

Б.В. Дерягин
Д.В. Федосеев

ш*ученые*х
дэ
ко.льичи

Алмазы делают ХИМИКИ





БОРИС ВЛАДИМИРОВИЧ ДЕРЯГИН — доктор химических наук, член-корреспондент Академии наук СССР. Б. В. Дерягин родился в Москве в 1902 г.; в 1922 г. окончил физико-математический факультет МГУ. В 1935 г. организовал в Институте физической химии АН СССР лабораторию тонких слоев. Он автор более 900 работ. В 1958 г. он был удостоен Ломоносовской премии АН СССР. Б. В. Дерягину присуждена степень почетного доктора наук Кларксоновским колледжем (США); он избран членом международной Германской Академии Естествоиспытателей «Леопольдина».

Б. В. Дерягин — член редколлегий многих советских и международных журналов.



ДМИТРИЙ ВАЛЕРИАНОВИЧ ФЕДОСЕЕВ — доктор химических наук, заведующий лабораторией Института физической химии Академии наук СССР.

Д. В. Федосеев родился в 1934 г.; в 1956 г. окончил химический факультет Одесского государственного университета.

Специалист по физической химии поверхностных явлений и химической кинетике. Основные работы выполнены в области синтеза алмаза и графита, а также образования новой фазы.

Д. В. Федосеев опубликовал более 100 научных статей. Является соавтором трех монографий и открытия образования нитевидных кристаллов алмаза.

Б. В. Дерягин
Д. В. Федосеев

Библиотечка
Детской
энциклопедии



Алмазы делают химики

Редакционная коллегия
И. В. Петрянов
(главный редактор),
И. Л. Кнуляц,
А. Л. Нарочницкий



Москва
«Педагогика», 1980

ББК 35.46
Д26

Дерягин Б. В., Федосеев Д. В.
Д26 Алмазы делают химики. — М.: Педагогика,
1980. — 128 с., ил. — (Б-чка Дет. энциклопедии
«Ученые — школьнику»).
30 коп.

Книга посвящена синтезу самого твердого минерала — алмаза. Подробно рассказывается о синтезе алмаза при высоких давлениях из растворов углерода в расплавленных металлах и о наращивании алмаза из газовой фазы. Читателям будет интересно узнать о многочисленных фактах использования алмаза в промышленности. Рассчитана на школьников среднего и старшего возраста.

Д 60403-026 55-80. 4306000000
005(01)-80

ББК 35.46

© Издательство «Педагогика», 1980 г.

...Май 1973 г. На заседании Президиума АН СССР присутствующие с интересом слушали доклад о синтезе алмаза. В конце его было продемонстрировано кольцо, украшенное синтетическими бриллиантами. Их изготовили киевские химики.

«Около пяти тысяч лет назад стал известен алмаз миру, и примерно пять тысяч лет увлекался человек красотой и блеском этого замечательного камня, открывая прекрасные страницы его жизни...» — писал об алмазе замечательный знаток камня академик Е. А. Ферсман. Искусственные бриллианты из Киева — одна из страниц новой истории этого удивительного минерала, которую начал и продолжает творить человек.

Она открылась почти три века назад, когда французский химик Лавуазье поведал людям о связи алмаза с углеродом. В конце XVII в. начались неустанные попытки человека получить искусственным путем таинственную разновидность кристаллического углерода. История этого поиска богата славными именами. Лундблад, Холл, Хенней, Каразин, Муассан, Верещагин, Хрущёв и многие другие русские и зарубежные ученые внесли свою огромную лепту в познание природы алмаза и путей его изготовления.

В наши дни искусственные технические (используемые в промышленности) алмазы не новость. Они верно служат людям, приумножая достижения научно-технического прогресса.

Ученые многих стран работают сейчас над технологией получения крупных бриллиантов, и недалеко то время, когда их будут делать быстро и надежно.

Но прежде чем наступит такой момент, в истории искусственного алмаза произойдет не одно событие. Исследователям предстоит трудоемкая работа по совершенствованию уже имеющихся способов синтеза алмаза, таких, как метод высоких давлений или наращивания и выращивания кристалла из газа, а также разработка новых, основанных на последних достижениях различных областей науки.

В этой книге мы попытались рассказать о том, как содружество химии и физики помогло человеку получить искусственный алмаз — материал, о котором в прошлом можно было лишь мечтать.

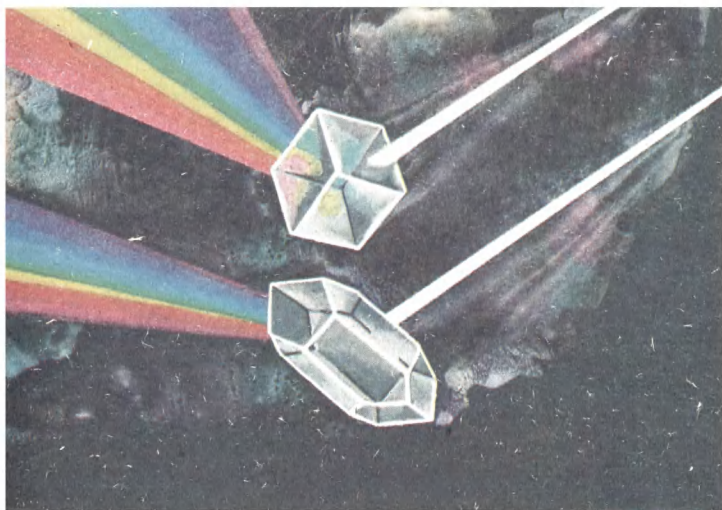
Король минералов

Алмаз — драгоценный камень. Алмаз по праву считается одним из самых дорогих минералов. Даже крохотные алмазики стоят в сотни раз дороже равных им по весу кусочков платины и золота, большие же алмазы просто неоценимы по сравнению с другими драгоценными камнями. Ювелиры огранкой алмаза изготавливают из него бриллиант, который отличается изумительным свойством превращать луч света в веселую радугу. Камень при малейшем движении искрится и переливается — «играет» пестрыми тонами дивных оттенков.

Как известно, луч света состоит из лучей разного цвета. Они составляют спектр, в котором крайними являются красный и фиолетовый лучи. Проходя через разные прозрачные материалы, световой луч преломляется по-разному, причем каждому цвету присущ свой, определенный характер преломления. Материал, пропускающий лучи, характеризуется показателями их преломления и разностью показателей преломления красного и фиолетового лучей. Разность показателей преломления красного и фио-

Алмаз (*вверху*) и кварц (*внизу*). «Игра» алмаза зависит от сильного преломления лучей

в кристалле. Пройдя алмаз, они расходятся веером. Это и есть *дисперсия*.



летового лучей определяет дисперсию материала. «Игра» алмазного кристалла объясняется высокими показателями преломления и высокой дисперсией. Луч белого света, преломляясь в алмазе, дает более широко расходящийся пучок спектральных лучей и поэтому более заметно переливается всеми цветами радуги.

По прозрачности алмазы делят на несколько категорий. В самых прозрачных кристаллах дефекты не видны даже под лупой с 10-кратным увеличением — эти алмазы безупречны. Наименее прозрачны кристаллы, дефекты которых можно обнаружить невооруженным глазом. Однако даже самый чистый кристалл алмаза (его называют алмазом «чистой

Сокровища Алмазного
фонда СССР. 1. Алмаз
«Орлов» (189,62 ка-

рата), вставленный в
скипетр, XVI в.



воды») имеет различные включения и примеси. От их присутствия зависит поглощение кристаллом лучей того или иного участка спектра. Это, в свою очередь, тоже влияет на цветные эффекты алмаза.

Самым дорогим обычно считается бесцветный алмаз. Однако в природе бывают кристаллы алмаза ярких чистых тонов красного, зеленого, голубого и оранжевого цветов. Эти камни за свои качества ценятся еще выше.

Ценность кристалла зависит не только от его прозрачности и цвета, но и от огранки — качества шлифовки и формы готового алмаза. Чаще всего встречаются огранки «роза», «маркиза», «бриллиантовая», в виде грушевидной формы. Бриллиантовая

2. Алмаз «Шах»
(88,7 карата),
XVII в. Имеет боль-

шую историческую,
художественную и ма-
териальную ценность.



огранка самая привлекательная: камень приобретает максимальный блеск, замечательную «игру» и «огонь».

Этого добиваются, придав алмазу форму с 58 гранями, положение которых определяется с геометрической точностью.

Стоимость алмаза определяется и его весом: чем больше камень, тем выше его цена. Вес алмаза измеряется в специальных единицах — каратах (0,2 г). В древние времена в качестве одного из мерил использовали семена рожкового дерева, по-гречески «кератион». Отсюда и пошло название «карат». Наиболее крупные алмазы достигают 200 и более каратов. Самые известные среди них — алмазы «На-

дежда», «Орлов», «Коинур», «Великий Могол», «Шах».

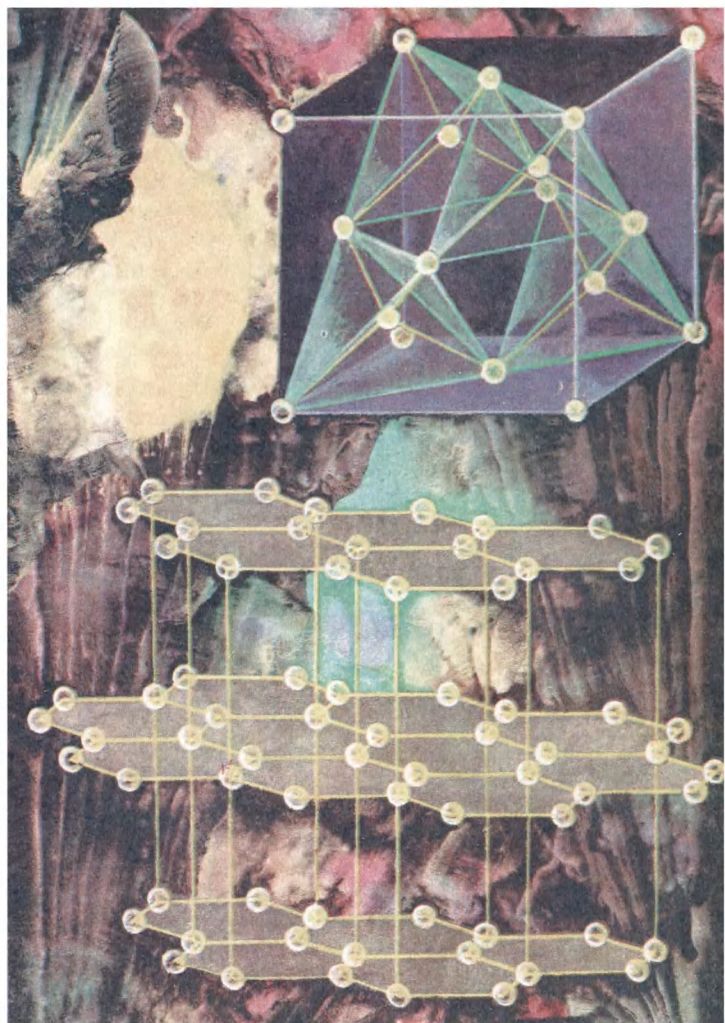
Необыкновенная красота алмаза стала причиной его сложной судьбы. На протяжении многих веков удивительному камню приписывали различные магические свойства: его считали приносящим удачу, счастье, охраняющим верность и вечную любовь, дарящим мужество и вселяющим страх. Особенно крупные алмазы становились символами власти и богатства. Их история наполнена невероятными происшествиями, похищениями и обманами. У каждого большого камня — своя многогранная жизнь. Так, алмаз «Коинур», сияющий сейчас в короне английской королевы, в XIX в. принадлежал афганскому шаху Шуджа. Ради того, чтобы удержать у себя эту величайшую драгоценность, шах пошел даже на пытки, но все равно лишился камня. Бриллиант «Надежда» приносил несчастья всем своим владельцам, начиная с Людовика XIV и кончая американкой Эвелин Уолш. Легенды повествуют о многих убийствах, заговорах и катастрофах, связанных с этим красивейшим кристаллом.

Состав и структура алмаза. Эти легендарные кристаллы, как и все алмазы вообще, состоят из углерода, который очень распространен в природе. Из атомов углерода образуется и графит, и каменный уголь, причем по числу атомов молекулы графита и каменного угля совершенно не отличаются от молекулы бесцветного алмаза. Такой алмаз представляет собой чистейший углерод, а окраску кристаллу придают примеси.

Человек далеко не сразу понял, что алмаз — одна из форм углерода. Такое открытие стало результатом долголетнего исследования алмаза учеными. Сначала в конце XVII в. Исаак Ньютон, изучая преломление света органическими веществами, сде-

лал смелое предположение об органической природе алмаза; затем в 1772 г. известный французский химик Антуан Лавуазье исследовал воздействие сконцентрированного гигантской линзой солнечного излучения на алмаз. Он обнаружил, что алмаз сгорает на воздухе, а продукты реакции вызывают такое же помутнение известковой воды, как и углекислый газ. Английский химик Смитсон Теннан пошел дальше. Нагревая в герметически закрытом золотом сосуде с селитрой одинаковые навески угля, графита и алмаза, он в 1797 г. установил, что образуются одинаковые количества «связанного воздуха». Окончательно убедились в тождественности алмаза углероду англичане Хэмфри Дэви и Майкл Фарадей. В 1814 г. с помощью зажигательного стекла и солнца они сжигали тщательно взвешенные алмаз и графит в чистом кислороде, предварительно измерив его количество в реакционном сосуде. Исследователи убедительно доказали, что после сжигания алмаза образуется только углекислота, и ничего более. Краткая история изучения природы алмаза завершилась в 1913 г., когда отец и сын Брегги получили рентгенограмму алмаза и установили его внутреннюю структуру, т. е. расположение атомов в его кристаллической решетке.

