаз_{ТВ}-жидкий углерод», а также местоположение тройной точки фазового равновесия «графит-алмаз-жидкая фаза» скорее носят умозрительный характер, поскольку имеющиеся экспериментальные данные по этим вопросам весьма противоречивы. Сейчас положение тройной точки оценивается в 3700 ± 300 К при давлении 12 ± 2 ГПа. Однако до настоящего времени сам факт плавления графита является предметом острых дискуссий. Необходимо также иметь в виду, что на рис. 49 изображена равновесная фазовая диаграмма углерода и на ней не приведены области существования метастабильных фаз, например, гексагонального алмаза (лонсдейлита) или фуллеренов.

Алмаз является типичным представителем класса тетраэдрических ковалентных кристаллов, структура которых представляет собой ажурную вязь ковалентно связанных тетраэдров (рис. 50 а). С точки зрения плотности заполнения пространства такая структура является «рыхлой». Это обстоятельство определяет нестабильность алмазоподобных структур (α -фаза) при высоких давлениях. В частности, кремний и

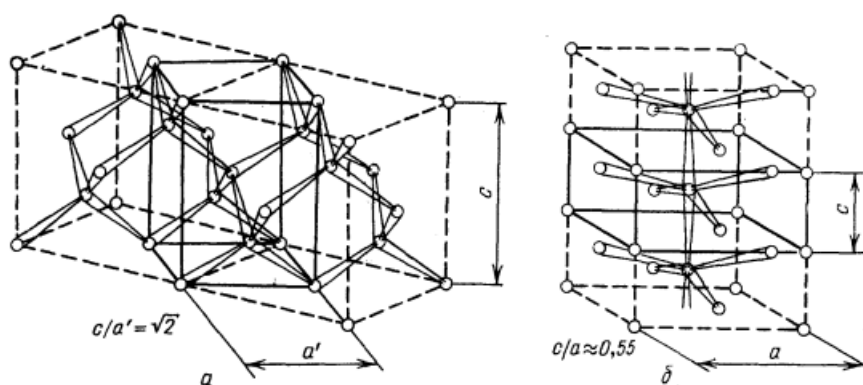


Рис. 50. Связь между элементарными ячейками алмаза (а) и белого олова (б). Тетрагональная ячейка - прообраз структуры белого олова - выделена на рис (а) сплошными одинарными линиями.

германий переходят из α -фазы в β -фазу при давлениях порядка 10 ГПа, а олово при атмосферном давлении и температуре 286К (рис. 51) . При фазовом переходе возникает более плотная (повышение плотности на 20%) металлическая фаза с шестерной координацией атомов (рис. 50 б). Исходя из принципа подобия, такой же переход в металлическую фазу должен наблюдаться и в алмазе, однако в эксперименте его не обнаружено. Интересно отметить, что кривые плавления α -фаз в Si, Ge и Sn имеют отрицательный наклон и, следовательно, жидкость у них является более плотной фазой по сравнению с α -фазой. Такой же особенностью плавления обладают фазы висмута и галлия. Поскольку в литературе отсутствуют экспериментальные данные по

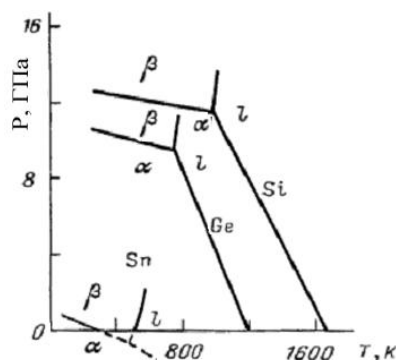


Рис. 51. Фазовые P-T диаграммы олова, кремния и германия. Обозначены области стабильности α - алмазоподобной фазы, β -фазы белого олова и расплава λ .

алмазной фазе, то отрицательный наклон и положение линии равновесия «алмаз – жидкость» являются лишь теоретическим предположением.

Для объяснения такой аномальной устойчивости тетраэдрической конфигурации атомов углерода был привлечен ряд физических моделей, в которых основную роль играют особенности его электронной структуры, в частности, отсутствие d- электронов и низколежащих вакантных d-орбиталей.

Физическая причина рекордной стабильности алмаза при воздействии давления по сути одна – это максимальная концентрация электронов на единицу объема (вследствие особенностей ковалентно-связанной сетки атомов углерода в sp^3 -состоянии). Образно говоря, чем выше электронная плотность, тем труднее «вгонять» электронные облака друг в друга, работая против сил электростатического отталкивания.

При возрастании давления в графите при комнатной температуре обнаружено еще одно интересное явление. В районе 25 ГПа получена фаза «прозрачного и сверхтвердого» графита, сохраняющаяся после закалки до температур ниже 30К. В цикле снижения давления при комнатной температуре эта фаза существует при давлениях выше 20 ГПа, а при более низких давлениях она снова превращается в графит. Этот цикл можно повторять на одном образце много раз. Показано, что половина π -связей графита в прозрачной фазе превращается в σ -связи. Однако до сих пор неясен механизм такого обратимого $sp^2 - sp^3$ превращения. Такое поведение графита, вероятнее всего, связано с существованием еще одной формы алмаза, названной М-алмаз, кристаллизующейся в моноклинной решетке с параметрами $a=9.089$, $b=2.496$, $c=4.104 \text{ \AA}$ и $\beta=97^\circ$ (рис. 52), и которая начинает образовываться при сжатии графита выше 14 ГПа и комнатной температуре.

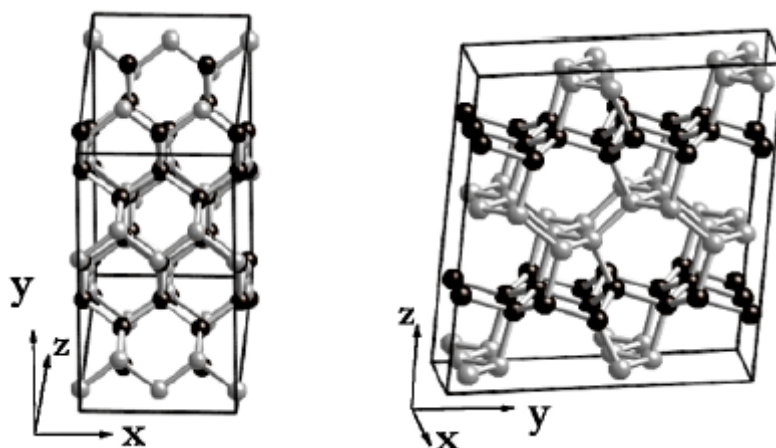


Рис. 52 . Кристаллическая структура М-углерода с разных ракурсов. *Черные и серые* шарики показывают искривленные слои кристаллической решетки М-углерода.

Согласно расчетам, показатель твердости М-алмаза (83.1 ГПа) находится между величинами показателей твердости кубического нитрида бора (47 ГПа) и «обычного» алмаза кубической структуры (~100 ГПа). Безусловно, этот материал был бы достаточно привлекателен в практических приложениях, поскольку его получение протекает без использования нагрева, что значительно упрощает процедуру его синтеза, но, к сожалению, он является фазой высокого давления и при снятии нагрузки превращается в графит.

3.5.3. ТЕОРИИ ОБРАЗОВАНИЯ АЛМАЗОВ

Все существующие алмазы и алмазные материалы по их происхождению можно разделить на четыре большие группы:

- природные алмазы, добываемые из коренных и россыпных месторождений;
- синтетические алмазы, получаемые при сверхвысоких давлениях и высоких температурах;
- детонационные (взрывные) порошки алмаза, синтезируемые при импульсных сверхвысоких давлениях и высоких температурах;
- алмазные кристаллы и пленки, получаемые методами «химического синтеза» в неравновесных условиях (при давлениях вблизи и ниже атмосферного и температурах от 300 до 1600 °С).

Мы не будем более подробно, чем сказано выше, рассматривать представления об образовании алмазов в природе, поскольку большая часть опубликованных по этому поводу в научной литературе соображений очень трудно (например, кристаллизация из силикатно-карбонатных расплавов), а зачастую просто невозможно проверить в лаборатории. Однако имеется целый ряд экспериментальных работ по синтезу алмазов в средах, имитирующих состав горных пород. Например, в системе $C_{гр.} - K_2CO_3 - KCl$ и ряде других многокомпонентных карбонат-силикатных расплавах образование алмаза идет при температурах 1050 – 1420 °С и давлениях 7,0 – 7,7 ГПа. Синтез алмаза может быть осуществлен при близких условиях и в других средах, например во флюидах. Так, например, японские исследователи установили, что в системе графит – вода при давлении 7,7 ГПа и температуре 1500 °С в платиновой капсуле почти весь графит превращается в алмаз в течение 24 часов. Возможно, что это превращение инициируется небольшой примесью CO_2 , образующейся при этих условиях в водном флюиде.

Можно также упомянуть о синтезе алмазов в системе графит-сера-вода, но все типы подобных превращений характеризуются наличием больших индукционных периодов и чрезвычайной сложностью в интерпретации экспериментальных результатов. Вследствие этого мы в данном пособии остановимся только на рассмотрении существующих представлений о механизмах образования алмазов в искусственной среде, не затрагивая природные процессы, которые могут длиться десятки и сотни миллионов лет.

3.5.4. ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ВЕРОЯТНЫХ МЕХАНИЗМАХ ОБРАЗОВАНИЯ АЛМАЗНЫХ ФАЗ В УСЛОВИЯХ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО РАВНОВЕСИЯ

Для реализации превращения углеродного материала в алмаз необходимо преодолеть энергетический барьер, связанный с образованием минимального количества новой фазы (критического зародыша), которая способна к дальнейшему росту в заданных условиях. Вообще образование зародышей новой фазы может быть диффузионным или бездиффузионным (мартенситным) процессом. При мартенситном превращении происходит перестройка решетки, при которой атомы не обмениваются своими местами, а лишь смещаются (кооперативным образом) относительно друг друга на расстояния, не превышающие межатомные.

Применение высоких давлений должно способствовать мартенситному превращению при наличии принципиальной возможности перестройки одной решетки в другую (из менее плотной в более плотную фазу), при достаточно большом термодинамическом стимуле (то есть когда давление сильно превышает равновесное) и в случае, когда превращение идет при температурах, недостаточных для активации диффузионных процессов.

Экспериментальные данные показывают, что при ВД стабильной фазой является только алмаз, а лонсдейлит метастабильной фазой и последний может образовываться только через мартенситное преобразование, а первый как через мартенситное, так и диффузионное превращение.

Теоретические и экспериментальные исследования в области синтеза алмазов в основном направлены на изучение зародышеобразования, роста кристаллов и захвата примесей растущим кристаллом. Поскольку начальные стадии процесса зародышеобразования не трактуются в рамках классической теории твердофазовых превращений, появился целый ряд новых теорий (карбидная, кластерная и другие), более адекватные экспериментальным данным. Однако ни одна из них, несмотря на обилие дифференциальных уравнений различной длины и сложности, не в состоянии объяснить все имеющиеся данные, поскольку, как показывают расчеты, в зависимости от природы лимитирующих стадий (скорости встраивания атомов углерода в кристаллическую решетку алмаза, скорости растворения углерода, диффузии атомов и кластеров углерода через слои расплавленного металла) могут реализоваться различные механизмы роста алмазов.

В настоящее время практически все существующие способы получения алмаза осуществляются при его кристаллизации из растворов углерода в расплавах металлов или путем прямого превращения из графита.