Именно с кристаллической структурой алмаза связаны его удивительные оптические качества, уникальные физические и химические свойства. Минимальная полная ячейка алмаза имеет кубическую решетку, содержащую 18 атомов углерода, из которых 8 расположены в вершинах куба, 6 — в центре его граней, 4 — в центрах четырех (из восьми) кубов, образованных делением элементарной ячейки тремя взаимно перпендикулярными плоскостями. Постоянная кристаллической решетки алмаза (расстояние, на котором полностью повторяется структура) составляет $3,657 \text{ \AA}$ ($\text{\AA} = 10^{-10} \text{ м} = 1 \text{ ангстрем}$),



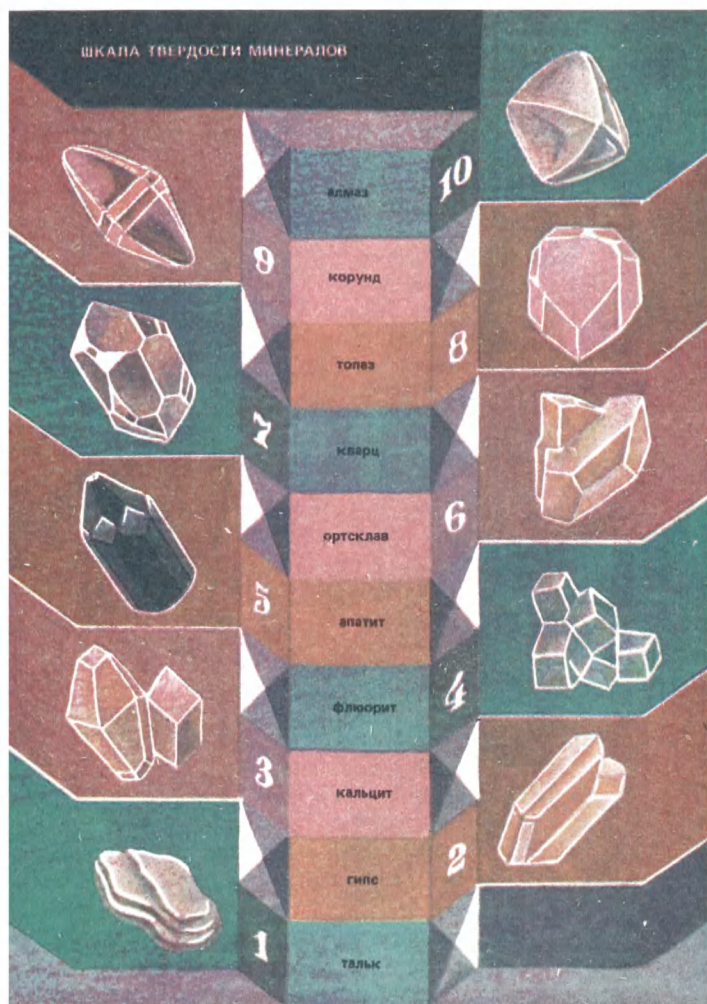
Кристаллическая решетка алмаза (*вверху*) и графита (*внизу*). С кристаллической структурой алмаза связаны его удивительные свойства.

а кратчайшее расстояние между атомами равно $1,54\text{\AA}$. Каждый атом углерода в решетке алмаза имеет четырех эквивалентных соседей, расположенных под углом $109^{\circ}30'$ по отношению друг к другу. В алмазе каждый из четырех валентных электронов вступает в ковалентную связь с одним из электронов соседнего атома. Ковалентная связь характеризуется очень высокой прочностью. Из элементов кристаллической структуры алмаза складываются кристаллы, которые обычно имеют форму октаэдра, ромбододекаэдра, гексоэкоэдра, куба, иногда встречаются комбинации этих фигур.

Алмаз состоит из чистого углерода. Но последний может складывать и другую кристаллическую решетку с другим типом связей атомов в кристаллах, образуя совершенно отличающееся по своим свойствам от алмаза вещество — графит. Графит имеет сложную, слоистую структуру с расстоянием между слоями $3,39\text{\AA}$. Атомы в слое образуют правильные шестиугольники со стороной $1,42\text{\AA}$. Взаимная ориентация слоев такова, что три вершины шестиугольников одного слоя находятся под центрами шестиугольников другого. Поэтому полная повторяемость структуры графита равна удвоенному расстоянию между слоями. Благодаря своей слоистой структуре графит легко расщепляется на чешуйки, но в самом слое атомы углерода связаны друг с другом даже прочнее, чем в алмазе.

Уникальные свойства алмаз получил в результате необычных условий, в которых он формировался миллионы лет назад. Огромная температура и высо-

ШКАЛА ТВЕРДОСТИ МИНЕРАЛОВ



кое давление в недрах Земли заставили атомы углерода построиться в правильные кубические решетки, придавшие минералу непревзойденную твердость.

Алмаз — эталон твердости. Алмаз ценен не только своими необыкновенными оптическими свойствами, которыми отчасти обладают и некоторые другие минералы, например циркон. Алмазный кристалл привлекает ученых и инженеров высокой механической стойкостью.

Механическая стойкость кристалла определяется твердостью — сопротивлением вдавливанию или царапанию его другим предметом. Твердость можно измерять разными способами. Каждый способ имеет свою шкалу твердости и свое распределение кристаллов на этой шкале. Алмаз в любой шкале становится эталоном твердости.

В 1811 г. немецкий минералог Ф. Моос предложил свою шкалу твердости. Шкала Мооса сейчас одна из наиболее известных. Она основана на том, что более твердый материал оставляет царапины на более мягком. В качестве эталонных для шкалы материалов Моос взял 10 минералов: самый мягкий — тальк, его твердость была принята за 1, затем гипс — 2, кальций — 3, флюорит — 4, апатит — 5, ортоклаз — 6, кварц — 7, топаз — 8, корунд — 9 и самый твердый — алмаз — 10 единиц. Любой другой минерал (или вообще любое твердое тело, например стекло, металл и пр.) можно поместить на шкале между двумя минералами, из которых один царапает данное тело, а другой, наоборот, царапается им. Однако такой способ не очень удобен: здесь многое зависит от формы тел и минералов и способа нанесения царапин. К тому же твердость разных граней одного и того же кристалла неодинакова. Например, у алмаза наибольшей твердостью обладает грань октаэдра, наименьшей — грань куба.

Известен и другой способ определения твердости. В отшлифованную поверхность исследуемого тела вдавливают с постоянной силой алмазную четырехгранную пирамиду. Чем меньше площадь образующейся ямки, тем выше твердость опытного образца. Чтобы получить численный показатель его твердости, силу (в кг), с которой вдавливали пирамиду, делят на площадь ямки (в мм^2).

Данный показатель (в кг/мм^2) несколько меняется в зависимости от силы прижима алмазной пирамиды. Особенно сильно измененным получается он у тел с неодинаковыми по всей глубине свойствами. Например, стекло, закаленное быстрым охлаждением расплава, имеет более плотный поверхностный слой: он остыл, сжался и затвердел в первую очередь, а внутренние части, заключенные в образовавшуюся «корочку», сохранили состояние меньшей плотности. В таких случаях удобнее измерять твердость при очень малом вдавливании алмазной пирамиды. Что же касается площади ямки, то она измеряется под микроскопом с сильным увеличением. Специальные приборы для измерения этой микротвердости были разработаны учеными Института машиноведения АН СССР М. М. Хрущёвым и Е. С. Берковичем.

Новый способ дал интересные результаты. Были измерены показатели твердости для кварца — 1100 г/мм^2 , топаза — 1400 , корунда — 2100 , алмаза — $10\,000 \text{ кг/мм}^2$.

Как видим, алмаз и здесь является эталоном твердости. По новой шкале, в частности, легко количественно охарактеризовать твердость тел, которые по этому показателю должны располагаться между алмазом и корундом.

Алмаз хрупкий. Твердость вещества — мера его стойкости. Однако, обладая высокой механической

стойкостью, алмаз считается хрупким материалом. Он разрушается от ударов и, следовательно, имеет невысокую прочность.

Люди долгое время путали эти два важных качества короля минералов — твердость и прочность. Не избежал этого и знаменитый поэт и философ древнего Рима Лукреций Кар. В своей поэме «О природе вещей» он писал:

Что, наконец, представляется нам
затверделым и плотным,
То состоять из начал крючковых
должно несомненно,
Сцепленных между собой наподобие
веток сплетенных,
В этом разряде вещей, занимая в нем
первое место,
Будут алмазы стоять, что ударов
совсем не боятся,
Далее — твердый кремь и железа
могучая крепость,
Так же как стойкая медь, что звенит
при ударах в засовы,

Ошибался Лукреций: алмазы боятся ударов! Именно это свойство — хрупкость — и мешает использованию кристаллов алмаза в резцах для обработки поверхности, имеющей отверстия или углубления. Такой резец испытывает удары о стенки отверстий.

Алмаз химически стойкий. Он очень устойчив химически. Алмаз не растворяется даже при кипячении в серной, азотной, плавиковой кислотах или их смесях, разрушающе действующих на другие минералы. Для него не опасна и кипящая хлорная кислота, легко растворяющая графит. Алмаз медленно окисляется в расплавах щелочей и более стоек, чем графит, при окислении кислородом. Ни молеку-

лы, ни атомы водорода не действуют на алмаз, тогда как графит легко превращается в газ при взаимодействии с атомами водорода.

Без доступа кислорода алмаз выдерживает кратковременный нагрев даже до 2000°C . Однако в среде, где присутствует кислород, при температурах выше 1500°C алмаз легко окисляется и переходит в графит.

Это свойство алмаза ограничивает скорость обработки материалов алмазным инструментом, так как при больших скоростях алмаз от трения нагревается и окисляется кислородом воздуха — происходит химический износ алмаза.

Если механическая твердость и химическая стойкость алмазного кристалла ценились раньше только в ювелирном деле, то с началом технического использования алмаза они играют особую роль. Будучи самым твердым телом, алмаз используется не только для определения твердости других тел, но и для обработки материалов резанием, сверлением, грубой и тонкой шлифовкой, полировкой.

Для применения алмаза в некоторых новых технических направлениях имеют большое значение и другие его уникальные свойства, такие, как высочайшая теплопроводность в сочетании с высоким электрическим сопротивлением. Например, алмазы при температурах выше 100° (по шкале Кельвина) обладают теплопроводностью более высокой, чем даже серебро и медь, причем коэффициент теплового расширения очень мал. Благодаря этому алмаз не боится резких нагревов внешними источниками тепла.

Алмаз является великолепным изолятором и поэтому очень нужен в микроэлектронике. Достаточно сообщить отдельным участкам поверхности алмаза полупроводниковые свойства, и их можно использовать для получения микросхем. Кристаллы алмаза

находят и другое применение в области радиоэлектроники.

Так алмаз, продолжая свою многовековую историю самого красивого драгоценного камня, приобретает и различные специальности.

Каковы же профессии алмаза?

Профессии алмаза

Алмаз-рабочий. Природные алмазы могут быть разного качества. Из тех, которые пригодны для ювелирной обработки, обычно изготавливают бриллианты. Менее качественные естественные алмазы уже считаются техническими и широко используются в промышленности. К техническим относятся примерно 2/3 алмазов, добываемых в природе.

Алмаз издавна применяют для обработки твердых материалов. Например, в Индии в древности были широко распространены инструменты с алмазными наконечниками, в частности ножи с алмазными режущими кромками. В Китае эти инструменты использовались для обработки нефрита. Существует мнение, что 6 тыс. лет тому назад алмазными инструментами пользовались египтяне при постройке пирамид. С помощью алмаза испокон веков шлифуют, полируют, сверлят, режут различные твердые материалы, которые просто невозможно обработать другими средствами.

В современной промышленности почти нет изделий, которых так или иначе не касался алмаз, особенно при тех операциях, когда необходимо высокое качество обработки, например очень точная обработка мелких деталей часов. Вышедшие из-под алмазного резца детали часто не нуждаются в дальнейшей полировке. Природные алмазы также используются при изготовлении инструмента, работающего в очень

тяжелых условиях, например в буровых коронках и долотах. Алмазный буровой инструмент замечательно справляется там, где никакой другой инструмент не выдержал бы и короткое время. Так, он отлично показал себя при бурении древних кристаллических пород Кольской сверхглубокой скважины. Твердость алмаза используют металлообрабатывающие, каменотесные, керамические предприятия, заводы по производству железобетона и стекла. Все рабочие специальности алмаза даже невозможно перечислить.

Алмаз относится к числу абразивных материалов («абразиво» — соскабливание, сбривание). Абразивные материалы готовятся из веществ, обладающих высокой твердостью, прочностью и износостойкостью, частицы которых пригодны для обработки деталей царапанием и истиранием. Кроме алмаза к абразивным материалам относятся, например, кубический нитрид бора, корунд, наждак, карбид кремния. Из абразивных материалов изготавливают порошки, которые используются для обработки как в свободном, так и в связанном состоянии в виде абразивного инструмента.

Абразивными называются инструменты, в которых большое число зерен, например алмаза, закреплено соответствующей связкой. Каждое зерно — режущий элемент, а в абразивном инструменте их много, и это обеспечивает инструменту высокую работоспособность. Даже если одно зерно тупится или вываливается из связки, оставшиеся продолжают свою работу. Связка всегда намного мягче абразивных зерен, и без них она мгновенно бы истерлась, но множество зерен алмаза предохраняют ее от истирания. Важным условием высокой работоспособности алмазного абразивного инструмента является плотное соединение связки с алмазным зерном. Если такого соединения нет, зерно легко вываливается,

практически не поработав. Чтобы этого не происходило, на поверхность алмазов наносят различные переходные слои, цель которых надежнее соединить алмаз со связкой, увеличив сцепление между ними.

В алмазном инструменте, в зависимости от его назначения, используют различные связки. Вулканитовая связка на основе синтетического каучука с различными добавками предназначена для изготовления тонких гибких кругов, применяющихся при чистовых операциях. Керамическая связка (огнеупорная глина, полевой шпат, кварц и другие компоненты) используется во всех случаях, когда не страшна ее повышенная хрупкость и нет ударов. С бакелитовой связкой на основе формальдегидных смол изготавливаются инструменты, предназначенные для работы в условиях относительно низких температур. Инструменты на металлических связках нужны для работы в особо тяжелых условиях.

Советская промышленность выпускает около 2 тыс. разных типоразмеров алмазного инструмента, полностью удовлетворяя запросы техники. Например, алмазные шлифовальные круги предназначены для заточки резцов из твердого сплава и закаленной стали, для непосредственной обработки изделий на станках и автоматических линиях. Круги бывают плоские прямого профиля, плоские с выточкой, конические, с полукругло-выпуклым профилем и многие другие. Выпускаются алмазные цилиндрические головки для внутреннего шлифования, алмазные надфили и хонбруски, алмазные отрезные пилы, алмазные ленты, алмазные карандаши для правки абразивных кругов. Алмазы используются в промышленности и в быту: в галантерейных магазинах можно встретить алмазные пилочки для ногтей.

Содержание алмазов в разных изделиях различно. Так, чашечные круги (АЧК — алмазный чашечный круг) для заточки резцов из твердых сплавов

выпускаются с 50%-, 100%- и 150%-ной концентрацией алмазов. Пусть вас не смущает концентрация алмазов, превышающая 100%. В конце концов все это условно: за 100%-ную концентрацию алмазов в инструменте принято считать содержание алмаза в количестве 4,4 карата в 1 см³ алмазоносного слоя, или 0,88 г/см³. Это соответствует 27 каратам в одном кубическом дюйме — соотношение, впервые принятое в США. Легко доказать, что при 100%-ной концентрации алмаз занимает 25% объема. Действительно, плотность алмаза 3,52 г/см³. Разделив 0,88 г/см³ на плотность алмаза, получим 0,25. Этот результат не зависит от вида связки.

Алмазный инструмент позволяет увеличить скорость и улучшить качество обработки всевозможных материалов, в том числе перспективных в новой технике, что нередко просто невозможно сделать без использования этих чудо-кристаллов. Поэтому уровень использования алмаза характеризует мощность и эффективность промышленного потенциала страны. В этой связи интересен расчет В. Н. Бакуля, приведенный в его брошюре «Алмазы; их прошлое и настоящее». Он характеризует потребность страны в алмазах, исходя из их количества, используемого на 1 млн. т выплавленной стали. Согласно расчетам, при 100%-ном использовании алмазной обработки в уже освоенных отраслях промышленности необходимо 400 тыс. каратов на 1 млн. т выплавленной стали. В 1970 г. мировая (без СССР) выплавка стали составила 450 млн. т, так что требовалось 180 млн. каратов алмазов. Фактически же было использовано 45 млн. каратов, т. е. 25% возможного.

Кстати, что такое 450 млн. т стали и 45 млн. каратов алмаза? Представьте себе стальной куб со стороной около 400 м и алмазный кубик со стороной меньше 1,5 м. Их объемы различаются более чем в 20 млн. раз. Сейчас промышленность выпускает та-

кие большегрузные самосвалы, каждый из которых способен увезти за один рейс годовой выпуск алмазов во всем мире.

О значении алмазов для индустрии говорит и заключение американских экономистов, считающих, что без использования алмазов промышленный и военный потенциал США снизился бы вдвое. Как видим, алмазы являются и стратегическим материалом.

Алмаз-исследователь. Замечательные свойства алмаза позволяют ему трудиться не только рабочим, но и исследователем. Он неприменимый участник работы высокоточных приборов: из алмаза делают камневые опоры в хронометрах высокого класса. Некоторые кристаллы алмаза очень чувствительны к радиации — это их свойство используется в алмазных дозиметрах.

Алмаз отлично чувствует тепло и холод. Термометры, работающие на основе алмаза, улавливают температурные изменения в тысячные доли градуса. Высокая теплопроводность алмаза пригодилась и в космических исследованиях. Специалисты по аэронавтике и исследованию космического пространства в США применили алмаз для измерения температуры звезд. Реактивный самолет поднимает в верхние слои атмосферы телескоп, который фокусируется затем на определенной звезде. На пути светового луча помещается тонкий, как бумажный лист, алмазный диск. Он чувствует неуловимые другими средствами изменения тепла и передает это специальному датчику, который уже позволяет измерить температуру далекого космического тела.

Но этим служба алмаза в космосе не ограничивается. Ведь алмаз — единственный материал, пропускающий инфракрасные лучи, и при этом способен выдержать и низкую температуру, и вакуум ко-

смического пространства, и невыносимую жару, и давления, в сотни раз превышающие обычное земное. Американские ученые снабдили зонд, исследующий агрессивную атмосферу Венеры (температура 500°C и давление 100 кгс/см^2), алмазным окном. Через это прозрачное окно проходило инфракрасное излучение, и приборы смогли исследовать атмосферу этой планеты, и в частности уточнить состав густых венерианских облаков.

Алмаз-исследователь гораздо моложе алмаз-рабочего. Но у него большое будущее — ведь человек, познавая мир, изучая Землю и космос, все чаще и чаще сталкивается с загадочными явлениями, требующими для своего познания все более сложных, а главное, точных и чувствительных приборов. И здесь не обойтись без короля минералов, который уже сейчас совершенно незаменим во многих производственных и научно-исследовательских процессах.

Но к сожалению, в природе этот замечательный кристалл встречается крайне редко, добыча его обходится чрезвычайно дорого. Поэтому человек издавна стремился получить алмаз искусственным путем. Однако, прежде чем синтезировать чудо-минерал, пришлось начать длительную, утомительную осаду его природных тайн — осаду, которая, пожалуй, не снята и до сих пор. Мы стремимся понять до мельчайших тонкостей естественный механизм образования алмаза и попытаться точно воспроизвести движущие его процессы в лаборатории, а затем и на промышленном предприятии.

Что же узнали мы о природном алмазе?

Алмазы в природе

Коренные месторождения. Это один из основных типов месторождения алмаза. Обычно они представляют собой диатремы — трубчатые полости в земной коре, которые заполнены глубинной породой — кимберлитом. Диатремы располагаются почти вертикально и при этом пересекают другие породы: древние — кристаллические и более молодые — осадочные (известняки, глины, угли и др.). Такие алмазные трубки находятся, например, в Южной Африке и в Якутии. Они, как правило, имеют округлое или эллипсовидное сечение с диаметром от десятков до сотен метров. Кимберлит, находящийся внутри трубок, и содержит алмазы. Содержание их редко превосходит тысячные доли процента от всей массы породы. Алмазы в кимберлите расположены неравномерно. Обычно встречаются вкрапления единичного кристалла, реже — алмазные сростки, и никогда не бывает крупных скоплений алмазов, находящихся в одном месте.

Происхождение алмазных трубок сейчас установлено практически точно, а образование самих алмазов еще остается загадкой. Большинство ученых считают, что кимберлитовые трубки образовались в результате поднятия магмы, богатой газами. Скорее всего, магма поднималась по трещинам в породах, а когда сопротивление оставшегося до поверхности слоя земной коры становилось меньше давления в магме, происходил взрыв.

Эта теория дает диатремам свое название — трубка взрыва.

Теории происхождения алмазов еще нет, но существует несколько гипотез. Основные различия в них заключаются в вопросе о глубине образования алмазов и об источнике углерода, идущего на создание кристаллов алмаза. Очень распространена гипотеза

академика В. С. Соболева, крупнейшего знатока алмазных месторождений. Он первым указал на возможность нахождения коренных месторождений алмазов в Сибири. По мнению В. С. Соболева, алмазы кристаллизуются в самой кимберлитовой магме на ранних этапах ее развития из присутствующей в ней углекислоты; они возникают на большой глубине до взрыва и затем выносятся на поверхность при движении магмы и взрыве.

В последнее время усиленно разрабатывается гипотеза В. Г. Васильева, В. В. Ковальского и Н. В. Черского: алмазы образуются в результате взаимодействия кимберлитовой магмы с углеводородами, которые сопутствуют ей в трубках взрыва. По этой гипотезе алмазы возникают на более поздней стадии формирования алмазной трубки.

Есть еще целый ряд гипотез о происхождении алмазов, которые сейчас обсуждаются учеными.

Алмазные трубки были обнаружены в Южной Африке в 1871 г. около городка Кимберли и получили название кимберлитовых. До открытия Якутского месторождения эти трубки оставались практически единственным проявлением коренных месторождений. 21 августа 1954 г. геологом Л. А. Попугаевой была открыта «Зарница» — первая алмазоносная трубка в СССР. Уже в следующем году Ю. И. Хабардин и Б. Н. Елагин разведали трубку «Мир». За этим последовало обнаружение в Якутии еще целого ряда промышленных месторождений алмазов. В 1957 г. за это открытие группе геологов была присуждена Ленинская премия.

Коренные алмазные месторождения кимберлитового типа имеют промышленное значение. Однако существуют еще коренные месторождения мелких алмазов перидотитового типа. Они приурочены к глубинным породам, и разрабатывать их промышленным способом сейчас не рационально.

Россыпные месторождения. Во всем мире наибольшее количество алмазов (более 80 %) добывается из россыпных месторождений. Россыпи имеют разное происхождение и связаны с выветриванием коренных алмазоносных пород и перемещением алмазов ветром, водой, ледниками. При этом может происходить естественное обогащение алмазов. Описаны случаи, когда в одном кубическом метре породы находили до тысячи каратов алмазов. В россыпях зачастую число высокосортных и крупных алмазов бывает большим, чем в коренных месторождениях алмазов, поскольку в процессе переноса происходит отделение крупных кристаллов от мелочи и осколков.

В 1970 г. в капиталистических и развивающихся странах было добыто около 36 млн. каратов алмазов, в том числе около 14 млн. — в Заире, 1,5 млн. — в Республике Конго, около 2,5 млн. — в Анголе, свыше 8 млн. — в ЮАР и Намибии. Капиталистический способ производства связан с грабительским отношением к природным богатствам слаборазвитых стран вообще и к месторождениям ценных минералов в колониальных и развивающихся странах в частности. Собственный корреспондент «Правды» В. Коровиков писал в 1977 г. об опустошении намибийских недр международными монополиями: «Самое прибыльное дело в Намибии — добыча алмазов в прибрежных песках и из древних морских террас. Добычу с помощью мощной техники ведет компания «Консолидейтед даймонт найс» — дочернее предприятие мировой алмазной монополии «Де Бирс», принадлежащая известному южноафриканскому бизнесмену Гарри Опенгеймеру. Ежегодно из намибийских недр извлекают около полутора миллионов каратов драгоценных кристаллов. Алмазы Намибии знамениты тем, что большая часть добычи — это ювелирные камни. В последнем отчете о деятельно-



Коренное месторождение алмазов — кимберлитовая трубка. *Вверху* — на поверхности Земли упавший метеорит. В метеоритах были обнаружены алмазы.

сти «Де Бирс» за 1976 г. приведены очень показательные цифры. Намибия дала 10% всей добычи алмазов на рудниках компании, что принесло 25% всех ее прибылей. А прибыли эти поистине сказочные. В 1976 г. они составили после уплаты налогов 337 млн. рандов (почти 400 млн. американских долларов). Богатейшие россыпи в Намибии усиленно разрабатываются. В итоге значительная часть россыпей уже истощена, а вся алмазоносная область к северу от устья реки Оранжевой будет опустошена в ближайшие десять — пятнадцать лет».

Бедные россыпи алмазов, не имеющие промышленного значения, есть во многих странах. Практически на Земле везде встречаются отдельные кристаллики алмаза. В нашей стране их находят не только в Сибири и на Урале, но и на Среднерусской возвышенности, на Украине. Иногда такие находки связывают с падением на Землю в доисторические времена гигантских метеоритов.

Впервые присутствие алмазов в метеоритах установили в 1888 г. русские ученые, преподаватели Петербургского лесного института М. В. Ерофеев и П. А. Лачинов. Они обнаружили алмазы в каменном метеорите, упавшем близ села Новый Урей (ныне село Карамзинка Горьковской области). Такие метеориты получили название уреилитов.

В 1891 г. американские ученые обнаружили алмазы в осколках метеорита, упавшего в Каньоне Дьявола (США, штат Аризона). Кратер на месте падения этого гигантского космического тела имеет поперечник около 1200 м и глубину до 184 м. По

Алмазы из досыпей.



оценке специалистов первоначальная масса метеорита могла быть от 50 тыс. до 3 млн. т, а его скорость при ударе составляла 12—20 км/с. Аризонский метеорит относится к числу железных, и вокруг места падения исследователи собрали много тонн метеоритного железа. Оно сохранилось прежде всего благодаря суевериям местных индейцев, для которых и кратер, и все связанное с ним было священным. В Европе же люди обычно использовали метеоритное железо, и первое железо, примененное здесь в хозяйстве человеком, было метеоритным.