Попытки наблюдения прямого перехода долгое время оставались безуспешными, пока уровень развития физики высоких давлений не позволил создать аппараты на давления >12 ГПа, выдерживающие высокие температуры (прямое превращение графита в алмаз было осуществлено при 13 ГПа и температурах ~ 3000 К), и не разработать динамические методы синтеза алмаза.

Проведенные термодинамические расчеты показали, что возможно получение алмаза из графита и при более низких значениях давлений и температур, например, при кристаллизации в присутствии расплавленных металлов, хорошо растворяющих углерод. Однако при этом необходимо иметь в виду, что в первом случае мы имеем дело с двухфазным равновесием, а во втором, по меньшей мере, с трехфазным. Известно, что увеличение числа сосуществующих фаз в значительной степени усложняет диаграмму состояния, в частности, могут изменяться ширина метастабильных областей, поверхностная энергия межфазных границ и тому подобное.

Вообще не только среда, состав и свойства исходного материала, но и P-T условия синтеза оказывают сильнейшее влияние на морфологию синтезируемых кристаллов алмазов. На рис. 53 показаны экспериментальные данные по влиянию P, T- параметров на морфологию алмазов, синтезированных из предварительно спрессованной при давлении 0,2 ГПа гомогенной смеси порошка сплава $Fe_{0,7}Ni_{0,3}$ и чешуйчатого графита (размеры всех частиц менее 75 мкм). Линия 1 на рисунке характеризует кривую плавления эвтектики графит-«растворитель» (или по другой терминологии - «катализатор»), линия 2 – кривую равновесия графит – алмаз. Видно, что практически при одном и том же давлении, меняя лишь температуру синтеза (в пределах 100 °C), можно синтезировать четыре морфологических типа кристаллов.

В случае динамических методов прямое превращение протекает с большими скоростями и при значительном отклонении от равновесия, когда малоподвижные возникающие вследствие релаксации, неустойчивы и разрушаются в процессе движения границ. Иначе обстоит дело при статических методах, когда превращение идет с малой скоростью и, следовательно, больше подвержено действию релаксационных процессов и отсюда зависимости от температуры.

В настоящее время имеется ряд гипотез, описывающих процесс прямого перехода «графит—алмаз». Тем не менее, ни одна из них не отвечает в полной мере накопившимся

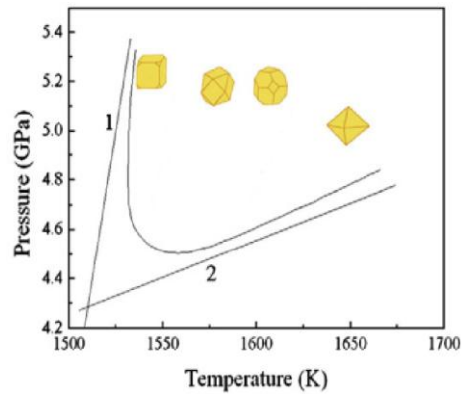


Рис.53. Зависимость морфологии образующихся кристаллов алмазов от параметров синтеза. Размеры полученных кристаллов от 200 до 300 мкм.

экспериментальным данным, касающихся структурных особенностей образующихся при этом фаз и кинетики процесса. В случае превращения графита в алмаз, т. е. в однокомпонентной системе, образование более плотной модификации углерода сводится к изменению взаимного расположения узлов решетки и может быть описано как некоторая деформация, которая является единственным параметром превращения. К таким деформационным фазовым переходам относятся кооперативные (мартенситные) превращения, которые, возможно, и реализуются при динамических методах синтеза алмаза. Действительно, в этом случае создаются условия, характерные для больших отклонений рассматриваемой системы от равновесия, когда термодинамически выгодной становится двухфазная система. Однако при статическом нагружении прямой переход, вероятно, осуществляется через образование цепочки метастабильных фаз. При этом речь идет о том, что на линии равновесия, описывающей фазовый переход I рода (к ним относился бы и данный случай), могут существовать особые точки, принадлежащие к фазовым переходам II рода. В частности, это могут быть переходы за счет удвоения одного (a) или обоих (a , c) параметров решетки графита с образованием соединений типа карбинов, т. е. соединений с молярным объемом, приближающимся к молярному объему алмаза. Можно предполагать, что во всех случаях, когда при фазовых переходах I рода имеет место большой скачок объема, необходима такая цепочка переходов и состояний, которая позволила бы избежать значительных упругих напряжений. При этом толщина переходного слоя будет тем больше, чем значительнее градиентное взаимодействие в области межфазной границы объемов исходной и вновь образующейся фазы.

Таким образом, при прямом переходе графита в алмаз протекают как бы два процесса, обеспечивающие минимизацию свободной энергии на каждом этапе перехода в

зависимости от размеров зародыша новой фазы, и которые обеспечивают возможность образования промежуточных фаз, нарушения когерентности межфазных границ, релаксации упругих напряжений, а также перестройки порядка расположения структурных элементов вплоть до образования макроансамблей кристаллов.

В случае использования расплавов металлов термодинамической предпосылкой перекристаллизации графита в алмаз является превышение химического потенциала углерода в системе «расплав металла — графит» над химическим потенциалом алмаза в этой системе. Это обеспечивает графиту большую, чем алмазу, растворимость, т.е. создается пересыщение раствора в фазе алмаза. Однако проведенные исследования процессов алмазообразования в расплаве Ni—Mn с добавками таких металлов, как Cu, Sb, Sn, Ge, показали, что экспоненциальный рост критического давления, т. е. давления, при котором наблюдается зародышеобразование, начиная с некоторых концентраций этих добавок, невозможно объяснить только изменением растворимостей обеих фаз или возрастанием поверхностной межфазной энергии. Аналогично обстоит дело при понижении P-T параметров расплавов ниже определенной границы. По-видимому, в этом процессе существенную роль начинают играть такие факторы, как строение и структура расплава и его химические свойства.

Отсюда две часто противопоставляемые точки зрения на механизм образования алмаза в присутствии металлических добавок и роль последних в этом процессе: чисто физическая (растворимость) и химическая (катализ или образование стабильного или нестабильного химического соединения).

Каждая точка зрения имеет своих приверженцев и свою систему доказательств. Так, хорошо известно, что не все вещества, растворяющие углерод, являются активаторами процесса превращения графита в алмаз. Например, AgCl, CaCO₃, CaO, в которых растворимость углерода достаточно велика, не способствуют образованию алмазов, и в присутствии этих веществ вместо алмаза кристаллизуется графит. С другой стороны, предполагается, что каталитическая роль металлов может сводиться к образованию металлографитовых комплексов (но природа этих веществ остается неясной), которые облегчают перестройку одной структуры в другую, или к образованию карбидов, разложение которых по перитектической реакции может приводить к кристаллизации алмаза и карбида с меньшим содержанием углерода. Последняя точка зрения кажется достаточно привлекательной, однако, при изучении процесса синтеза алмаза в системе Mg-C_{гр.} было показано, что при охлаждении образующегося при этом

карбида магния (MgC_2) в зависимости от исходных P, T - условий углерод из расплава может выделяться как в виде алмаза, так и в виде чешуек графита.

Таким образом, несмотря на очень интенсивные и многолетние исследования, ни одна из предложенных схем механизма образования алмаза не может на сегодняшний день объяснить все явления, наблюдаемые в эксперименте. Безусловно, основной причиной такого положения является отсутствие достоверных данных о реальном состоянии системы, полученных *in situ* в экстремальных условиях термобарического алмазного синтеза. Но существуют и другие причины, затрудняющие создание обобщенного механизма синтеза алмазов. Среди них - открытие в последние годы целого ряда оригинальных методов синтеза алмазов, либо не связанных с применением техники высоких давлений, либо методов, в которых используются нетрадиционные для синтеза алмаза исходные вещества.

Так, следует обратить внимание на появившиеся в последние годы работы, описывающие новые, но пока лабораторные методы получения алмаза. Их публикация в очень престижных журналах должна развязать творческую инициативу по поиску более простых способов синтеза алмаза, чем используемые ныне. Помимо этого, если заявленные факты действительно являются фактами, то они подают надежду на революционную смену технологий, связанных с производством искусственных алмазов.

Два из предложенных методов чисто физические. Первый связан с бомбардировкой графитовой мишени ионами свинца с энергиями 850 МэВ и 6 ГэВ при 90К и фуллереновыми кластерами с энергиями 20 и 30 МэВ при комнатной температуре. При попадании тяжелых «снарядов» в мишень происходит ионизация атомов ее составляющих, интенсивное испускание электронов, сильный локальный нагрев, а также образование радиальных волн сжатия, приводящих к образованию алмаза.

Второй, уже упоминавшийся, основан на действии ультразвука на суспензию графита в органической жидкости. При схлопывании возникающих при мощном ультразвуковом воздействии кавитационных пузырьков развиваются давления в несколько ГПа, достаточных для превращения графита в алмаз даже при относительно умеренных температурах.

Другие методы основаны на осуществлении чисто химических реакций с разделенной во времени или одномоментной кристаллизацией алмаза в области его термодинамической нестабильности. Первый связан с проведением реакции дегалоидрирования бромоформа К/Na эвтектикой или анион-радикальными солями щелочного металла в среде тетрагидрофурана, приводящей к образованию частично

гидрированного полупродукта состава CН_{x-1} , где $x < 0.05$, с sp^3 -гибридизованными атомами углерода, который при нагревании до 600-700 °С без всякого давления превращается в алмаз. Второй «прямой» метод связан с восстановлением карбоната магния или просто двуокиси углерода парами натрия при 400-500 °С и давлении $\text{CO}_2 \sim 0,08$ ГПа. И хотя оба подхода не претендуют на абсолютную новизну – известны и более ранние попытки синтеза алмаза по близким методикам, но авторам последних удалось, по их утверждению, получить алмазы не в исчезающе малых количествах, а в макроколичествах. Возможно, мы станем свидетелями создания технологий, которые приведут к временам, когда алмазы будут отнюдь не редкостью, а алмазный инструмент совершенно обычным и доступным обывателю.

3.5.5. НАНОАЛМАЗЫ (ДЕТОНАЦИОННЫЕ, ВЗРЫВНЫЕ АЛМАЗЫ, АЛМАЗЫ ДИНАМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА)

Наноалмаз можно рассматривать как специфический углеродный материал, входящий в обширное и все более популярное семейство углеродных кластеров, состоящее из фуллеренов, нанотрубок, нанографита, «луковичной» (онионы) формы углерода, пиподов и т.д.. Характерный размер одного нанокристалла алмаза 1—10 нм. Эти частицы обладают уникальными физико-химическими и физико-механическими свойствами, отличающими их от свойств объемных природных и синтетических алмазов каталитического синтеза.

Разработано несколько способов получения алмазных наночастиц. Среди них наиболее распространены следующие:

- получение из природных алмазов физическими методами;
- синтез при сверхвысоких давлениях и температурах;
- электронно- и ионно-лучевые методы, использующие облучение углеродсодержащего материала пучками электронов и ионами аргона;
- химическое осаждение углеродсодержащего пара при высоких температурах и давлениях;
- ударный (детонационный, взрывной, динамический) синтез.

При ударном синтезе алмазов температура нагрева шихты может достигать 3000 – 4000К, а остаточная температура 2000 – 2500К, что в условиях разгрузки приводит к почти полному обратному превращению образовавшихся алмазов в графит. Для

предотвращения такого перехода используются специальные теплоотводящие среды – обычно это медь, железо, никель или вода.

Взрывной метод синтеза в сравнении со статическим дает возможность на три порядка сократить время синтеза, при этом элементы конструкции не требуют использования дорогостоящих и дефицитных материалов. Этим методом получают микрокристаллы алмаза со значительными дефектами и с примесью лонсдейлитной фазы.