Алмазы в метеоритах представляют собой небольшие кристаллики, размером в несколько микрон. Самым интересным оказалось то, что наряду с алмазом, имеющим обычную кубическую структуру,

в метеоритах обнаружили кристаллы новой, гексогональной модификации. Этому кристаллу и присвоили название лонсдейлит, в честь Кетлин Лонсдейл — известной исследовательницы структуры алмазов.

Лонсдейлит в метеорите Каньона Дьявола составляет около трети общего количества алмазов, найденных в нем.

Алмазы в метеоритах образовались в результате столкновений метеоритов, движущихся с огромной скоростью в космическом пространстве, друг с другом (в основном в поясе астероидов) или с Землей. Возникающие при этом высокие давления и температуры создают благоприятные условия для кристаллизации алмаза из содержащегося в метеоритах углерода.

При падении метеоритов на Землю образуются углубления — гигантские метеоритные кратеры. В них могут быть обнаружены неправильной формы мутноватые алмазные зерна, имеющие вид обломков. Алмазы, несомненно, образовались при падении гигантского метеорита на углесодержащие породы.

Классификация алмазов. В различных условиях возникают алмазы разных видов, и каждая из разновидностей алмазов может иметь свою область применения. Для точного распознавания и правильного практического исследования того или иного вида алмазов важна их научно обоснованная классификация.

Человека сначала интересовали только крупные алмазы, из которых изготавливали бриллианты — эти алмазы всемирно известны, они являются произведениями искусства, и их знают по именам. Но в наше время в связи с техническим использованием алмаза становится нужнее четкая классификация всех его видов, а создание такой классифи-



«Кулинан» (3106 каратов) — самый крупный алмаз, найденный в природе. В *середине* — два из 105 бриллиантов, полученных из «Кулинана»: «Кулинан I» (530,2 карата), «Кулинан II» (317,4 карата). Для сравнения между ними бриллиант в 1 карат. *Внизу* — некоторые природные формы алмазов.

кации — дело далеко не простое. В этой области большую работу проделал известный советский ученый Ю. Л. Орлов. Все природные алмазы он разделил на две большие группы: монокристаллы и поликристаллы — поликристаллические образования, а группы — на десять разновидностей.

К монокристалльным алмазам — первым пяти разновидностям — относятся как прозрачные, хорошо ограненные кристаллы, так и алмазы с различными включениями, окрашенные и непрозрачные.

Поликристаллические формы алмазов — это балласы, борт и карбонадо. Балласы имеют радиально-лучистое строение и по форме близки к шарам. Борт также представляет собой сrostки отдельных

кристаллов алмаза. Несколько особое место занимает десятая разновидность — карбонадо, мелкокристаллические образования. Карбонадо сильно отличается от других алмазов и может рассматриваться не только как разновидность поликристаллических образований алмаза, но и как разновидность самого минерального вида — алмаза. Карбонадо состоит из мелких (до 20 микрон) кристалликов алмаза, как бы спеченных между собой.

Классификация природных алмазов, предложенная Ю. Л. Орловым, относится к разряду минералогических. Техническая классификация алмазов более подробна и включает в себя множество групп и типов.

Природные алмазы даже «чистой воды» не совсем чисты и кроме углерода содержат другие включения. Разумеется, в алмазах разных разновидностей и различных месторождений их количество не одинаково. Основными примесями в алмазах бывают водород, бор, азот, кислород, натрий, алюминий, кремний. Практически в алмазах можно найти все элементы таблицы Д. И. Менделеева.

В этой книге мы расскажем о получении искусственных алмазов, оставив в стороне все, что связано с поисками и находками алмазных залежей, добычей алмазов и их переработкой. Всех интересующихся этими вопросами мы отсылаем к увлекательной книге Т. И. Шафрановского «Алмазы». Здесь же мы только обратим внимание на удивительный факт: многие находки природных алмазов связаны с детьми. Действительно, первый алмаз в Южной Африке в 1867 г. нашли дети, которые играли с этим блестящим камешком. Разумеется, нашелся взрослый охотник за страусами, который этот камешек отобрал. Первый кристаллик алмаза на Урале нашел четырнадцатилетний Павел Попов в 1829 г. на Крестовоздвиженском золотом прииске. Первые ураль-

ские алмазы были подарены известному географу и путешественнику А. Гумбольдту, путешествовавшему в то время по России.

Люди постепенно проникали в тайны алмаза, открывали его свойства, состав, месторождения. Появились догадки и об условиях возникновения этого чудо-кристалла. Когда ученые немало узнали о природном алмазе, появилась возможность осуществить давнюю мечту о получении алмаза искусственного. Какова же история синтетического алмаза?

Три периода в истории синтеза алмаза

Интуитивный (эмпирический) период. Практически сразу же после того, как стало очевидно, что графит и алмаз состоят только из углерода, начались попытки синтезировать алмазы.

Известный русский общественный деятель В. Н. Каразин производил опыты по сжиганию угля, стараясь создать алмаз. К сожалению, подробностей его экспериментов не сохранилось, но важно, что эти опыты проводились направленно, и в результате в 1823 г. были получены очень твердые кристаллики. Лабораторное исследование показало их тождественность алмазу.

В 1880 г. эксперименты по синтезу алмаза поставил английский ученый Хенней. В заваренных наглухо стальных трубах типа оружейных стволов он нагревал смесь углеводородов с солями лития и натрия. Трубы калились докрасна целый день, и лишь немногие из них выдержали столь тяжелое испытание. В одной из невзорвавшихся труб Хенней обнаружил более десятка блестящих кристаллов, которые царапали корунд (следующий за алмазом по твердости минерал), имели плотность около $3,5 \text{ г/см}^3$, сгорали без остатка в пламени горелки, не растворялись в плавиковой кислоте.

Всемирную известность получили опыты французского ученого Анри Муассана, широко использовавшего в своих исследованиях изобретенную им электрическую печь. Муассан растворял в кипящем железе чистый углерод — сахарный уголь и выливал этот раствор в холодную воду. Ученый рассуждал примерно так: железо в разогретом состоянии растворяет значительно большее количество углерода, нежели в холодном, поэтому при охлаждении лишний углерод должен выделяться в свободном состоянии в виде графита, а может быть, и в виде алмаза. Железо к тому же, в отличие от большинства металлов, при застывании не уменьшается в объеме, а увеличивается. Застывшая сразу же при охлаждении верхняя корка будет мешать расширению внутренних слоев, сжимать их и приведет к существенному увеличению давления. А для того, чтобы графит перешел в алмаз, необходимы как раз высокие давления — ведь графит менее плотно сложен из атомов углерода, нежели алмаз. Таким образом, по мысли Муассана, создавались подходящие условия для кристаллизации алмаза.

Слиток чугуна (растворение углерода в железе приводит к образованию чугуна) долго растворялся в различных кислотах, и в результате Муассан выделял несколько крупинок, в основном черного цвета. Эти крупинки царапали корунд, почти полностью сгорали в кислороде, имели плотность выше 3 г/см^3 . Ученый сообщил о своих опытах в 1899 г.

В том же году профессор Петербургской Военно-медицинской академии К. Д. Хрущёв на заседании Санкт-Петербургского минералогического общества сделал сообщение о своих исследованиях. Он также растворял углерод в жидком металле, но использовал серебро. Серебро, как и железо, увеличивает свой объем при застывании. «Последовавшее затем растворение получившегося слитка, — говорил Хру-

щёв, — показало, что часть выделившегося углерода имеет свойства алмаза. Порошок его состоит из прозрачных бесцветных кристаллических осколков и пластинок, сильно преломляющих свет, совершенно изотропных, царапающих корунд и сгорающих в углекислоту с незначительным остатком золы».

Каких только идей не выдвигали, чтобы получить искусственный алмаз. Л. Франк предлагал искать алмазы в стали (до ее проката) на металлургических заводах. Англичанин Ч. Парсонс, изобретатель реактивной паровой турбины, разлагал ацетилен — два атома водорода и два атома углерода, помещенный в стволе ружья, выстреливая в него пулей со стороны дула. Француз Лионэ предлагал подвергать электролизу сероуглерод: сера выделяется на оловянном электроде, а углерод — в виде алмаза, конечно, на золотом электроде. Английский ученый У. Крукс, открывший ряд явлений в газоразрядных трубках, пытался получить алмаз в стальной бомбе, начиненной взрывчаткой.

Здесь перечислены только более или менее серьезные попытки синтезировать алмазы.

В 1917 г. немецкий физико-химик Руфф предпринял очень тщательную проверку всех опубликованных способов синтеза алмаза и пришел к такому заключению: «Кроме Муассана, никому не удалось получить искусственный алмаз. Возможно, что Муассан получил его, но это не доказано...»

Кристаллы, принимаемые за алмаз, были карбидами сложного состава, имеющими большую твердость. Особняком стоят алмазы Хеннея — 12 крупинок, полученных им, хранятся в Британском музее. В 1943 г. Банистер и Лонсдейл провели их рентгеновские исследования и обнаружили, что 11 кристалликов действительно являются алмазами. В происхождении этих алмазов далеко не все ясно. Сам Хенней говорил, что в некоторые из своих труб он

добавлял кристаллики алмаза в качестве затравки, но искусственные кристаллы алмаза выросли там, где затравки не было.

Более тонкое исследование алмазов Хеннея путем изучения спектра их свечения при освещении ультрафиолетовым светом доказало, что они являются природными алмазами. Возможно, алмазы были заранее помещены ассистентами Хеннея, чтобы утешить его в настойчивых попытках добиться своей цели.

Сомнения в достоверности результатов Хеннея возникли еще ранее и были основаны на неудачных попытках повторить его опыты и на несоответствии условий его экспериментов области стабильности алмаза, установленной позднее. Однако эксперименты, проведенные при участии авторов настоящей книги, показали, что образование алмаза может происходить и в области его метастабильности.

Вероятность зарождения алмазного кристалла много меньше вероятности появления зародыша графита, но все-таки она существует. Если тем или иным путем предотвратить образование графита, то могут зародиться и расти кристаллы алмаза. Вместе с тем в последнее время сотрудники Института физики высоких давлений АН СССР выявили, что для разных углеродных материалов переход в алмаз происходит при различных температурах и давлениях. Так, если расчеты О. И. Лейпунского дают для перехода графита в алмаз значение 50 000 ат при 1000° К, то для перехода стеклоглерода в алмаз при той же температуре требуется всего 15 000 ат.

Но мы забежали несколько вперед. По словам О. И. Лейпунского, «работой Руффа закончился эмпирический период синтеза алмаза. Стало ясно, что алмаз нельзя сделать наугад. Необходимо точно установить температуру и давление, выше которых алмаз устойчивее графита, и производить кристаллизацию именно в этих условиях. Определение усло-

вий получения алмаза было содержанием теоретического периода истории проблемы создания искусственных алмазов».

Теоретический период. Первым ученым, который пытался теоретически определить область стабильности алмаза и графита и найти границы между этими областями, был немецкий физик Симон. Он построил зависимость между давлением и температурой, при которых имеется равновесие алмаза и графита. Результаты Симона показали, скорее, характер этой зависимости, но не могли быть точными, поскольку в 1926 г., когда он выполнял свои расчеты, многие величины были измерены недостаточно надежно.

Советский исследователь О. И. Лейпунский уже имел в распоряжении очень точные значения теплотемкостей алмаза и графита, а также теплот их сгорания, полученные в 1937 г. американцами Россини и Джессопом. Опираясь на их данные, Лейпунский определил кривую равновесия графит — алмаз. Эта работа, завершенная Лейпунским в 1939 г., считается классической. Ее численные результаты практически не изменились до сих пор, несмотря на большое количество уточнений и поправок.

Лейпунский пришел к важному выводу: выгоднее кристаллизовать алмаз из раствора в расплавленных металлах, а не путем прямого перехода графита в алмаз. И основная причина этого — большая подвижность атомов углерода в растворе, нежели в кристаллической решетке графита.

Ученый упомянул и о других возможностях синтеза алмаза: наращивании затравочных алмазных кристаллов в газовой фазе, получении крупных поликристаллических алмазов путем спекания мелких алмазных порошков, а также сформулировал необходимые условия получения искусственного алма-

за — сочетание среды, давления и температуры. Это открыло новую эру в синтезе алмаза.

Научное предвидение выдающегося советского ученого поразительно. Все предложенные им способы осуществились не только в лабораторных условиях, но и в промышленности.

Нападение фашистской Германии на СССР превратило экспериментальные работы по искусственному алмазу. Пришлось решать другие задачи, более необходимые для страны в тот грозный час. После войны Лейпунский алмазами больше не занимался. В 1942 г. другому советскому ученому — Д. А. Франк-Каменецкому удалось случайно уделить немного времени и сил давно интересующей его проблеме создания алмаза. Он решал теоретические вопросы синтеза алмаза из газовой фазы. К сожалению, выполненная в тяжелое военное время оригинальная работа так и не была опубликована.

С тех пор прошло много лет. Наука далеко шагнула вперед, и сейчас фазовая диаграмма углерода, над которой когда-то работал Лейпунский, распространена до миллиона атмосфер и до 5000°K . В фазовой диаграмме углерода, рассчитанной Банди, нашлось даже место для еще одной модификации — углерода-3 (металлического углерода). Под действием давления около 600 тыс. ат алмаз должен переходить в металлический углерод. Экспериментальные работы академика Л. Ф. Верещагина и других исследователей подтвердили возможность такого перехода.

Экспериментальный период. В 1953 г. группе шведских ученых наконец удалось синтезировать алмаз. Однако они не сообщили о своем достижении, надеясь получить более крупные кристаллы. Промедление сослужило первооткрывателям плохую службу. В 1955 г. американские ученые Банди,

Фазовая диаграмма углерода. Под давлением около 600 тыс. ат алмаз должен переходить в металлический углерод.