В настоящее время практикуются три различных метода получения взрывных алмазов.

Первый метод заключается в ударном сжатии (взрывной волной или метаемой пластиной) чистого графита или его смесей с металлами, которые помещаются в металлическую (обычно медную) ампулу сохранения. Именно этим способом, позволившим достичь ~ 30 ГПа и 1300-1800 К в течение микросекунд, в 1961 американскими учеными впервые был осуществлен прямой переход «графит – алмаз» в режиме ударного синтеза. Размеры частиц получаемых алмазов колебались от 10 нм до 5 мкм. В 1975 году в СССР был разработан способ получения взрывных алмазов при использовании металлической матрицы (чугуна). Алмазы в этом способе, состоящие из смеси вюрцитной и кубической фаз, получают в виде микропорошков повышенной абразивной способности с размерами зерен от 1 до 80 мкм, а иногда и 200 мкм.

Во втором методе используется подрыв смеси взрывчатого вещества с графитом или сажей в специальной камере, а стабилизация алмазной фазы происходит за счет адиабатического расширения продуктов детонации.

В третьем, наиболее изученном методе, в качестве источника углерода используется углерод самого взрывчатого вещества, имеющего суммарный отрицательный кислородный баланс. Газовый состав атмосферы камеры должен быть инертным по отношению к углероду и обладать высокой теплоемкостью. Впервые такой синтез, который протекает за 0,5 мкс при температуре до 4000 К и давлении до 30 ГПа, был проведен в СССР в 1963 году и затем реализован в промышленных масштабах в нескольких центрах России, Белоруссии, Китая, Турции и других странах.

При его осуществлении обычно используются стальные камеры объемом 2 м^3 , рассчитанные на взрыв до 1 кг смеси тротила с гексогеном. В этих камерах за 8 часовую смену можно получить до 2,5 кг наноразмерных алмазов (НА) с размером частиц 4-6 нм. Интенсивное охлаждение продуктов детонации осуществляется погружением исходной взрывчатой смеси в воду или в ледяную оболочку, что увеличивает выход НА. К сожалению, плохая управляемость этого процесса приводит к плохой воспроизводимости

свойств и составов получаемых продуктов даже в рамках однотипной технологии, что является основной причиной затруднений в реализации этой продукции.

Очистка продуктов детонации от многочисленных примесей обычно ведется методом жидкофазного окисления (лучший способ – это нагрев в азотной кислоте при давлении до 15 МПа) с последующей промывкой водой. Рекламируемое содержание НА в очищенном продукте достигает 98,5 мас.%, а количество примесей, в основном металлических, не превышает 0,9 мас.%. Однако есть сведения, что эти параметры, в том числе и размер частиц НА, настолько далеки от заявленных, что их прямое использование, например в качестве шлиф-порошков, становится проблематичным. Так, под размером частиц 4-6 нм обычно понимается минимальный размер ядра кластерного алмаза, который образует крупные (до нескольких мкм) и настолько механически прочные агломераты с другими такими же частицами, что существующие методы диспергирования либо не эффективны для их разделения, либо настолько дороги, что получаемые дисперсии становятся интересными только для научных исследований, но не для использования в виде материала.

Обладая огромной поверхностной энергией, наночастицы алмаза хемосорбируют и просто сорбируют на своей поверхности самые разнообразные группы и молекулы, образуя своеобразную «шубу», толщина которой немногим отличается от диаметра алмазного кластера и которая чрезвычайно прочно связана с поверхностью наноалмазов. Вследствие этого их чистота даже после длительных отмывок редко превышает 93 мас.%. Очевидно, этот же вывод можно распространить и на «особочистые» наноалмазы, примеси в которых удаляются сжиганием в озоне.

При отжиге в вакууме или в инертной атмосфере выше 1300К начинается графитизация НА, причем в отличие от алмазов микрометрового размера, когда при графитизации образуются нанотрубки и спирали, в случае НА образуется углерод луковичной структуры («онионы»).

Считается, что до 70% получаемых детонационных НА используется для финишного полирования высокотвердых материалов (сапфира, корунда, твердого сплава и тому подобное). Не менее 25% используется в гальванике для получения металл – алмазных композиционных покрытий, улучшающих микротвердость, износостойкость и антикоррозионную стойкость изделий. Пять процентов наноалмазов идут на приготовление масляных композиций для модификации поверхностей трения. Однако к этим цифрам следует относиться очень осторожно, поскольку достоверных сведений о

количестве производимых детонационных НА и реальном их потреблении в мире не имеется.

Все остальные заявляемые в литературе области применения наноалмазов (а также ультрадисперсных и пр.), например, для получения алмазных спеков и композитов путем статического прессования в камерах высокого давления или в качестве медицинских препаратов, проявляющих противоопухолевую активность, остаются в стадии научных исследований.

В 1973 году в СССР была предсказана возможность синтеза наноалмазов при облучении органических жидкостей мощным ультразвуком, а в 1986 в США был получен патент на получение этим методом алмаза из порошка графита, диспергированного в расплаве алюминия, индия, галлия и олова (т.н. «галламы» - жидкие при комнатных температурах сплавы на основе галлия). Однако дальнейшего развития этот метод не получил и сведений о свойствах получаемых по этому патенту алмазов в доступной литературе не имеется.

Следует также отметить результаты исследования по превращению наночастиц графита (4 – 9 нм) в алмазы в присутствии порошка железа, выполняющего, по мнению авторов этой работы, функцию катализатора. Было показано, что при давлении 5,1 ГПа в диапазоне температур 1250 – 1330 К (что заметно ниже температур традиционного синтеза) образуются округлые кристаллы алмазов с размерами 5 – 2- мкм.

Сейчас наиболее чистые и наиболее охарактеризованные нанопорошки алмаза получают методом химического газофазного синтеза. В силу его особенностей это наиболее управляемый метод синтеза алмазов, который позволяет получить наноалмаз в результате гомогенного зарождения в газовой фазе, а также и на неалмазных поверхностях. Но, в отличие от синтеза алмазных пленок (см. ниже), этот метод синтеза не получил широкого распространения.

3.5.6. СИНТЕЗ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ И АМОΡФНЫХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК

Наряду с синтезом алмаза в области его термодинамической устойчивости, возможен синтез этого вещества и в области устойчивости графита.

При обычных условиях алмазы кажутся вечными и неизменными минералами, хотя в действительности это метастабильная, то есть неустойчивая модификация углерода, которая при повышении температуры самопроизвольно превращается в графит.

В химии известно правило ступеней Оствальда, которое гласит, что в случае возможности ряда превращений от менее устойчивого состояния к все более устойчивым, обычно образуется ближайшая более устойчивая система, а не самая стабильная.

Применительно к алмазу это означает, что никакого принципиального запрета на синтез при низком давлении нет: просто нужно найти условия, при которых этот процесс оказывается более вероятным, чем процесс образования графита, чтобы возникшие частицы алмаза не превращались сразу в графит и чтобы неизбежно образующийся графит не мешал дальнейшему росту алмаза.

Первых успехов в этом направлении удалось добиться советским ученым Б. В. Дерягину и Б.В. Спицину, которые использовали метод так называемой эпитаксии - наращивания поверхности алмазного кристалла атомами углерода, образующимися в результате термического разложения газообразных углеводородов типа метана или ацетилена. В этом случае поверхность кристалла служит как бы матрицей, на которой под действием поверхностных сил осаждаются алмазные кристаллические слои.

Эпитаксиальный синтез алмаза (точнее, автоэпитаксиальный, поскольку в этом случае алмаз растет на алмазе) удалось осуществить, используя как крупные монокристаллы алмаза, так и алмазный порошок. Естественно, что осаждению алмазной фазы сопутствует осаждение графита; когда же поверхность алмазной подложки полностью графитизируется, рост алмазной пленки прекращается, и дальше из углеродсодержащей газовой фазы осаждается только графит. Роль, которую играет структура алмазной подложки, продемонстрировали опыты, когда в ней преднамеренно (с помощью γ -облучения) создавались микроскопические дефекты: в этом случае графитизация поверхности заметно ускорялась и вновь замедлялась после залечивания радиационных дефектов путем отжига.

На этом этапе исследований удалось получить первую информацию о вероятном механизме роста алмаза из газообразных углеводородов. Было замечено, что когда углеводород разбавлялся молекулярным водородом, то скорость его разложения, как и следовало ожидать, уменьшалась, но при этом скорость образования графита уменьшалась в несколько раз сильнее, чем скорость образования алмазного слоя. Было известно, что в присутствии водорода образование радикала $\cdot\text{CH}_3$ из молекулы метана подавляется, но растет количество ионов метония CH_5^+ , которые, как было экспериментально доказано, и являются источниками углерода при строительстве алмазного слоя.

Еще более интересные результаты дало применение в синтезе алмазных пленок атомарного водорода. Для этого смесь метана или другого углеводорода пропускалась

через плазму тлеющего разряда, а затем соприкасались с подложкой, на которой элементарный углерод выделялся только в виде алмаза, поскольку одновременно образующиеся частицы графита легко окислялись атомарным водородом и удалялись из зоны реакции.

Эти исследования показали также, что атомарный водород позволяет применять в качестве подложки не только алмаз, но и другие материалы. Так, удалось получить алмазные пленки, покрывающие поверхность молибдена, рения, кремния.

Существует метод получения алмазоподобных пленок из потоков нейтральных атомов углерода. Этот метод заключается в том, что между графитовыми электродами, помещенными в среду сильно разреженного инертного газа, зажигается электрический разряд, и образующиеся в результате распыления материала электродов нейтральные атомы углерода направляются на подложку, охлаждаемую жидким азотом. Образующиеся при этом пленки названы алмазоподобными потому, что представляют собой аморфную модификацию алмаза. В этой модификации С-С связи имеют ту же длину, что и в алмазе, но характерный для кристалла строгий геометрический порядок размещения атомов отсутствует. Вместе с тем по многим важным практическим свойствам (таким как твердость, прозрачность, теплопроводность, низкий коэффициент трения) алмазоподобные пленки очень похожи на алмазные.

Наконец, нельзя не упомянуть о методе получения алмазных пленок осаждением углерода из ионных пучков. В этом случае поведением атомов можно управлять с помощью электрического поля, в результате чего алмазные покрытия удалось нанести на стекло, металлы, полимеры. То есть в этом случае подложка оказывается просто геометрическим местом роста алмаза.

С 80-х годов для синтеза алмазных пленок и пластин применяются промышленные установки, обеспечивающие при давлении газовой фазы от 10^{-2} до 1 атмосферы и температуре 500 – 1200 °С скорости роста более 50 мкм/час и площадь нанесения алмазного покрытия более 400 см². Толщина получаемых поликристаллических пленок от единиц мкм до 1 – 3 мм при стоимости около 10 \$ в пересчете на карат.

Алмазные пленки, выращенные из газовой фазы, широко применяются для изготовления окон электромагнитного излучения в гиротронах, клистронах и СО₂ – лазерах, в акустоэлектронных устройствах и в детекторах ионизирующего излучения. Нанесение алмазоподобных пленок на металлорежущий инструмент позволяет на порядок повысить его эксплуатационные свойства.

3.5.7. СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗОВ

Несмотря на определенные успехи в деле выращивания алмазов, к концу 60 г.г. в технологии алмазов оставалась одна нерешенная задача — получение крупных монокристаллов, в том числе и алмазов ювелирного качества. В традиционной камере высокого давления удавалось синтезировать монокристаллы алмазов с размерами не более 2 мм, в то время как промышленность (в частности, микроэлектроника или буровая техника) требовала монокристаллов существенно большего размера. Неравноценной заменой бурового инструмента являлись изделия с поликристаллическими алмазами — балласом и карбонадо, но которые никак не могли претендовать на использование в ювелирной промышленности.

Лишь в 1967 году Р. Венторф запатентовал способ синтеза крупных алмазов, названный «методом температурного градиента», позволивший постепенно решить и эту проблему.

Движущей силой кристаллизации алмаза в этом методе является перепад концентрации растворенного в металле углерода, обусловленный разностью температур в реакционном объеме. Источник углерода располагают в наиболее горячей зоне, а алмазную затравку (кристалл алмаза размером около 0,5 мм) в области с более низкой температурой. Металл-растворитель плавится и насыщается углеродом. Однако степень насыщения из-за разницы температур будет неравномерной. Равновесная концентрация углерода в расплаве на границе раздела «расплав — источник углерода» будет выше, чем на границе раздела «расплав — алмазная затравка». Возникающий градиент концентрации приводит к диффузии углерода от источника к затравочным кристаллам, у которых расплав оказывается перенасыщенным и из него происходит осаждение углерода, вызывающее рост алмазного кристалла-затравки.

Первые алмазы ювелирного качества этим методом были получены в 1970 году в компании General Electric. За одну неделю под давлением 5,5 - 6,0 ГПа и 1450°C при перепаде в 30 градусов, были выращены кристаллы массой 1 карат и размером 5 мм. Однако их цена существенно превосходила цену природные аналогов.

Постепенно аппаратура и методы получения крупных монокристаллов совершенствовались. В настоящее время можно выделить две наиболее распространенные технологии: выращивание алмаза из углеродсодержащей газовой смеси и кристаллизация в условиях высоких статических давлений и температур. Оба метода позволяют создавать крупные и структурно совершенные кристаллы и управлять их химическим составом.

Метод роста алмаза из газовой фазы, активированной микроволновым излучением, заключается в ионизации углеродсодержащего газа (например, метана) в смеси с водородом с последующим осаждением атомарного углерода из образовавшейся плазмы на подложку. В качестве подложки для получения монокристаллов используются пластины из выращенного или природного алмаза. Ее температуру за счет нагрева плазмой поддерживают в диапазоне 800°— 1000 °С. Параметры процесса строго контролируются, поскольку все они, включая кристаллическое совершенство подложки, ее температура и соотношение ионов в плазме, сильно влияют на качество растущего алмаза. Следует отметить, что большинство получаемых по данной технологии кристаллов имеют коричневатый оттенок и требуют последующей термобарической обработки для улучшения цвета.

Самыми известными компаниями, использующими данную технологию, являются: Element Six, Apollo Diamond (США) и Геофизическая лаборатория Института Карнеги (США). Представители последнего сообщили в 2004 году об успешном проведении уникального эксперимента по выращиванию бесцветного монокристалла алмаза массой 10 карат (2 грамма), высотой 12 мм при скорости роста близкой к 0,1 мм/ч, то есть данный образец вырос за 5 суток.

В 1989-1991 годах учеными Института геологии и геофизики Сибирского отделения АН СССР была разработана технология синтеза алмазов ювелирного качества, использующая метод температурного градиента, в аппаратах типа БАРС, схема которого показана выше на рис. 15. Сборка реакционной ячейки для такого синтеза с теплоизолятором из керамического диоксида циркония показана на рис. 54. Синтез алмаза в один карат (себестоимость около 70 \$) в аппарате БАРС продолжается 100 часов.

На 2007 год в США и Европе работало около 300 таких аппаратов, а Китае только модифицированных БАРСов, с рабочим объемом ячейки 6 см³, около 2000.

Выращиванием крупных монокристаллов алмаза ювелирного качества по данной технологии занимается ряд промышленных компаний и научных институтов по всему миру: De Beers, Sumitomo Electric Industries (Япония), Gemesis (США), а также несколько предприятий и лабораторий в России (Новосибирск, Москва, Троицк), Белоруссии и

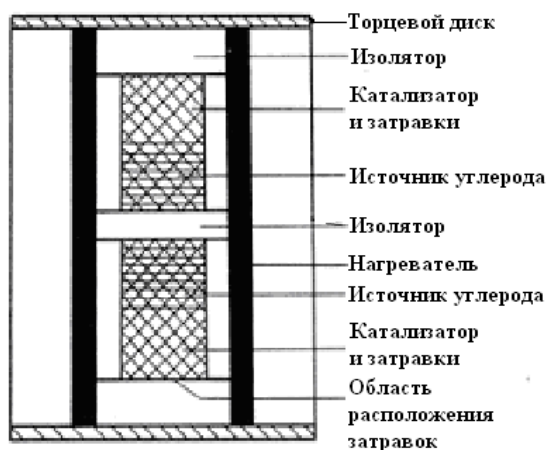


Рис. 54. Камера высокого давления для выращивания монокристаллов алмаза.

Украины. Получаемые этим способом алмазы показаны на рис. 55.

Большинство получаемых по этой технологии кристаллов содержат в своей кристаллической решетке значительное количество азота и поэтому имеют желтую и желто-коричневую окраску. Азот растворяется в расплавленном металле и активно захватывается растущим кристаллом. Привлекательность синтеза азотсодержащих кристаллов для выращивания обусловлена тем, что при прочих равных условиях скорость их кристаллизации существенно выше, чем скорость роста монокристаллов алмаза, содержащих малые количества азота.

К настоящему времени самым крупным рукотворным алмазом является кристалл технического качества (из-за наличия в нем азота и крупных металлических включений) весом 34,8 карата (~7 грамм), выращенный в исследовательском центре компании De Beers за 25 дней.

Таким образом, задача синтеза крупных искусственных алмазов, поставленная в 60 г.г. XX века, к концу тысячелетия была успешно решена. Однако, если первоначально эта задача ставилась с целью обеспечения обрабатывающей и добывающей промышленности уникальным режущим инструментом, то к концу века с развитием новых разделов фундаментальной науки и принципиально новых промышленных отраслей эти задачи существенно расширились, а с ними и ужесточились требования к алмазному сырью. Так, было показано, что уникальные электрофизические свойства алмаза в полной мере проявляются лишь в так называемых «малоазотных» кристаллах, содержащих менее 10^{18} атомов азота на один кубический сантиметр. Предотвратить вхождение атомов азота в решетку алмаза оказалось возможным благодаря оптимизации элементов конструкции



Рис. 55. Синтетические монокристаллы алмаза.

ростовых камер и Р-Т параметров синтеза, изменения скоростей роста и введением в ростовую среду так называемых «геттеров» азота (титана, циркония, алюминия), связывающих его в устойчивые нитриды. Однако при этом, как правило, идет параллельное взаимодействие геттеров с углеродом и образование карбидов, которые активно захватываются растущим кристаллом в виде макро- и микровключений, ухудшая его качество. В настоящий момент максимальный темп роста «особо чистых» монокристаллов алмаза составляет 6—7 мг/ч, а получаемые «стандартные» кристаллы могут иметь вес 7—9 каратов (1,4—1,8 грамма).

Обычно в алмазах содержится 1,1% изотопа ^{13}C , что отвечает распространенности этих двух стабильных изотопов углерода в природе. В 1990 году ученые фирмы General Electric сообщили о синтезе высокочистых безазотных монокристаллов алмазов с почти 100% содержанием изотопа углерода ^{12}C . Такие моноизотопные алмазы имели

теплопроводность при комнатной температуре в полтора раза выше, чем у лучших природных безазотных алмазов. Правда, дальнейшие публикации об исследовании свойств таких алмазов прекратились, что может быть обусловлено разными причинами, в том числе и засекречиванием практически важных результатов.

Но самое главное, что дает технология синтеза искусственных алмазов, это возможность управляемого легирования кристалла оптически и электрически активными примесями, входящими в решетку алмаза и замещающими в ней отдельные атомы углерода. Наиболее часто алмаз легируют бором, отвечающим за его голубую окраску (рис. 56) и приводящим к появлению у него полупроводниковых и даже сверхпроводящих свойств. Последнее, однако, скорее вызвано поверхностными, а не объемными свойствами алмаза, легированного бором.



Рис. 56. Синтетический алмаз, легированный бором и выращенный в России (ТИСНУМ).

Созданные в России (г. Троицк, ТИСНУМ) технологии, позволяют выращивать крупные алмазы весом до 7 карат, в том числе и камни с концентрацией примесного азота в диапазоне от 10^{19} до 10^{16} атомов/см³, полупроводниковые монокристаллы p-типа с диапазоном удельного электрического сопротивления от 0,1 до 10^{13} Ом·см или слоистые алмазные структуры с изменяющимися по толщине оптическими и электрофизическими свойствами. Из получаемого сырья изготавливают алмазные наковальни, позволяющие вести исследования свойств веществ и фазовых переходов в них при давлениях до 350 ГПа, оптические окна для особо мощных лазеров, высокочувствительные датчики температуры, малоинерционные нагревательные элементы, иглы для сканирующих

зондовых микроскопов, датчики ультрафиолетового, рентгеновского и радиационного излучений.

Выращиваемые сегодня в лабораторных и промышленных масштабах сверхчистые и легированные заданными примесями монокристаллы алмаза стоят существенно дороже природных образцов и производятся не для того, чтобы делать из них бриллианты. Особый интерес к ним обусловлен как потребностями экспериментальной физики, так и наметившейся возможностью разработки алмазной электроники, которая, как полагают уже в недалеком будущем придет на смену кремниевой электронике.

3.5.8. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СВЕРХТВЕРДЫХ АЛМАЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ввиду сложности синтеза и переработки крупных монокристаллов алмаза для их использования в производстве обрабатывающего инструмента, возникла проблема синтеза алмазных поликристаллических агрегатов достаточных размеров, позволяющих применить их для реализации задач, поставленных перед учеными промышленностью. Эта задача решалась исследователями по нескольким направлениям.

Первое из них связано с разработкой методов синтеза поликристаллических модификаций алмаза.

Известно, что природные поликристаллические аналоги алмаза в природе встречаются чрезвычайно редко. Обычно габитус (форма) природных кристаллов октаэдрический, реже ромбододекаэдрический и кубический, но существуют также и поликристаллические природные образования алмаза, которые получили наименование:

баллас – шаровидной формы сферолиты, представляющие собой двойниковые сростки кристаллов с радиальной ориентацией;

борт – сростки мелких кристаллитов приблизительно одинакового размера, имеющие овальную или шаровидную форму;

карбонадо – скрыто - и микрокристаллические агрегаты неправильной формы. Размеры отдельных зерен, слагающих карбонадо, не превышают 20 мкм.

По своим физико-химическим свойствам все они близки монокристаллам алмаза, но выгодно отличаются изотропией свойств, что обеспечивает им выдающиеся эксплуатационные качества.

Такие поликристаллические разновидности алмаза были синтезированы: *карбонадо* в 1960 г. в США, *баллас* в 1963 г. - в Советском Союзе (Л.Ф. Верещагин, Я.А.

Калашников, кафедра физики и химии высоких давлений химического факультета МГУ). Искусственные *баллас* и *карбонадо* получают из графита в области термодинамической устойчивости алмаза вдали от кривой равновесия графит-алмаз, где формируется большое число центров кристаллизации, а скорости роста велики. Введение в реакционную зону металлического стержня растворителя – катализатора приводит к увеличению градиента температур в камере и увеличению скорости роста алмазной фазы. В зависимости от давления и температуры синтеза, а также от схемы расположения металла в ростовой камере, можно получать поликристаллы с мелкозернистой (*карбонадо* в области $8 \div 13$ ГПа и $1973 \div 2073$ К) или крупнозернистой (*баллас* в области $6,5 - 7,5$ ГПа и $1673 - 1873$ К) структурой.