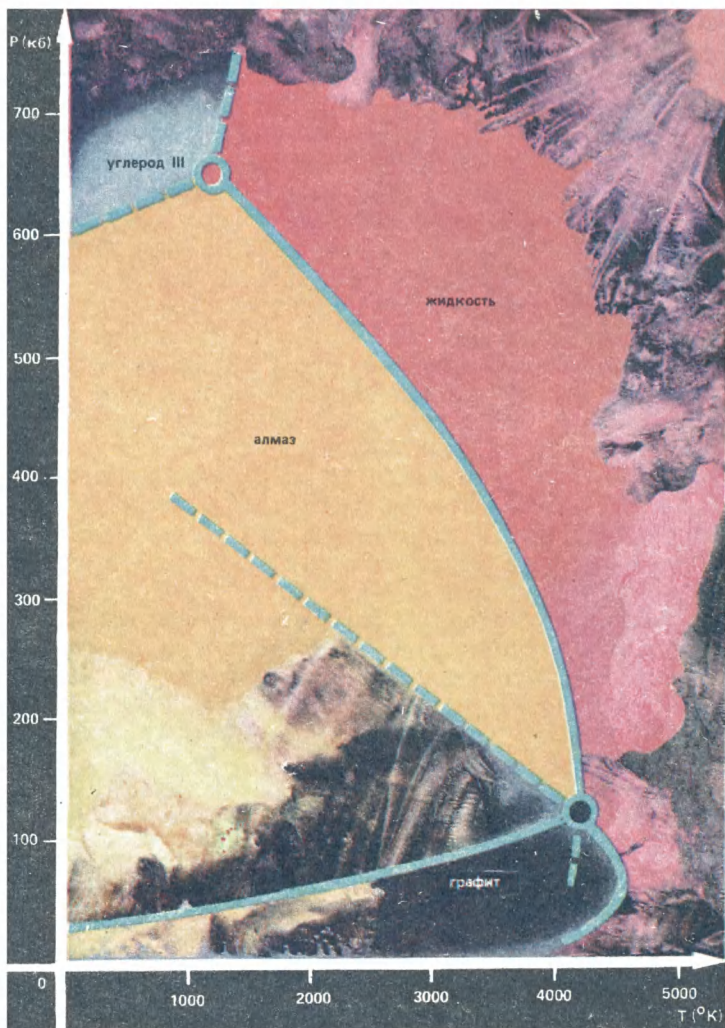
Холл, Стронг и Венторф опубликовали статью о синтезе алмаза в своей лаборатории и были признаны в этой многовековой «алмазной скачке», хотя в действительности они были вторыми.

В конце 50-х гг. алмаз был синтезирован и советскими учеными — сотрудниками Института физики высоких давлений. Работы возглавлял академик Л. Ф. Верещагин. О замечательном достижении советских химиков сообщил на июльском (1960 г.) Пленуме ЦК КПСС президент АН СССР М. В. Келдыш.

Но создать алмаз в лаборатории — это сделать лишь полдела. Главное — наладить его производство в промышленности. А это в первую очередь связано с решением труднейших проблем разработки промышленной технологии алмазного синтеза. Группа ученых Украинского института сверхтвердых материалов (ныне относится к системе АН СССР) под руководством В. Н. Бакуля успешно справилась с этими трудностями. На институтском опытном заводе была изготовлена промышленная партия алмазов и изделий из них.

В наши дни во многих странах (ЧССР, Англия, Япония, Франция, Ирландия и др.) налажен выпуск искусственных алмазов. Постоянно совершенствуются и методы синтеза алмаза: техника и промышленность непрерывно требуют новых видов сверхтвердых материалов повышенного качества.

Массовый выпуск искусственного кристалла доказал правильность построенной учеными теории его синтеза. Какова же суть этой теории?



Общее понятие нуклеации

Начальная стадия образования кристалла. Прежде чем говорить о росте уже имеющегося кристалла, следует рассмотреть самую начальную стадию его образования. Вот имеется раствор соли в воде. Вода при данной температуре может растворить строго определенное количество соли — это **равновесная растворимость**. Затем растворим соль при высокой температуре и охладим этот раствор до более низкой. Тогда раствор будет пересыщенным, и из него начнут выпадать кристаллы соли. Отношение количества вещества, растворенного в жидкости, к количеству вещества при равновесной растворимости называют **пересыщением**. Пересыщение — движущая сила процесса кристаллизации.

Теперь возьмем вместо воды расплавленный металл, а вместо соли — графит и проведем ту же операцию. При низких давлениях (например, атмосферном) в растворе образуется графит, а при высоких давлениях — алмаз.

Проделаем подобный опыт с водяным паром. При небольшом охлаждении водяных паров в воздухе образуются капельки воды, а при сильном — льдинки. Во всех этих примерах движущая сила, переводящая систему из одного состояния в другое, — пересыщение.

Эти процессы изучает раздел физической химии, посвященный образованию новой фазы. В него, в свою очередь, входит раздел о начальной стадии образования новой фазы — образовании ее зародыша. Этот раздел физической химии носит название **теории образования зародышей, теории нуклеации**.

Что такое нуклеация. Греческому слову «нуклеос» (ядро) повезло: его использовали для создания нескольких важных научных терминов. В физи-

ке это нуклоны — частицы, образующие ядро атома. В биологии это нуклеиновые кислоты — главные составляющие ядра клетки. В физической химии это нуклеация — процесс образования критического зародыша капли (или кристалла).

Почему именно критического, будет сказано чуть позже, а сейчас посмотрим, что же нужно для того, чтобы из паров какого-нибудь вещества образовалась капелька. Для этого нужно, чтобы две молекулы пара столкнулись и образовали двойняшку, затем к ним присоединилась третья молекула, потом четвертая и т. д.

Однако подобный комок молекул растет вовсе не так спокойно и бесперебойно, как растет, скажем, из слипающихся снежинок снежный ком. Одни молекулы могут прилипнуть, а другие в то же самое время отрываться. И все зависит от того, какой процесс идет быстрее — прилипание или отрыв молекул.

Эти процессы повсеместны: в атмосфере, в жидкости, в промышленных аппаратах, при горении, даже при движении самолета, оставляющего за собой хвост тумана.

Для тех, кто хочет знать подробнее

Образование новой фазы. Физическая химия называет фазой однородный по составу объем какого-нибудь газа, жидкости или твердого тела. Обычно мы имеем дело с соседством двух, трех или более фаз, границами между которыми служат поверхности их раздела. Так, стакан воды включает три фазы: вода, воздух, стекло — и три фазовые поверхности раздела: вода — воздух, вода — стекло, стекло — воздух.

При понижении температуры воздуха водяные пары становятся пересыщенными и, конденсируясь, образуют капли. Внутри перегретой выше точки кипения жидкости появляются пузырьки пара. При охлаждении воды кристаллизуется лед. При испарении и концентрировании водного раствора соли выпадают ее кристаллы... Все это примеры образования новой фазы, и одним из частных случаев такого процесса является получение кристаллов алмаза.

Вода в условиях нормального атмосферного давления кипит и замерзает при определенных температурах. Точные значения температур этих двух фазовых переходов воды использованы в качестве базы для конструирования температурной шкалы Цельсия. Одна базовая точка — температура образования льда — 0° , другая — температура кипения воды — 100° . Однако, если воду тщательно очистить от пылинок и поместить в виде взвешенной капли в другую жидкость близкого удельного веса, с которой она не смешивается, то вода замерзнет при значительно более низкой температуре. Рекордное переохлаждение воды достигает -40° . В то же время вода, налитая в очень чистую свежевыдутую стеклянную ампулу, вскипает при температуре выше 100° на несколько десятков градусов.

Занимательный парадокс: чем тщательнее ставить такие опыты и очищать от примесей вещества, тем больше ошибка, получающаяся при составлении термометрической шкалы. Причина парадокса вскрылась после внимательного рассмотрения самых начальных стадий зарождения новой фазы.

Нуклеация при конденсации паров. Пар, находящийся в термодинамическом равновесии с жидкостью, считается насыщенным. В системе насыщенного пара и жидкости поверхность раздела фаз в единицу времени пересекает в обе стороны равное число молекул: сколько их вырывается из жидкости и переходит в пар, столько же возвращается в жидкость из пара. Капелька жидкости в паре находится в равновесии, если давление окружающего пара превышает давление пара насыщенного. Иначе говоря, пар становится пересыщенным. Величина превышения давления зависит от плотности пара, радиуса капли, ее поверхностного натяжения и плотности. Впервые формулу этой зависимости получил английский физик Вильям Кельвин.

Из формулы видно, что чем меньше радиус капли, тем больше для ее равновесия должно быть превышение давления пара. Или наоборот: чем меньше пересыщен пар, тем больше должен быть радиус капли, находящейся с ним в равновесии. При определенном значении давления пересыщенного пара капли, радиус которых меньше требуемого, стремятся испаряться и, следовательно, еще больше уменьшаются в размерах. Капли большего размера, наоборот, стремятся расти дальше. Капля же размером, соответствующим давлению окружающего ее пересыщенного пара, находится в неустойчивом с ним равновесии и имеет равные возможности расти дальше или начать испаряться. Такая капля называется **критическим зародышем**, а процесс ее образования — **нуклеацией**.

Шансы, учитывающие случайный характер процессов при-

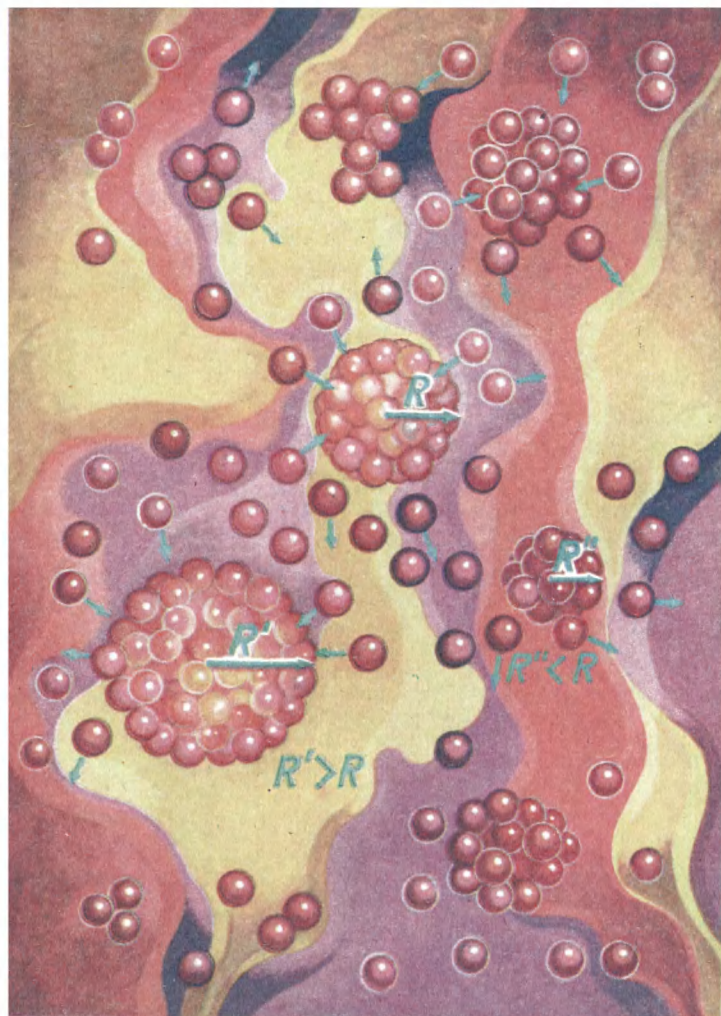
соединения новых молекул пара к молекулярному агрегату и их вылет из него, тем меньше, чем больше прирост энергии, затрачиваемой для получения критического зародыша. Этот прирост равен разности поверхностной энергии капли и энергии, которая выделяется за счет перехода пара в жидкость.

Сначала с увеличением размера капли затрата энергии растет, потому что перевешивает влияние поверхностной энергии, пропорциональной квадрату радиуса капли. При значении радиуса, равном радиусу критического зародыша, затраты энергии достигают максимума. Затем они уменьшаются, поскольку берет верх энергия перехода пара в жидкость, пропорциональная объему капли, т. е. кубу радиуса. В процессе нуклеации критический зародыш находится в таком же неустойчивом равновесии, как шар на шаре.

Американский физик-теоретик Дж. Гиббс показал, что необходимый прирост энергии (работа образования критического зародыша) равен одной трети поверхностной энергии капли, т. е. пропорционален квадрату радиуса капли. Но, как отмечалось раньше, чем меньше пересыщен пар, тем больше должен быть радиус критического зародыша и, следовательно, больше работа его образования.

Допустим, что из пара все же образовалась капелька, которая достигла и превзошла размер критического зародыша. Но для этого на ней должна была сконцентрироваться избыточная энергия. Это возможно только за счет случайных колебаний — флуктуаций, происходящих в результате беспорядочного теплового движения молекул. Чем больше необходимый прирост энергии, тем реже будет осуществляться ее аккумуляция в капле за счет флуктуаций. Поэтому число образующихся в среднем за единицу времени критических зародышей — скорость нуклеации — будет падать с уменьшением пересыщения. Точные расчеты показали, что скорость нуклеации очень резко зависит от пересыщения пара, определяющего при известном значении поверхностного натяжения радиус и поверхность зародыша и, следовательно, работу его образования.