Второе направление производства поликристаллических сверхтвердых алмазных материалов (ПСТАМ) было реализовано путем спекания готовых алмазных порошков, полученных синтетическим способом или из крошки природных алмазов, в условиях высоких давлений и температур. Дело в том, что таких порошков имеется в избытке, и очень остро стояла проблема использования их в промышленности, чтобы это было экономически целесообразно. В США такой материал производится под названием *мегадаймонд* в виде цилиндров (диаметрами до 12,7 мм), конусов, пластин треугольной и четырехугольной формы, получаемых из алмазных порошков с зернистостью 1-20 мкм при 7 ГПа и 2400 К. В России выпускают материал под названием *карбонит* и получают его спеканием эпитаксиально наращенных алмазов при 5 ГПа и 1700 К. Выдающаяся термостойкость такого материала обеспечивается практическим отсутствием в нем металлов (кобальта, никеля, железа), которые способны реагировать с углеродом при повышенных температурах.

К третьему направлению относится производство ПСТАМ, получаемых при высоких давлениях и температурах спеканием алмазного порошка на твердосплавной подложке (металлокерамика карбида вольфрама с кобальтом) или же в такой же обойме. Алмазный слой обеспечивает рабочей режущей кромке самую высокую твердость и износостойкость а подложка из твердого сплава – необходимую прочность. General Electric выпускает такие двухслойные пластины под названием *компакс*, *мегапакс* и *стратопакс*, а фирма Де Бирс под названием *синдит* и *синдрил*. Толщина пластин достигает 4 мм, с толщиной алмазного слоя до 2 мм и площадью до нескольких квадратных сантиметров.

К четвертому направлению относится производство ПСТАМ, получаемых методом спекания смеси алмазных порошков и связующих материалов при давлениях 1 – 2 ГПа.

Такой композит, как *алмет*, где в качестве связующего используются интерметаллиды Ti – Cu с температурой плавления близкой к 1000 °С, структурно представляет собой непрерывный пространственный каркас TiC, покрывающий все алмазные зерна, (массовая доля которых составляет 0,65 ÷ 0,95). Известны также композиты алмаза с кремнием и композиционный материал, в котором кристаллы алмаза и β-BN присутствуют вместе, прочно сросшись друг с другом.

3.6. НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ АЛМАЗНОГО РЫНКА

Разворачивание рентабельного промышленного производства крупных (более 10 карат) алмазов ювелирного качества сегодня вполне реально. Однако угрозой мировым продажам бриллиантов такое производство, скорее всего, не станет, поскольку ему найдут иное научно-технологическое применение, оставив цены на бриллианты на должном уровне. Кроме того, себестоимость добычи природных камней и производства не слишком сильно отличается, а количество пригодных для огранки искусственных камней пока и близко несопоставимо с количеством алмазов, добываемых из недр Земли.

Американская компания, синтезирующая алмазы «Apollo Diamond», совершенствует технологию синтеза при высоких давлениях и высоких температурах, проводя синтез камней в газовой атмосфере (флюиде) определенного состава (технология - симбиоз традиционного синтеза с методом осаждения из газовой фазы). Такой метод выводит «Apollo Diamond» на рынок ювелирных камней, при этом качество получаемых ею синтетических алмазов настолько высоко, что без применения ряда специальных анализов их практически невозможно отличить от природных минералов. Вследствие этого принципиальным моментом становится определение подлинности алмазов и абсолютно полное раскрытие информации о том, является ли алмаз природным, синтетическим, или же качественные характеристики природного алмаза были искусственно улучшены.

На специально созданной комиссии по доверию потребителей представители алмазной отрасли заявили, «что бриллианты, произведенные из природных алмазов, являются уникальным предметом роскоши, призванным олицетворять чистоту и любовь, в то время как синтетические камни – не более чем созданный человеком товар, равный среди других». Поэтому задачей является недопущение смешивания на рынке этих двух принципиально разных товаров.

Сейчас мировая добыча алмазов составляет 115 миллионов карат в год. Теоретически этот гигантский рынок может упасть и репутация алмазов как драгоценных камней будет потеряна навсегда. Фирмы-монополисты вкладывают средства в стабилизацию ситуации и контроль рынка. Например, проводятся дорогостоящие маркетинговые компании, скупаются патенты на технологии искусственного изготовления алмазов для того чтобы эти технологии никогда не были внедрены, на фирменные бриллианты выдаются сертификаты и паспорта качества, подтверждающие их природное происхождение.

Так, для идентификации алмазов в ТИСНУМе предложен способ лазерного нанесения невидимой невооруженным глазом метки на их поверхность, которая будет являться паспортом. Метка-паспорт (рис. 57) послужит защитой от подделок и от попыток продажи синтетических камней в качестве природных.

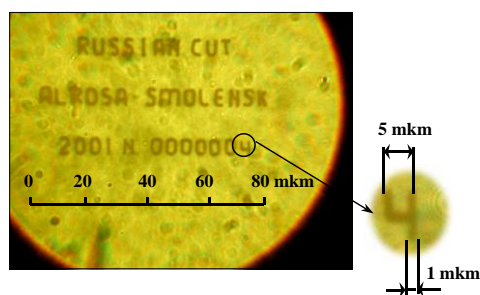


Рис. 57. Метка, нанесенная лазером на кристалл природного алмаза.

Глава 4. Кубический нитрид бора (эльбор)

Обладая целым набором уникальных выдающихся свойств, алмазы имеют два принципиально неустранимых недостатка, ограничивающих области их применения. Во-первых, алмаз имеет сравнительно невысокую теплостойкость: при нагреве на воздухе алмаз сгорает, а в вакууме и в инертных средах при температуре выше 1300 °С превращается в графит. Во-вторых, при интенсивной механической обработке черных металлов углерод алмаза вступает в химическое взаимодействие с железом, образуя карбид. Поэтому, сразу же после успешного синтеза алмазов с применением графита, внимание ученых привлекло соединение бора с азотом, впервые полученное в 1842 году английским химиком Бальменом. Это вещество не встречается в природе. В 1926 году была установлена его гексагональная структура (α -фаза), из-за этого, а также за подобие физико-химических свойств, соединение было названо белым графитом. Материал нашел

широкое применение в качестве твердой смазки, огнеупора, высокотемпературного диэлектрика, конструкционного материала для ракетных двигателей и в атомной энергетике.

Глубокая аналогия структуры графита и α -BN позволила предположить, что нитрид бора, подобно графиту, может существовать в более плотной, алмазоподобной, форме. В 1957 году, вслед за первыми успешными экспериментами по синтезу алмазов, американский ученый Р. Венторф, используя технику высоких давлений, впервые получил кубическую модификацию нитрида бора, которую он назвал боразоном (β -BN, кристаллы желтого цвета с алмазоподобной структурой типа сфалерита). Патент на этот продукт и способ его синтеза был получен только в 1969 г.

В 1967 году советскими учеными во главе с А.Н. Дреминым в экспериментах по ударному сжатию была получена вюрцитная модификация γ -BN. Интересно, что в условиях динамического сжатия β -BN не образуется (по твердости γ -BN несколько уступает твердости β -BN, но его кристаллы менее хрупкие).

В СССР представительные образцы кубического нитрида бора, КНБ, которые лишь немногим уступали по твердости алмазу, впервые получены под руководством академика Л. Ф. Верещагина. С 1965 года КНБ под торговой маркой «эльбор» синтезируется в промышленном масштабе по технологии абразивного завода «Ильич» (Санкт-Петербург).

Интерес к КБН вызван его высокой инертностью к металлам группы железа (в отличие от алмаза), что позволяет использовать изготовленный из него инструмент для обработки черных металлов и их сплавов.

Есть еще одно существенное преимущество этого сверхтвердого материала перед алмазами - очень высокая термостойкость: его можно использовать при температурах до 1500К, в то время как алмазный инструмент работает только до температур 900-1000К. Применение инструментов на основе плотных поликристаллических фаз нитрида бора позволило существенно изменить технологии, используемые в машиностроении, заменить процессы шлифования высокозакаленных сталей и твердых чугунов прямой обработкой лезвийным инструментом. Полупроводниковые элементы из КБН способны эффективно работать при температурах выше 800К, тогда как полупроводники из кремния используются только при температурах до 300К.

4.1. ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА НИТРИДА БОРА

Известно 4 фазы BN – две слоистые, гексагональная (α) и ромбоэдрическая, и две

плотные фазы высокого давления, сфалеритная (β) и вюрцитная (γ) (рис. 58, 59).

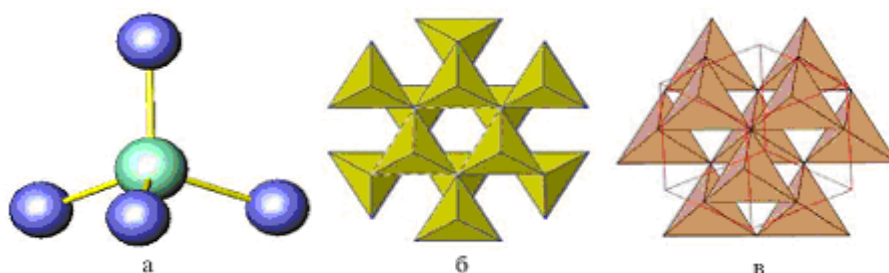


Рис. 58. Фазы высокого давления BN. а – координационный полиэдр, б – вюрцитная γ -фаза, в – сфалеритная β -фаза.

Структура кубического β -BN принадлежит к классу гомодесмических с тетраэдрической координацией и является сфалеритоподобной с пространственной группой $F\bar{4}3m$. Постоянная решетки равна 3,615 Å при 25 °С. Длина связи В – N составляет 1,57 Å, теоретическая плотность $3,45 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$. Термическая устойчивость 1573 – 1773 К. Структура другой фазы высокого давления, вюрцитной γ -BN, представляет собой две вставленные друг в друга плотноупакованные гексагональные подрешетки.

Кристаллографическая аналогия родственных полиморфных модификаций нитрида бора и углерода (изотипия) обусловлена их изоэлектронным строением. Мы уже знаем, что у атома углерода схема заполнения электронных оболочек $1s^2 2s^2 2p^2$, у бора $1s^2 2s^2 2p^1$, у азота $1s^2 2s^2 2p^3$. Такое строение электронных оболочек атомов бора и азота, расположенных в периодической системе элементов наиболее близко и симметрично по отношению к атому углерода, обеспечивает, также как и в кристаллическом углероде, возможность осуществления связей в решетке путем гибридизации s- и p-орбиталей.

При sp^3 – гибридизации в углероде и нитриде бора формируются четыре связи на атом, ориентированные в направлении вершин правильного тетраэдра. Тетраэдрическое распределение sp^3 –гибридизированных связей имеют сфалеритная и вюрцитная модификации BN, в углероде – алмаз и лонсдейлит.

В таблице 4 приведены кристаллохимические характеристики полиморфных модификаций нитрида бора.

В таблице 5 приведены параметры известных в настоящее время различных решеток нитрида бора.

Диаграмма состояния нитрида бора в современном виде предложена Ф. Банди, и представлена на рис. 60. Она построена на основании опытных данных и по аналогии с

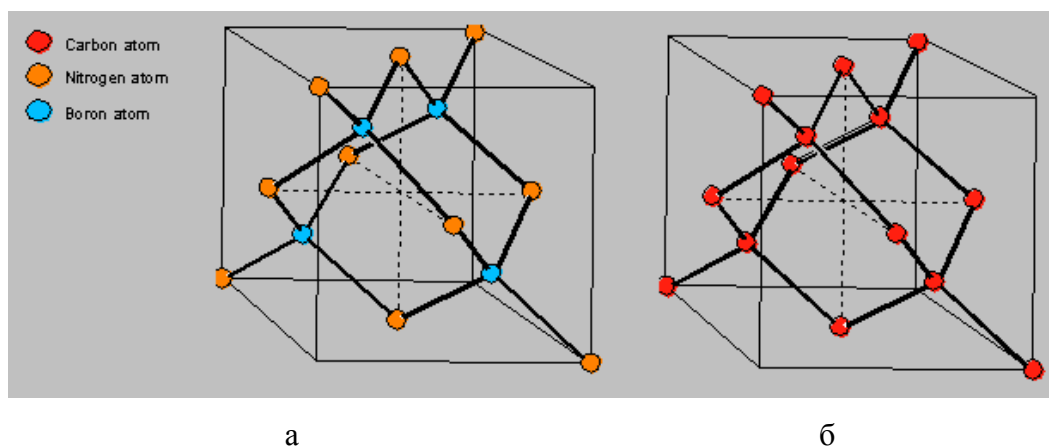


Рис. 59. Кристаллические решетки сфалеритной фазы нитрида бора (а) и алмаза (б).

Таблица 4. Кристаллохимические характеристики модификаций нитрида бора.

Модификация	Пространственная группа	Гибридизация связи	$Z^{*)}$	$n^{*)}$	Чередование слоев
α -BN	$R\bar{6}_3/mmc$	sp^2	3	4	AA ¹ AA ¹
BN ромбоэдрический	$R3m$	sp^2	3	6	ABCABC...
β -BN	$F\bar{4}3m$	sp^3	4	12	aa'bb'cc'aa'...
γ -BN	$R\bar{6}_3/mc$	sp^3	4	4	aa'bb'aa'...

^{*)} Z – координационное число, n – число атомов в элементарной ячейке, чередование слоев соответствует последовательности их укладки в направлении гексагональной оси c .

Таблица 5. Параметры решеток полиморфных модификаций нитрида бора.

Модификация	$a^{*)}$, Å	$c^{*)}$, Å	$l^{*)}$, Å	$V^{*)}$, Å ³	$\rho^{*)}$, г/см ³
α -BN	2,504	6,6612	1,4457	36,2	2.279
BN ромбоэдрический	2,504	10,04	1,45	54,3	2.275
β -BN	3,615	-	1,565	47,2	3.492
γ -BN	2,550	4,23	1,568	23,9	3.460

^{*)} a , c – параметры кристаллических решеток, l – кратчайшее межатомное расстояние, V – объем элементарной ячейки, ρ – рентгеновская плотность.

диаграммой состояния углерода. Таким образом, из диаграмм состояния углерода и нитрида бора становится ясно, что синтез обеих сверхтвердых модификаций может быть осуществлен лишь при вполне определенных и очень высоких давлениях и температурах. Ни одна из разновидностей нитрида бора не встречается в природе. Синтез α -BN ведется при атмосферном давлении и температурах выше 1300 °С непосредственно из бора и азота в условиях плазмохимической активации или путем гидролиза их соединений, например, боразина $B_3N_3H_6$, трихлорборазина $B_3N_3H_3Cl_3$, или карботермическим восстановлением борного ангидрида в атмосфере азота при температурах 1600 – 1800 °С.

Из фазовых диаграмм обоих сверхтвердых веществ видно, что соотношения между высокоплотными алмазоподобными и низкоплотными графитоподобными модификациями нитрида бора и углерода, также как и положение линий двухфазного равновесия, близки. Однако, если строение фаз высокого давления нитрида бора и углерода совершенно аналогично, то структуры гексагональных фаз низкого давления существенно различны. Графитоподобный BN по кристаллическому строению относится к слоистым структурам, для которых свойственен одномерный беспорядок, то есть строгая регулярность в двух трансляционных направлениях и нерегулярность в третьем

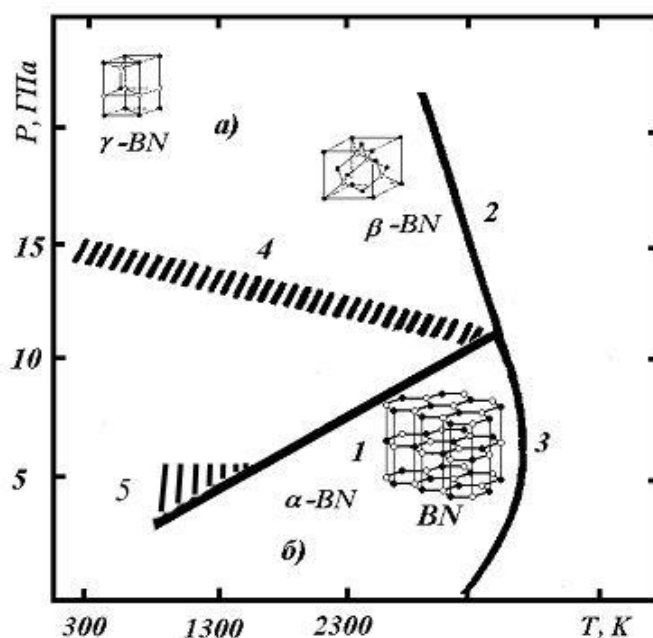


Рис. 60. Диаграмма состояния нитрида бора: а) – области существования тетраэдрических, б) – слоистых модификаций. 1 – линия равновесия α -BN и β -BN. 2 – кривая плавления β -BN. 3 – кривая плавления α -BN. 4 – область прямого перехода α -BN и β -BN и α -BN - γ -BN. 5 – область каталитического синтеза β -BN.

направлении. Энергия связи в сетках BN составляет 254, а энергия межслоевого взаимодействия 8 кДж/моль. В укладке гексагональных сеток более-менее сохраняется параллельность, но наблюдается трансляционное или поворотное разупорядочение последовательности чередования плоскостей или их отдельных блоков в направлении (001), то есть образование турбостратных структур.

Межатомные расстояния В – N в слое 1.44 Å, между слоями 3.33 Å, что практически совпадает с этими значениями для графита. Однако следует иметь ввиду, что межслоевые взаимодействия в структуре BN являются гетероатомными, со значительной долей ионной компоненты, а в структуре графита чисто гомоатомными и ван-дер-ваальсовыми, с крайне незначительной степенью перекрытия электронных оболочек атомов углерода, находящихся в соседних слоях.

Между фазовым переходом в α -BN и в графите имеется много общего (объемный эффект, каталитический и прямой переход).

Опыт показал, что процесс кристаллизации алмаза из графита (в присутствии катализатора) идет с заметной скоростью при температуре не менее 1300 К и давлении не ниже 4.5 ГПа. Область каталитического превращения в системе α -BN - катализатор несколько ниже: давление не менее 4.0 ГПа и температура 1200 К. Прямое превращение $C_{sp.} \rightarrow C_{al.}$ протекает при $p=12-13$ ГПа, $T=2900-3200$ К, а в случае α -BN $\rightarrow\beta$ -BN при 11 ГПа и 2800 К. Присутствие в реакционной шихте определенных веществ – катализаторов (хотя для алмаза эти вещества не являются катализаторами в классическом смысле, поскольку их количество в шихте составляет 30-50 мас.%) позволяет проводить синтез в области 4 - 5 ГПа и 1600 – 1900К (рис. 59), т.е. при значительно более низких P-T параметрах, чем при прямом переходе.

Катализаторами превращения $\alpha \rightarrow \beta$ -BN являются щелочные и щелочно-земельные металлы, а также Al, Sn, Si, Pb и Sb, но не висмут. С увеличением атомного веса металлов эффективность их каталитического действия снижается. Нитриды щелочных и щелочно-земельных металлов более эффективны, чем чистые металлы. Кроме того, при использовании чистых металлов в качестве катализаторов в системе образуется избыток бора, окрашивающий кристаллы β -BN в черный цвет, а при применении нитридов металлов получают прозрачные кристаллы желтого (янтарного) цвета (рис. 61) самого разнообразного габитуса (рис. 62).

В качестве катализаторов используются и другие соединения металлов: гидриды, фториды, карбиды, а также такие неметаллические вещества, как вода, мочевины, борная

кислота, борат, нитрат, фторид аммония. Очень эффективными катализаторами, позволяющими сильно влиять на параметры синтеза и на свойства получаемых кристаллов, оказались тройные нитриды и гидриды щелочных и щелочно-земельных металлов. Кристаллы β -BN высокого качества получены при термобарической обработке полиаммиакатов борогидридов Mg, Al, La, Zr, Cr, Fe.

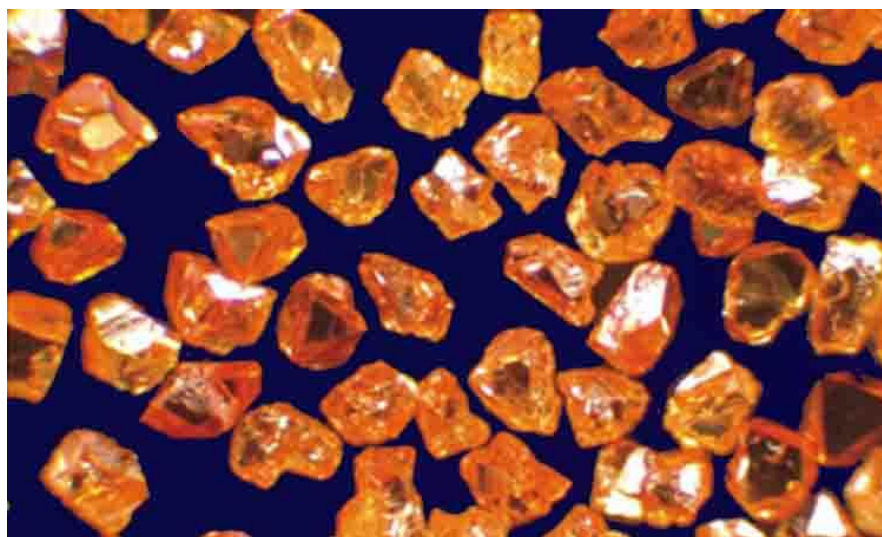


Рис. 61. Монокристаллы кубического нитрида бора

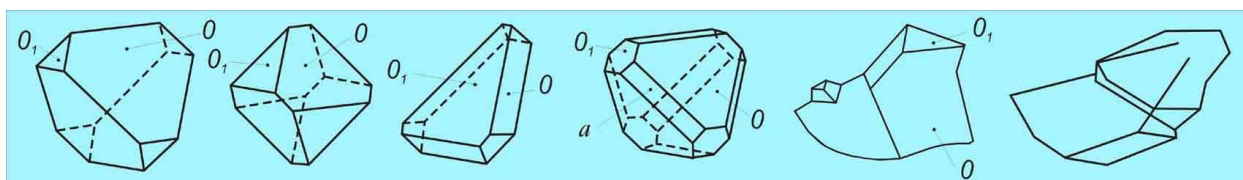


Рис. 62. Формы монокристаллов нитрида бора.