Нуклеация при вскипании жидкости и при кристаллизации. Аналогичная, но более сложная зависимость была выведена и для случая образования в жидкости пузырьков, наполненных ее паром, т. е. для процесса вскипания. Скорость нуклеации при вскипании жидкости, подобно ее скорости при конденсации паров, значительно зависит от поверхностного натяжения жидкости и площади поверхности пузырька. Различие заключается в том, что поверхностное натяжение связано с давлением пара в пузырьке и с давлением в жидкости



Образование зародыша (под микроскопом) из паров какой-либо жидкой капли (под микроскопом) из паров какого-либо вещества.

соотношением, вытекающим из закона Лапласа. Оно выражает разность давлений в пузырьке и в жидкости через радиус кривизны сферической поверхности пузырька и поверхностное натяжение жидкости.

В случае образования кристалла, например, из раствора скорость нуклеации зависит от средней поверхностной энергии граней кристалла на границе с раствором. При этом площадь поверхности критического зародыша обратно пропорциональна квадрату степени пересыщения раствора. Для синтеза алмаза при высоких давлениях пересыщают расплавленный металл атомами углерода, растворяя в нем графит. При достаточно высоких давлениях (порядка 60 килобар) графит становится менее устойчив, чем алмаз, и его растворимость в металлах (т. е. концентрация насыщения) превышает растворимость алмаза. Поэтому одновременно графит может растворяться, а алмаз расти.

Нуклеация на твердой подложке. На первый взгляд всему сказанному противоречат самые простые наблюдения: конденсация водяных паров с образованием тумана при очень небольшом пересыщении или вскипание воды при температуре, очень мало превышающей 100° . Однако эти факты объясняются тем, что в первом случае капельки тумана зарождаются на частичках пыли или солей, всегда присутствующих в атмосфере; во втором — пузырьки образуются либо на взвешенных частичках, либо на стенках сосуда, в котором кипятится вода. Здесь теория нуклеации — образования жизнеспособных зародышей новой фазы — должна быть видоизменена: присутствие подложки снижает энергию, необходимую для образования критического зародыша. Именно этим и пользуются, вызывая искусственный дождь рассеиванием частиц соли над облаками.

Теперь становится понятно, почему в очищенных веществах затруднено появление новой фазы и смещены температуры фазовых переходов. Наконец, объясняется и парадокс ошибок при тщательной постановке опыта нанесения термометрической шкалы.

Рассмотрим образование зародыша жидкости на смачиваемой ею подложке. При образовании зародышевой линзочки (рис. на с. 46) появляются новые поверхности раздела: на границе жидкость — пар (с площадью S_{12} и поверхностной энергией σ_{12}) и на границе жидкость — подложка (с площадью S_{13}

Капля жидкости на твердой подложке.



и поверхностной энергией σ_{13}). На их образование будет затрачена энергия, равная

$$S_{12}\sigma_{12} + S_{13}\sigma_{13}. \quad (1)$$

Одновременно исчезнет поверхность раздела пар — подложка на той же площади S_{13} , но с поверхностной энергией σ_{23} . За счет этого будет выделена энергия $S_{13}\sigma_{23}$. В итоге энергия (работа), необходимая для образования зародыша жидкости на подложке, будет равна:

$$\Delta u = S_{12}\sigma_{12} + S_{13}(\sigma_{13} - \sigma_{23}). \quad (2)$$

Пусть краевой угол, образуемый каплей на подложке, равен Θ (см. рис.), тогда из условия равновесия сил поверхностного натяжения (изображенных стрелками) следует:

$$\sigma_{12} \cos \Theta = \sigma_{23} - \sigma_{13}. \quad (3)$$

И вместо уравнения (2) мы получим:

$$\Delta u = \sigma_{12}(S_{12} - S_{13} \cos \Theta). \quad (4)$$

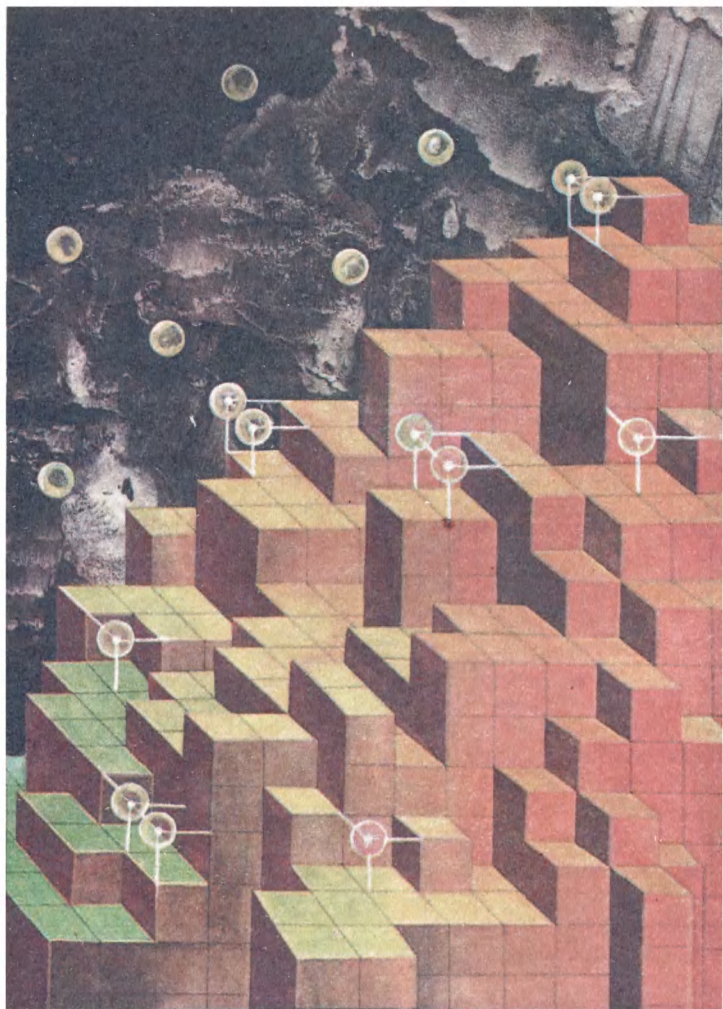
Если угол Θ мал, а, следовательно, $\cos \Theta$ близок к 1 и S_{13} ненамного меньше S_{12} , то энергия Δu делается весьма малой. Отсюда понятно резкое облегчение конденсации за счет уменьшения работы образования зародыша жидкости на смачиваемой подложке по сравнению с конденсацией в объеме чистого воздуха. Облегчение тем значительнее, чем больше падает поверхностная энергия при замене контакта пара с подложкой контактом капли с подложкой.

Все это верно и для образования на подложке зародыша твердой фазы — кристаллика. Различие лишь в том, что вместо сферического купола кристалл ограничен плоскими гранями. Однако очень часто, особенно при быстром процессе, на ранней стадии роста, а тем более на стадии образования критического зародыша «огранка» не успевает образоваться, и форма зародышевого кристалла может быть близка к форме капли.

Независимо от точной формы зародыша сохраняется основной вывод об облегчении образования критического зародыша в случае, если поверхностная энергия подложки резко падает при образовании на ней зародыша. Особенно высокой поверхностной энергией обладают некоторые металлы. Именно на них при разложении углеродсодержащих газов было обнаружено образование кристалликов алмаза в условиях, когда более стабильными должны, казалось бы, быть кристаллики графита.

Механизм роста кристаллов и эпитаксия. Наибольшее падение значения энергии образования кристалла и поверхностной энергии (до нуля) получается, когда зародыш кристалла образуется на грани кристалла того же рода. Впрочем, в этом случае зародыш новой фазы не возникает, а происходит наращивание уже имеющегося кристалла. О таком процессе будет рассказано, когда речь пойдет о наращивании алмазов из газа. Сейчас важно понять, что наращивание может происходить и при низких давлениях, когда алмаз является термодинамически неустойчивой формой углерода.

Для пояснения возможности этого на первый



Эпитаксия. Новые атомы строятся так, будто бы продолжают ту «кир-

пичную кладку», которая уже имелась.

взгляд парадоксального процесса будем рассуждать так. На поверхности кристалла алмаза выделяются атомы углерода. Но под влиянием действия атомов подложки, расположенных в определенном порядке, новые атомы строятся так, будто бы продолжают ту «кирпичную кладку», которая уже имелась. Способность кристаллических граней облегчать возникновение на их поверхности кристалликов близкой структуры называется эпитаксией. Когда речь идет о росте кристалликов того же вещества (например, алмаза), говорят об автоэпитаксии. Может случиться и так, что скорость поступления новых «кирпичиков» к строительной площадке слишком велика и в спешке они начинают укладываться или в беспорядке, образуя аморфный углерод, или же устанавливается более простой, чем в алмазе, порядок, отвечающий построению кристалликов графита.

Непрерывные наблюдения над зародышевыми кристаллами на грани сходной по кристаллической структуре подложки выявили их подвижность. Зародыши в начальной стадии своего формирования совершают броуновское движение, танцуя на исходной кристаллической грани параллельно поверхности подложки. Только позже, постарев и сделавшись грузнее, они переходят к оседлому существованию и, очевидно, более или менее прочно срастаются с подложкой. Сходство или даже тождественность структур подложки и строящегося кристалла в ряде случаев не всегда приводит к непрерывному продолжению кирпичной кладки. Значит, явлению эпитаксии не всегда следует приписывать роль непосредственной причины облегчения кристаллизации на грани кристалла подобной же структуры. Но тогда

это облегчение можно объяснить тем, что сходство или тождественность структур приводит к весьма малому значению поверхностной энергии на границе подложки и зародыша новой фазы.

Переохлаждение жидкости и стекловидное состояние. Очень наглядно явление автоэпитаксии показывает простой, но интересный опыт, который каждый может проделать сам. В серный расплав опустите на одной ниточке кристаллик моноклинной серы, а на другой — кристаллик серы ромбической. Очень скоро вы убедитесь, что, несмотря на одинаковые условия, оба кристаллика различной кристаллической формы будут расти одновременно, хотя, возможно, с различной скоростью. Если же в расплаве серы затравки не будет, то он может охладиться ниже точки нормальной кристаллизации. Точка нормальной кристаллизации — это такая температура, когда жидкая и кристаллическая сера находятся в равновесии.

Еще легче обнаружить возможность переохлаждения жидкости, если взять применяющийся в фотографии в качестве фиксатора гипосульфит и, расплавив его примерно при температуре 70° , охладить до комнатной температуры. В таком состоянии он может сохраняться долго.

Обычно кристаллизации переохлажденных жидкостей препятствует их высокая вязкость. Она свойственна охлажденным жидкостям с молекулами либо сложного состава (силикатные стекла), либо легко образующими сложные агрегаты (молекулы кварца). Г. Тамман, немецкий физико-химик, показал, что при превышении вязкостью предела порядка 10^{14} пуазов кристаллизация часто делается практически невозможной: изменение конфигурации молекул затруднено из-за их малой подвижности. (Пуаз — единица динамической вязкости; равна вязкости жид-

кости, оказывающей сопротивление силой в 1 дину взаимному перемещению двух слоев жидкости площадью 1 см^2 , находящихся на расстоянии 1 см друг от друга и взаимно перемещающихся с относительной скоростью 1 см/с .)

На этом основано свойство стекла долго, иногда веками, сохранять прозрачность. Но изредка она все же нарушается: в стекле образуются мелкие кристаллики, так называемый рух стекла. В некоторых случаях удается получить в «стекловидном» состоянии и вещества с очень простыми молекулами. Так, известен стекловидный углерод, возникающий в определенных условиях.

Любопытно приключение глицерина. Долгое время никому не удавалось получить его в форме кристаллов. Но вот во Франции один торговец обнаружил, что закупил у оптового торговца глицерин в виде кристалликов. Он решил, что это либо не глицерин, либо весьма загрязненный его образец. В дальнейшем после нагревания и расплавления глицериновых кристаллов и точного сравнения с «нормальным» глицерином выяснилось их тождество. Редкое явление кристаллизации глицерина было таким образом «открыто». А причиной кристаллизации стала тряска, которой подвергся глицерин во время перевозки по штормовому морю.

Итак, мы разобрали, — разумеется, в очень упрощенном виде — теорию образования новой фазы и наращивания уже имеющегося кристалла. Но как эти процессы осуществляются практически, в лабораториях?

Синтез алмаза при высоких давлениях

Аппаратура для синтеза алмаза. Условимся, что высокими давлениями мы будем называть давления, отвечающие области стабильности алмаза, а сверх-

высокими — превышающие 500 кбар, выше которых вновь распространяется область его метастабильности. Здесь стабильной формой становится металлический углерод (углерод-3). Давления имеются в виду статические, т. е. при которых образец находится под постоянным воздействием давления и температуры достаточное время, во всяком случае больше нескольких секунд. Синтез алмаза при высоких статических давлениях стал основным техническим методом получения синтетических алмазов. Динамические давления проявляются при сжатии вещества ударными волнами, вызываемыми, например, взрывчаткой, при них и давление и температура прилагаются к образцу очень короткое время — миллисекунды. Динамические методы синтеза и исследования поведения веществ при высоких давлениях все более широко входят в практику, но пока не могут конкурировать со статическими, зато дополняют их.

Интересно, что эти два направления методов синтеза алмаза: при статическом и динамическом давлении — намечены самой природой. Действительно, в алмазных трубках когда-то действовало статическое давление, а в метеоритах — динамическое.

Для создания высоких давлений нужно либо уменьшить объем исследуемого образца при постоянной температуре, либо нагреть его при постоянном объеме. Еще лучше, если удастся уменьшить объем вещества при повышении его температуры. Все это может обеспечить специальная аппаратура.

Статические давления создают мощные прессы, усилия которых передаются камере высокого давления. Гидравлический пресс развивает усилие до десятков тысяч тонн на определенной площади. Рабочая камера концентрирует это усилие на площадке в несколько квадратных сантиметров. Аппарат, соединяющий пресс, создающий усилие, и камеру, концентрирующую усилие в рабочем объеме, называют

мультипликатором. Отношение удельного давления, получаемого в рабочем объеме, к давлению, создаваемому прессом, называется коэффициентом мультипликации. Естественно, чем больше коэффициент мультипликации, тем большее давление в рабочей зоне камеры высокого давления. С мультипликацией давления мы сталкиваемся и в повседневной жизни: рука вместе с иглой представляет собой мультипликатор. Если интересно, подсчитайте, каково давление на острие иглы диаметром 0,1 мм, если вы прикладываете усилие в 1 кг (а если хотите, можете приложить и больше).

Значительно уменьшать площадь рабочего пространства камеры нельзя. Это объясняется тем, что, во-первых, с рабочей зоной малого объема очень трудно работать, а во-вторых, самые лучшие материалы не выдерживают больших нагрузок. Если приложенное усилие превышает предел прочности материала, он разрушается, ограничивая тем самым увеличение давления.

Большой вклад в развитие техники высоких давлений внес профессор Гарвардского университета (США) Перси Бриджмен, лауреат Нобелевской премии по химии. Ему самому не удалось синтезировать алмазы, но благодаря его исследованиям этого добились другие. Именно Бриджмен сконструировал первый вариант камеры высокого давления, способной достаточно долго держать высокие давления и температуру. Камера, получившая название «наковальня Бриджмена», представляла собой два симметричных сердечника из твердого сплава с плоскими рабочими участками-наковальнями, твердосплавные сердечники были заделаны в обойму из закаленной стали. В 1940 г. камера Бриджмена позволила достичь давлений до 100 кбар — это стало большим достижением. Однако, как и полагается первой конструкции, она не была свободна от не-

достатков: во-первых, очень ограниченный реакционный объем; во-вторых, слишком большие теплопотери, которые затрудняли получение и стабилизацию высоких температур.

Позже было предложено много различных конструкций камер высокого давления: сферическая пресс-форма, тетраэдрическая камера с направляющими конусами и др. За рубежом широкое распространение получила камера типа «белт» (пояс), сконструированная Холлом и Банди. Ряд оригинальных конструкций создали ученые и инженеры Советского Союза. Бутузов с сотрудниками разработал шестипуансонную камеру. Широко применяется камера совместной конструкции специалистов Института физики высоких давлений АН СССР и Института сверхтвердых материалов АН УССР. Она напоминает чашеобразные наковальни, в которые закладывается реакционный контейнер, по форме близкий к чечевице. Такая установка позволяет получать давления до 200 кбар и температуры до 3000°K.

Реакционную зону нагревают, пропуская через нее электрический ток, причем контактами служат сами наковальни. Сейчас при синтезе сжимают и нагревают не сам образец, а реакционный контейнер. Он выполняет целый ряд функций: во-первых, передает давление от наковальни к образцу; во-вторых, образует запирающее кольцо между пуансонами. При сжатии материал контейнера вытекает между пуансонами и образует запирающее кольцо. В рабочей камере устанавливается равновесие между силой трения, препятствующей вытеканию, и силой, выталкивающей материал контейнера.

Материал контейнера должен хорошо передавать гидростатическое давление, иметь низкие теплопроводность и электропроводность, высокую температуру плавления, малую сжимаемость, по возможности

не вступать в химическую реакцию с используемыми образцами. Чаще всего контейнер делается из пиррофилита, литографского камня (известняк с примесью высокодисперсной глинистой составляющей), талька (водный силикат магния).

Давление в реакционном объеме измеряется методом фиксирования фазовых переходов, использующим тот факт, что при фазовом переходе резко меняются многие свойства веществ. Основу метода заложили исследования Бриджмена, установившего соотношение между электрическим сопротивлением и давлением для многих элементов и соединений. В этом методе широко используется висмут, образующий при различных приложенных к нему давлениях целый ряд полиморфных модификаций. Так, висмут I переходит в висмут II при 25 кбар, причем сопротивление его уменьшается на 83%; висмут II, в свою очередь, — в висмут III при 27 кбар с увеличением сопротивления вдвое. Наконец, когда висмут V переходит в висмут VII с уменьшением сопротивления, давление в реакционной камере составляет 89 кбар.

Температура в реакционной камере измеряется разными методами. Ее можно грубо оценить по потребляемой мощности. Используют и наблюдения плавления некоторых металлов (вводя, естественно, поправку на влияние давления). Но наиболее распространено измерение температуры термopарами, вводимыми непосредственно в реакционную камеру.

Разумеется, во всех методах измерения давлений и температур есть много особенностей и экспериментальных тонкостей, которые следует учитывать исследователю.

Исходное сырье для синтеза алмаза. В контейнер помещают смесь графита с металлом: никелем, железом, марганцем и др. Используются также спла-

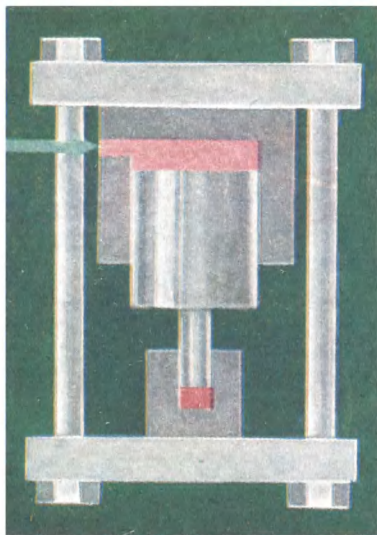
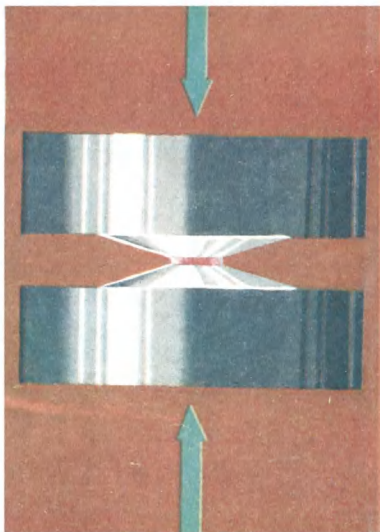


Схема устройства для синтеза алмазов при высоких давлениях. Статическое давление создают мощные прессы, усилия которых передаются камере высокого давления. Гидравлический пресс развивает усилие до десятков тысяч тонн на определенной площади.

вы металлов, например никеля с марганцем. Синтез алмаза начинается после расплавления металла. Влияние металлов на процесс исследовалось очень подробно, но до сих пор нет полной ясности в этом вопросе. В основном используются металлы группы железа с разными добавками. Во множестве патентов разных стран «забиты» не только все элементы, но и всевозможные сплавы и интерметаллические соединения. Большинство исследователей в оценке роли металлов в синтезе разбились на две группы. Первая группа рассматривает металл просто как растворитель углерода, а вторая — главный упор делает на каталитические свойства металла. Поэтому не следует удивляться, если в литературе встречаются разные названия одного и того же металла или сплава: металл-растворитель или металл-катализатор.

«Наковальня Бриджмена» — первый вариант камеры, способной долго держать высокие давления и температуру. Два симметричных сердечника из твердого сплава заделаны в обойму из твердой стали.



Мы говорим об атомах углерода, растворенного в металле, в действительности же металл может образовывать различные соединения с углеродом, например карбиды, в том числе и метастабильные. Возможно, именно эти карбиды являются переносчиками углерода к растущему алмазу. Во всяком случае, металл или сплав, применяемый при синтезе алмаза, должен хорошо смачивать алмаз и графит, растворять углерод, а также обладать достаточно низкой температурой плавления (иначе температура синтеза, а следовательно, и прилагаемое давление будут очень высоки).

Существенное влияние на скорость синтеза и на выход алмаза в одном пресс-спекании (т. е. в одном опыте) оказывает род используемого углеродистого материала и его дисперсность. Известный исследователь углеграфитовых материалов В. И. Косаточкин

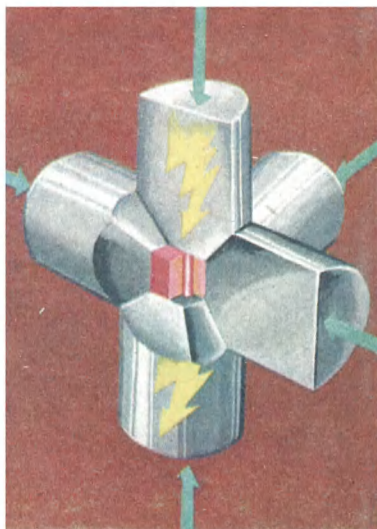
показал, что на переход в алмаз влияет способность углеродных материалов графитироваться, т. е. образовывать характерную для графита структуру. Если исходный материал графитируется, то синтез заканчивается быстрее и выход алмаза больше, чем в случае неграфитирующегося углеродного материала.

Сейчас известно много разновидностей углеродистых материалов. Это природные графиты, угли, кокс, синтетические материалы — пирографит, стеклоуглерод и др. Искусственные графиты получают, либо осаждая их из газовой фазы при пиролизе углеводородов, либо карбонизацией каменноугольной смолы при высоких температурах. В зависимости от режима обработки: температуры, времени, давления, — получающиеся материалы обладают структурой, в различной степени приближающейся к структуре графита. Их различают по степени графитизации, т. е. по степени приближения к структуре графита.

Комбинаций металлов, сплавов и различных углеродистых материалов великое множество. Вот, например, состав смеси для выращивания алмазов, предложенный в Японии фирмой К. К. Комацу Сэйсакусе: «Смесь представляет собой агломерат тонкого порошка каталитического металла и углеродистого порошка неалмазной структуры, например графита, в которой содержание углеродистого компонента составляет менее 6—40% от величины, необходимой для насыщения углеродом в условиях выращивания кристаллов алмаза.

Зона расплавленного катализатора перемещается по углеродсодержащей заготовке, причем положение задается с помощью местного температурного градиента, наложенного на заготовку и движущегося по ее длине. Зону плавления получают в обычном аппарате давления с помощью спирального нагревательного элемента, имеющего набор секционных соеди-

Шестиуансонная камера для создания высоких давлений, сконструированная советскими учеными.

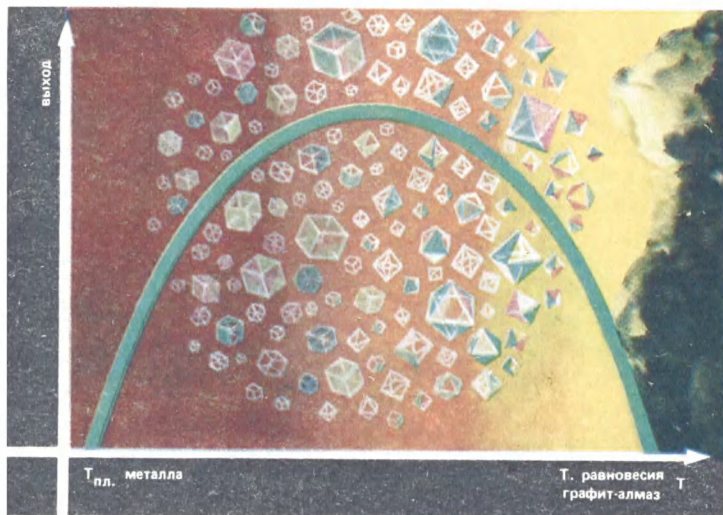


нений. Ток каждой секции регулируют таким образом, чтобы образовать нужный температурный профиль с локальным пиком температуры для создания зоны плавления и чтобы обеспечить перемещение этого пика вдоль заготовки».

Параметры процесса синтеза. Температура и давление синтеза оказывают решающее влияние на форму кристаллов алмаза. При низких температурах растут в основном кристаллы кубической формы, при высоких — октаэдры, при промежуточных — кубоктаэдры. Как мы знаем, изменение температуры влечет за собой изменение давления. И нельзя сохранить параметры процесса, соответствующие области стабильности алмаза, если произвольно изменять температуру, не создавая необходимого давления. Действительно, при повышении темпера-

Кривая зависимости роста кристаллов от температуры. При низкой температуре

растут в основном кристаллы кубической формы, при высокой — октаэдры.



туры можно выйти за пределы области стабильности алмаза, если одновременно не повышать давление.

При неизменном давлении выход кристаллов алмаза зависит от температуры, причем есть такая температура, при которой число кристаллов, полученных после синтеза, максимально. Этот максимум легко объяснить. Действительно, пусть давление в реакционной зоне поддерживается неизменным, а температура повышается от нуля до соответствующей точки фазового перехода графит — алмаз. Тогда при температурах ниже температуры плавления металла скорость зарождения алмаза будет очень мала, практически равна нулю. Скорость зарождения его кристаллов также будет равна нулю при температуре, соответствующей кривой фазового перехода

графит — алмаз. Наибольшая скорость кристаллизации алмаза будет наблюдаться при некоторой промежуточной температуре — выше температуры плавления металла, но ниже температуры равновесия графит — алмаз. Иначе говоря, наблюдается максимум скорости образования кристаллов.