Такое разнообразие соединений, катализирующих фазовый переход, затрудняет создание единой модели механизма, описывающей это превращение. Очевидно, что в данном случае, как и при синтезе алмазов, в зависимости от термодинамических условий реализуется тот или иной механизм фазового перехода. В условиях близких к равновесным и при наличии достаточного количества расплава образование β -BN идет через растворение α -BN в расплаве или в катализаторе или в его низкоплавком комплексе с исходным BN, с последующей кристаллизацией более термодинамически устойчивого в

заданных условиях β -BN. Каталитическая активность добавляемого вещества в данном случае играет второстепенную роль. При удалении от линии равновесия роль катализатора возрастает, а растворителя уменьшается. В этих условиях, скорее всего, идет растворение катализатора в исходном α -BN и образование неких промежуточных комплексов, облегчающих перестройку решетки.

Как иллюстрацию сложности химических взаимодействий, протекающих при образовании β -BN, можно привести поведение системы $\{\text{Mg}_3\text{N}_2 + \alpha\text{-BN}\}$, исследованной К.П. Бурдиной. Ею было показано, что при атмосферном давлении и при 1150 °С в изучаемой системе образуется гексагональная фаза $\alpha\text{-Mg}_3\text{BN}_3$. Эта же фаза образуется в диапазоне давлений до 2 ГПа и температуре 1000 °С. При 2,5 ГПа и 1100 °С она превращается в тетрагональную фазу $\beta\text{-Mg}_3\text{BN}_3$. В этой же области давлений и температур образуется гексагональная фаза Mg_6BN_5 . При давлении выше 4 ГПа и температурах выше 1150 °С в системе обнаружены: гексагональная фаза $\text{Mg}_3(\text{BN}_2)_2$, $\beta\text{-Mg}_3\text{BN}_3$, β -BN и γ -BN. При этом имеет место бимодальная зависимость степени превращения $\alpha \rightarrow \beta$ -BN от температуры, которая коррелирует с образованием различных кристаллических модификаций промежуточного соединения - боронитрида магния. На основании этих данных была выдвинута концепция механизма образования кубического нитрида бора, основанная на предположении о термическом разложении образовавшегося комплексного боронитрида, например, в результате перитектического плавления в Р-Т области стабильности β -BN, которое приводит к кристаллизации вещества с алмазоподобной структурой.

В настоящее время нет сомнений, что в сложных системах, используемых для получения кубического нитрида бора, протекает ряд химических реакций, приводящих к образованию комплексных нитридов, являющихся инициаторами перехода и переносчиками строительного материала к поверхности растущего кристалла β -BN и которые определяют положение температурной границы его синтеза. Следует также отметить, что в присутствии боронитридов становятся более мягкими Р-Т условия фазового перехода, а образующиеся кристаллы имеют более высокое качество.

Если проводить аналогии с синтезом алмазов, то о начале каталитического превращения можно говорить как об одной или нескольких химических реакциях, приводящих к «эрозии» слоистых структур графита или нитрида бора и к образованию в системах кластеров $(\text{C})_n$ (сейчас «графеновых листов») или $(\text{BN})_n$ с небольшим n , с последующем образованием нестехиометрических металлграфеновых или

металлборнитридных комплексов, но уже с преимущественно тетраэдрическим типом C-C или B-N связей (собственно уже в графеновом листе не все атомы углерода лежат в одной плоскости и их отклонение от sp^2 гибридизации заметно растет с уменьшением его размера и особенно по краям листа). Предполагается, что эти комплексы становятся «заготовками» или «сырьем» для образования зародышей термодинамически устойчивых в этих P-T условиях фаз высокого давления.

При синтезе крупных монокристаллов необходимо, чтобы наряду с химическим взаимодействием катализатор обеспечивал образование устойчивой жидкой фазы, которая служила бы средой для растворения мелких зародышей и роста за их счет крупных. Если катализатор не способен к образованию такой фазы, в процессе синтеза получают только мелкодисперсный порошок β -BN.

При прямом переходе, в отсутствие катализаторов, впервые осуществленном Банди и Венторфом в 1963 году, α -BN может, в зависимости от температуры и степени совершенства исходной структуры, перейти или в вюрцитоподобную (метастабильную) модификацию, или в кубическую сфалеритоподобную фазу. Причем первый переход идет по мартенситному механизму, а α -BN \rightarrow β -BN по диффузионному. При низких температурах и давлении 12 – 13 ГПа образуется только γ -BN, а при высоких температурах и том же давлении превращения α -BN \rightarrow γ -BN \rightarrow β -BN идут до конца. В промежуточной области температур образуются обе плотные модификации (рис. 60, область 4).

В противоположность поведению углерода, где вюрцитная фаза лонсдейлита образуется с большим трудом, в нитриде бора γ -фаза образуется легко и при давлениях выше 10 ГПа она синтезируется уже при комнатной температуре. Очень легко и с большим выходом она получается при ударном сжатии α -BN, тогда как β -BN в этих экспериментах образуется только при очень жестких параметрах.

Получение β -BN в виде крупных монокристаллов происходит с еще большим трудом - гораздо хуже, чем при синтезе алмаза. Поэтому ведутся интенсивные исследования по определению условий для выращивания крупных монокристаллов этого вещества и по разработке новых методов получения поликристаллических агрегатов.

В настоящее время известно три основных метода получения кубического нитрида бора:

1. В области термодинамической устойчивости β -BN воздействием на исходный графитоподобный нитрид бора высоких динамических (20-30 ГПа) давлений и температур

от 3000 до 4000К в течение времени, измеряемого микросекундами, в отсутствие металл-катализатора.

2. В области термодинамической устойчивости β -BN при действии высоких статических давлений и температур в присутствии катализаторов Mg, LiH, MgB₂. Часто в качестве исходной фазы нитрида бора берут вюрцитную фазу, легко получаемую по первому методу.

3. В области термодинамической устойчивости гексагональной фазы BN, когда из активированной газовой фазы (химический синтез) при атмосферном или меньших давлениях и температурах 300 – 1300 К получают пленки и покрытия. Преимущество данного метода заключается в том, что превращение графитоподобных модификаций в алмазоподобные происходит при умеренных давлениях и температурах, а образование центров кристаллизации и рост кристаллов может контролироваться осуществлением процесса в течение длительного времени.

Глава 5. Алмазный и эльборовый инструмент.

Подавляющее большинство природных алмазов, а также все синтетические алмазы являются техническими. Инструменты, армированные такими алмазами, служат для обработки различных материалов. Они используются для распиловки, резания, расточки, сверления, вытачивания, штамповки, волочения и других видов обработки стали и других металлов и сплавов, карбидов, оксидов, стекол, керамики и прочих твердых материалов, а также в алмазных буровых коронках для бурения скважин в твердых породах. Алмазные фильеры служат для вытягивания всех видов проволоки, включая и вольфрамовые нити для электрических ламп. Алмазные пилы и канаты применяют при добыче и обработке строительных и поделочных камней. Алмазный порошок служит для обдирки, шлифовки и полировки сталей и сплавов, а также для шлифовки и огранки ювелирных алмазов и других драгоценных камней. Алмазы используются для изготовления медицинских лезвийных инструментов. Технические алмазы используются в оптической и электронной промышленности как полупроводники, как всевозможные датчики, в качестве теплопроводов для чипов, как оптические окна. В технике сверхвысоких давлений (до 350 ГПа) применяются алмазные наковальни. Вышеперечисленные области применения алмазов в подавляющем большинстве относятся к промышленности. Однако производители алмазного инструмента не забывают и о быте. Самым первым таким применением алмазных технологий стали пилки для ногтей с нанесенной алмазной

крошкой. В аналоговых музыкальных высококлассных проигрывателях виниловых дисков вместо корундовых игл звукоснимателей стали использовать практически вечные алмазные иглы. Известны электробритвы, ножи которых имеют алмазное покрытие. Сейчас в продаже появился лак для ногтей с алмазной пудрой для эффектного зеркального блеска. Фирма Nokia запатентовала способ нанесения декоративного алмазоподобного покрытия толщиной 100 нм на корпуса мобильных устройств. Одна немецкая фирма, используя нанотехнологии, создала сверхострые бритвенные лезвия, которые прослужат несколько лет. Недавно в продаже появились сковородки, которые, как заявляют производители, обладают революционным антипригарным покрытием, сочетающим нанокompозитные технологии и алмазные кристаллы (скорее всего, это алмазные поликристаллические пленки). Такое покрытие не будет ничем царапаться и станет весьма долговечным, практически не потребует применение жиров для приготовления пищи, а рекордная теплопроводность алмазов обеспечит идеальное распределение тепла по поверхности. Эти сковородки можно использовать в духовке до 260 °С.

Сейчас в мире имеется несколько так называемых биологических компаний алмазного синтеза, которые выращивают по заказу алмазы из волос людей или из шерсти любимых домашних животных. Их можно вырастить также по заказу из праха умерших родственников, или из волос знаменитостей (которые продают на аукционах), а последний писк моды – алмазы, выращенные из волос новорожденных. Понятно, что углерод, добываемый из такого биологического материала, лишь добавляется (в количестве менее сотых процента) к стандартной реакционной шихте.

Синтетические алмазы превосходят технические алмазы природного происхождения по своим потребительским свойствам, так как свойства первых «настраиваются» под область применения. Более того, объемы производства синтетических промышленных алмазов (88% рынка) гораздо больше, чем добываемых в природе и цены на них падают вследствие удешевления технологий и конкуренции между ведущими производителями. Так, природные технические алмазы, используемые как абразивы, стоят от 3 до 12 \$ за карат, синтетические – около 2 \$. Их производят в 31 стране, а общий объем производства превышает 2 миллиарда карат.

Освоение во второй половине XX века промышленного производства технических и ювелирного типа алмазов должно было бы снизить стоимость алмазов всех типов, однако этого не случилось. Это обусловлено тем, что тоннами сегодня выращивают только мелкие камни диаметром до 0,6 мм, используемые в качестве сырья для изготовления абразивного инструмента. И цены на них действительно несколько упали

после освоения технологии. Однако никакого обвала цен на ювелирные алмазы пока не предвидится, поскольку их искусственное выращивание обходится довольно дорого.

Вместе с тем в настоящее время добыча природных алмазов всех типов не может удовлетворить потребности науки, техники и промышленности. Только для инструментальной, металло- и камнеобрабатывающей отрасли нужно примерно в 4 раза больше алмазов, чем их добывается из земли. А для ряда высокотехнологичных отраслей, например связанных с изготовлением оптических окон, элементов пассивной и активной электроники, датчиков ультрафиолетового и ионизирующего излучения природное сырье зачастую вообще не пригодно для использования из-за разброса физических параметров природных кристаллов алмаза, что исключает возможность их применения в серийных изделиях, чувствительных к свойствам используемого материала.

Как правило, синтезируемые кристаллы алмазов имеют отношения длин граней близкое к единице (рис. 53). Однако для многих применений в промышленности (в частности, в резцах) нужны удлиненные кристаллы. Скорости роста граней растущего кристалла зависят от скорости диффузии углеродного материала через пленку металла-катализатора. Недавно было найдено, что в системе NiFe – C_{гр.} в зависимости от температуры, происходит предпочтительный рост одной из граней, что приводит к синтезу вытянутых по одной оси кристаллов алмазов (рис.63).

На рис. 64-66 приведена лишь часть «стандартного» набора из огромного спектра инструментов, производящихся для обрабатывающей промышленности с применением алмазов, кубического нитрида бора и композитных материалов. В то же время каждое крупное производство делает уникальные инструменты под конкретные производственные задачи и для этого даже имеет свои собственные производства сверхтвердых материалов. Не будем забывать и о малотравматическом медицинском алмазном инструменте и о стоматологическом применении.

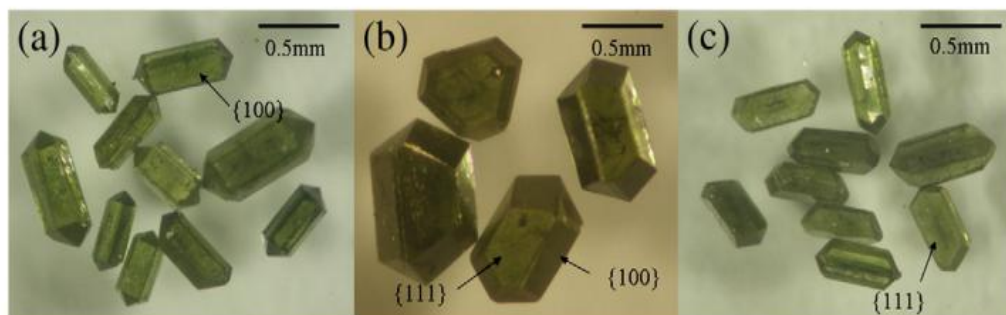


Рис.63. Направления роста граней алмазных кристаллов в системе NiFe – C в зависимости от температуры при давлении 5,6 ГПа: а) 1650 К, б) 1710 К, в) 1670 К.



1)



3)

2)

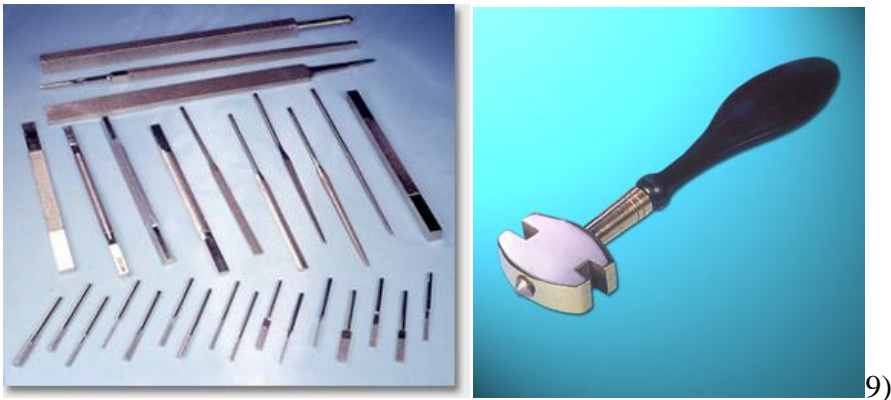


5)

4)



6)



9)

8)



10)

Рис. 64. Алмазный инструмент. 1) волокни, 2) головки шлифовальные, 3) сверла, 4) круги шлифовальные, 5) круги отрезные, 6) притиры, 7) барабаны обувные, 8) надфили, 9) стеклорезы, 10) алмазные канаты.



Рис. 65. Инструмент из кубического нитрида бора.



Рис. 66. Композиционные материалы на основе алмазов

Глава 6. Синтетические материалы с твердостью выше твердости алмаза.

В данной работе мы неоднократно указывали на то, что алмаз является самым твердым минералом из известных науке. Это действительно так, но ученые уже давно ставили вопрос о возможности искусственного синтеза материала с более высокой твердостью, чем демонстрирует алмаз. На этот вопрос в начале двухтысячных годов был получен положительный ответ. В 2002 году было объявлено, что вюрцитная фаза нитрида бора, синтезированная под высоким давлением, не продавливалась алмазным индентором, т.е. она тверже алмаза. Позже появилось сообщение о получении лонсдейлита с твердостью 152 ГПа (у алмаза 97 ГПа), а также о получении из фуллерена полимерной

аморфной фазы высокого давления, также не продавливаемой индентором. Объяснение этому феномену было дано в рамках модели структуры, претерпевающей под давлением поперечную двухстадийную сдвиговую деформацию решетки, при которой объем образца сохраняется, а его твердость увеличивается. Расчеты показали, что образец вюртцитного нитрида бора должен разрушаться только при давлении > 114 ГПа.

Применив полученную модель к лонсдейлиту, ученые установили, что, воздействуя определенными нагрузками на этот материал, его твердость также можно довести до высоких значений. По расчетам исследователей, обработанный образец лонсдейлита должен ломаться при давлении 152 ГПа. Однако, по словам разработчиков этой темы, маловероятно, что новый материал из-за крайней сложности его получения найдет практическое применение. При этом, однако, они отмечали, что композитные материалы на основе сверхтвердого лонсдейлита представляются вполне реализуемыми.

Следует отметить, что синтез новых сверхтвердых материалов с параметрами, близкими к алмазу, вызвал ряд трудностей в идентификации их свойств. Во-первых, нужно четко различать соотношения между поведением материалов на микроскопическом и макроскопическом уровнях. Такое различие приводит к расхождению вычисленных объемных свойств материалов с реальными экспериментальными измерениями. Многие факторы влияют на это расхождение, включая наличие дефектов, неомогенность и неизотропность образцов, невозможность контролировать морфологию и структуру материалов на нано- и мезоуровнях (особенно многослоевых, нанокристаллических и наноконпозиционных материалов), а также экспериментальные сложности в точном измерении упругих свойств небольших образцов. Обычно твердость материалов принято определять с помощью алмазных инденторов (пирамидок), которые погружаются в образец под действием небольших нагрузок. После снятия нагрузки измеряется сохранившийся на образце отпечаток и по нему вычисляется твердость. Однако при твердостях близких, или даже возможно, превышающих алмазную, отпечаток индентора отсутствует. Рекомендуется такие измерения проводить при увеличенных нагрузках (5 и более ньютонов при стандартной величине 0,25 ньютона). Необходимыми критериями для исследования жесткости среди очень твердых веществ являются четко определенные детали, касающиеся типа индентора, приложенных нагрузок к нему, времени действия индентора, ориентации образца и характеристик предварительной обработки его поверхности.

Уже более 10 лет в научных кругах обсуждаются углеродные материалы, получаемые при высоких давлениях и температурах из молекул фуллерена C₆₀.

Среди синтезируемых кристаллических и аморфных структур особо интересна модификация фуллерита с долей «алмазоподобных» межатомных связей, достигающей 80%. Остальная часть химических связей в этом веществе подобна той, что соединяет атомы в плоскостях графита, в молекуле C_{60} и стенках углеродных нанотрубок, т.е. короче и в силу этого прочнее. Структура расположения атомов углерода в этом состоянии обеспечивает изотропность его механических свойств и отсутствие так называемых «легких» плоскостей скалывания, имеющих у кристаллов алмаза. Как полагают, именно такая «рваная» и сильно напряженная кристаллическая структура обеспечивает данному материалу твердость выше, чем у знаменитой грани (111) алмаза. Этот материал, названный «тиснумитом» (рис. 67), уже нашел применение в сверхпрочных наконечниках зондовых сканирующих микроскопов NanoScan.

Недавно ученые из Германии открыли новый вариант алмазоподобной структуры из фуллерита: агрегированные алмазные наностержни (Aggregated Carbon NanoRods) с плотностью и твердостью на несколько процентов большими, чем у обычного кристаллического алмаза. Синтез из фуллерита C_{60} проводился в многонаковальной аппаратуре при давлении 20 ГПа и температуре 2200°C. Структура нового материала образована из связанных друг с другом углеродных «наностержней» толщиной от 5 до 20

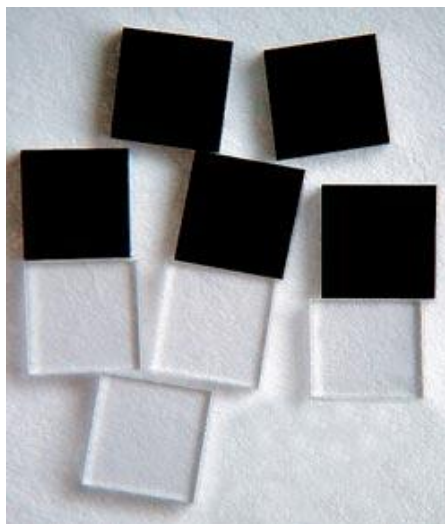


Рис. 67. Образцы фазы высокого давления фуллерита (черные квадратики) и алмазы (прозрачные квадратики).

нм и длиной около микрона. По данным РФА *in situ*, плотность его на 0,3% выше алмазной, а изотермический объемный модуль K_T равен 491 ГПа (у алмаза 442 ГПа). Ожидается, что такой материал найдет применение в различных нанотехнологиях.

Определенные надежды материаловеды возлагают на нитрид углерода C_3N_4 , кубическая фаза которого по расчетам теоретиков может быть более твердой, чем все известные сверхтвердые вещества. К сожалению, проверить эти расчеты до сих пор не удалось из-за «нежелания» карбонитрида закристаллизоваться нужным образом и в требуемом для определения твердости количестве. Более того появились работы, в которых экспериментально показано, что в условиях сверхвысоких давлений карбонитрид становится неустойчивым и распадается на молекулярный азот и углеродную сажу.

Таким образом, если не считать сверхтвердый фуллерит, реально в XXI век мы вошли с теми же сверхтвердыми материалами, применение и синтез которых был освоен в середине и конце XX века. Безусловно, за прошедшие годы очень сильно продвинулся синтез крупных монокристаллов алмаза, серьезно продвинулась техника создания высоких давлений и методология синтеза в этих условиях и не только сверхтвердых материалов, кардинально расширились области их применения, прежде всего алмаза. На повестке дня стоит вопрос перехода от кремниевой микроэлектроники к алмазной. Но в то же время пока не видно каких-либо ярких достижений в разработке принципиально новых сверхтвердых веществ и технологий получения как новых, так и известных материалов. Но поскольку работы в этом направлении ведутся во всех высокоразвитых странах мира, нет сомнений, что они обязательно появятся.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.

- П.В.Бриджмен.** Новейшие работы в области высоких давлений. Москва, ИЛ, 1948.
Твердые тела под высоким давлением. Ред. В.Пол, Д.Варшауэр. Москва. Мир. 1966.
- К.Бредли.** Применение техники высоких давлений при исследованиях твердого тела. Москва, «Мир», 1972.
- С.В.Попова, Н.А.Бенделиани.** Высокие давления. Москва, Наука. 1974.
Эксперимент и техника высоких газовых и твердофазовых давлений. Москва. Наука. 1978.
- Л.Ф.Верещагин.** Избранные труды. В 2 томах. Москва. Наука. 1982.
Современная техника и методы экспериментальной минералогии. Москва, Наука. 1985.
Синтетические сверхтвердые материалы. В 3 томах. Киев. Наукова думка. 1986.
Влияние высоких давлений на вещество. В 2 томах. Киев. Наукова думка. 1987.
- Я.А.Калашников.** Физическая химия веществ при высоких давлениях. Москва. Высшая школа. 1987.
- А.С.Голубев** и др. Нитрид бора. Структура, свойства, получение. Киев. Наукова думка. 1987.
- А.А.Шульженко** и др. Поликристаллические материалы на основе алмаза. Киев. Наук. думка. 1989.
- В.П.Поляков, А.В.Ножкина, Н.В.Чириков.** Алмазы и сверхтвердые материалы. Москва. Металлургия. 1990.
- В.В.Евдокимова.** Академик Леонид Федорович Верещагин. Москва. Наука. 2009.
- N.Rivalain, J.Roguan, G.Demazian.** Biotechnology Advances. V.28, pp 659-672, 2010