Сопоставлять экспериментально найденное после синтеза число кристаллов алмаза со скоростью зарождения следует с большой осторожностью. Обычно это делается так. После пресс-спекания и последующей химической очистки алмаза от металла и непрореагировавшего графита подсчитывается число кристаллов алмаза. Однако при выделении алмаза после синтеза неизбежно теряется самая мелкая фракция алмазов: она не улавливается даже лучшими центрифугами. Поэтому подсчет числа кристаллов после синтеза показывает лишь качественную картину: при каких параметрах достигается большая скорость образования кристаллов алмаза, но не дает количественной (численной) зависимости: сколько именно алмазов может получиться при данных параметрах.

Образование зародышей и рост алмаза. Рост алмаза можно разбить на две основные стадии: зародышеобразования (стадию нуклеации) и роста появившегося кристалла.

На стадии нуклеации, как вы уже знаете, образуются критические зародыши алмаза, т. е. кристаллы такого размера, которые способны расти дальше. В классической физической химии различают два основных случая образования новой фазы: гомогенную нуклеацию и гетерогенную нуклеацию. При гомогенной нуклеации критический зародыш граничит со всех сторон только с кристаллизационной средой, а при гетерогенной — зародыш образуется на поверхности какого-то инородного тела.

Давайте теперь сравним эти два случая нуклеации.

Если взять смесь порошков графита и металла и привести их в состояние, соответствующее области стабильности алмаза, при которой металл находится в расплавленном состоянии, скорость гомогенной нуклеации будет ничтожно мала. В основном это связано с тем, что поверхностная энергия на границе алмаз — металл весьма велика.

Оценки скорости гетерогенной нуклеации дают более привлекательные величины, следовательно, алмаз начинает кристаллизоваться на каких-то инородных поверхностях. Действительно, во многих синтетических алмазах наблюдаются включения графита и карбидов металлов. Природные алмазы также часто содержат включения сопутствующих минералов.

Рассмотрим интересную гипотезу о зародышеобразовании алмаза, развиваемую Я. А. Калашниковым — сотрудником академика Л. Ф. Верещагина. Эта гипотеза является как бы гибридом идей растворителя и катализатора. Графит может растворяться в металле блоками, и получается нечто вроде коллоидного раствора. Большие частицы графита, если им дать время, постепенно растворяются. При достаточно большой выдержке они совсем исчезают, образуя истинный раствор углерода в расплавленном металле. Но процесс синтеза алмаза измеряется секундами и минутами, за это время частицы графита коллоидного размера еще сохраняются.

Калашников далее делает предположение о том, что атомы металлов проходят (диффундируют) меж-



ду сетчатыми (толщиной в один атом) плоскостями в графите, разрушают графитовые типы связей и превращают их в алмазные. Иначе говоря, имеется своеобразная иглока, соединяющая сетчатые плоскости графита в алмазный кристалл.

Однако это не единственный возможный механизм превращения. Авторами настоящей книги было показано, что частицы графита определенной формы могут перейти в алмаз сами по себе, поскольку их существование в виде алмаза термодинамически более выгодно, т. е. состояние в виде алмаза имеет меньшую энергию. Поэтому механизм самой начальной стадии образования алмаза при высоких давлениях можно представить себе следующим образом. В раствор металла переходят различной формы частицы графита.

Для некоторых из них возможен переход в алмаз, что и происходит. Эти зародыши алмаза растут дальше, а не перешедшие в алмаз частицы графита растворяются.

Растворенный углерод идет на подпитку растущего алмаза. Такая теория объясняет роль металлов, используемых при синтезе алмаза, как растворителей и своеобразных катализаторов (ускорителей химического процесса). Действительно, для того чтобы образовался зародыш алмаза, частицы графита должны перейти в раствор. Это делает металл растворителем. Причем перспективнее для синтеза те металлы, на границе с которыми поверхностная энергия алмаза наименьшая. Это облегчает образование алмаза, и такое действие металла условно можно назвать каталитическим.

Одновременно такой подход позволяет указать на необходимые свойства графитовых материалов, применяемых при синтезе алмаза. Очевидно, графитовый материал должен уже в себе содержать те частицы, которые способны перейти далее в алмаз,

т. е. он должен обладать определенной структурой. Имеется целый ряд углеграфитовых материалов, которые легко растворяются в расплавленных металлах, но, не обладая кристаллической структурой, не способны давать алмаз при синтезе. К таким материалам относятся в первую очередь некоторые виды стеклоуглерода и сажа.

Пусть тем или иным способом образовался кристический зародыш алмаза, способный (были бы условия!) расти дальше. Маленький кристаллик будет расти в пересыщенной по отношению к алмазу среде, присоединяя атомы (возможно, и целые блоки) углерода графита. Исследования показали, что в начальный момент скорость роста алмаза очень велика и может достигать 60 микрон в секунду. Затем скорость роста уменьшается. Кристаллы алмаза разных форм при одних и тех же условиях имеют разные скорости роста. Наибольшая начальная линейная скорость роста наблюдается для кубоэктаэдров.

Кинетическая и диффузионная области процесса.

Процесс роста кристалла как бы разделен на две операции: доставка строительного материала и встраивание его в кристалл. Если скорость доставки атомов углерода к поверхности алмаза большая, то его рост главным образом зависит от второй операции, т. е. определяется скоростью встраивания углерода в решетку алмаза. Такой процесс протекает в кинетической области. Если же углерод встраивается в решетку очень быстро, а его доставка к поверхности кристалла, происходящая за счет диффузии, затруднена, то скорость роста алмаза определяется самой медленной (лимитирующей) стадией — диффузией. Процесс протекает в диффузионной области. В этом случае вокруг растущего кристалла образуется зона, обедненная углеродом. Такую зону можно

наблюдать на фотографиях. Обедненная зона носит название «дворик кристаллизации».

Весь процесс роста кристалла алмаза можно грубо представить следующим образом. Графит и алмаз разделены слоем металла. В области стабильности алмаза концентрация углерода в жидком металле в равновесии с графитом выше, чем в равновесии с алмазом. Поэтому в этой области графит может растворяться, а алмаз расти. Атомы углерода графита диффундируют через слой металла и высаживаются на алмазе.

Если кристаллов на стадии нуклеации образовалось немного, а скорость их роста мала и они не мешают друг другу расти, то получают отдельные хорошо ограненные кристаллы алмаза. Если же образуются кристаллы, растущие с очень большой скоростью, то они, как правило, имеют очень дефектное строение. Образование дефектных кристаллов связано не только с большой скоростью их роста, но и с большой неодинаковостью температуры и давления в разных точках объема реальных камер. Ведь трудно ожидать получения совершенного по огранке и внутренним свойствам алмаза, если температура вдоль него изменяется на несколько сотен градусов. Иногда образуется так много зародышей алмаза, что кристаллы срастаются друг с другом, образуя сплошные пластинки с выступающими вершинами отдельных кристаллов — так называемые щетки. Интересно отметить, что кристаллы в щетках всегда хорошо огранены, поскольку скорость их роста невелика.

При росте алмаза действует общий закон: чем выше температура, тем быстрее завершается синтез, мельче, дефектнее и хуже огранены кристаллы алмаза. Однако при прочих равных условиях выход алмаза на одно пресс-спекание повышается.

Промышленности требуются алмазы самые раз-

личные, поэтому алмазы и синтезируются в самых разных условиях.

А где крупные алмазы? Такой вопрос обязательно возникнет у читателя. Чего греха таить, практически каждый при слове «алмаз» представляет себе именно бриллиант, кристалл, который должен быть не только большим, но и ювелирного качества, прозрачным, без включений и дефектов. Техника синтеза алмазов ныне располагает возможностью создания таких кристаллов. Подобный эксперимент осуществлен Стронгом в камере типа «белт». Над затравочным кристаллом алмаза в контейнер помещался слой металла. Источником углерода служил также алмаз, вернее — алмазный порошок. Температура порошка превышала температуру кристалла на 50° , и эта разность температур поддерживалась с точностью до градуса. Процесс длился несколько сотен часов, и в результате были получены хорошо ограненные кристаллы ювелирного качества до 0,6 карата. Однако стоимость их настолько превышала стоимость аналогичных природных алмазов, что о практическом применении метода не могло быть и речи. Возможно, именно поэтому такой метод синтеза алмазных кристаллов не был запатентован и об экспериментах Стронга только сообщили в журнальной статье.

В сущности проблема больших кристаллов — это проблема размера камер высокого давления. Ведь не может кристалл стать больше, чем тот сосуд, в котором его выращивают. Наоборот, размер кристаллизационного пространства должен значительно превышать ожидаемый размер кристалла алмаза. Но чем больше кристаллизационная камера, тем труднее создавать в ней необходимые давления и температуры, а поддерживать параметры процесса неизменными и того сложнее. Сам синтез алмаза

этому препятствует. Действительно, алмаз имеет плотность $3,5 \text{ г/см}^3$, а применяемый при синтезе графит в лучшем случае — $1,8\text{—}2,0 \text{ г/см}^3$. Значит, вместо двух объемов графита образуется практически один объем алмаза. Кроме того, изменяются электрические свойства реакционной зоны из-за перехода проводящего электричество графита в непроводящий алмаз.

Как видно, трудностей на пути создания промышленной технологии получения крупных монокристаллов алмаза более чем достаточно. Со сложностью этой задачи необходимо считаться, а может быть, и не следует увлекаться ею — ведь сейчас созданы крупные поликристаллические синтетические алмазы, с успехом заменяющие даже природные алмазы во многих областях.

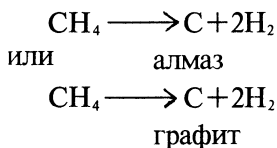
Алмаз и взрыв. Мы рассказали о синтезе алмаза в присутствии металлов при статическом давлении. Но ведь, как уже говорилось, сейчас развиваются и методы получения алмазов при динамических давлениях от ударных нагрузок. Кристаллизационная камера в этом случае представляет собой толстостенный цилиндр с подвижным поршнем, над которым размещен взрывной заряд. Под поршнем в специальном стакане находится слой графита. После взрыва заряда по графиту распространяется ударная волна. На время $3\text{—}6$ миллисекунд графит подвергается давлению до 150 кбар и температуре 2500°C . Происходит прямой переход части графита в алмаз. При этом наряду с обычным, кубическим алмазом образуется его гексагональная модификация — лонсдейлит, обнаруженный также в метеоритах.

Теперь мы знаем, как получают алмаз при высоких давлениях, т. е. в области его стабильности. А возможен ли синтез алмаза в области стабильности графита?

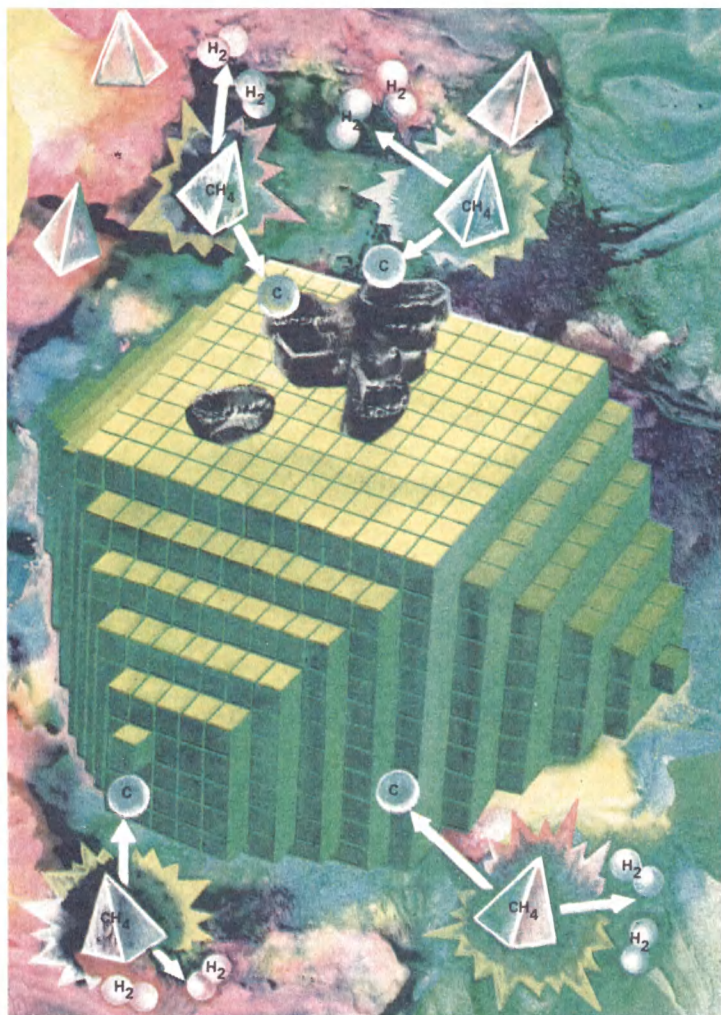
Рост алмазного порошка при низких давлениях

Сущность процесса. Рост алмаза в области давлений и температур, при которых он становится менее стабильной формой углерода, а стабильной — является графит, возможен. В этом случае говорят о получении алмаза при низких давлениях. Низкие давления — давления как в сотни атмосфер, так и в долю атмосферы. Задача заключается в том, чтобы подбором соответствующих условий эксперимента сделать появление зародыша и рост алмаза более вероятным.

Вероятность роста алмаза значительно увеличивается, если уже есть затравка алмазного кристалла. В соответствующей углеводородной среде, например в метане, на поверхности алмазной затравки происходят реакции разложения:



При равновесной концентрации числа атомов углерода, присоединяющихся к кристаллу и покидающих его поверхность, равны, так что кристалл одновременно растет и травится и суммарная скорость его роста равна нулю. Если концентрация атомов углерода выше равновесной, избыток этих атомов (по сравнению с равновесной концентрацией) будет выделяться на грани кристалла. При этом под влиянием автоэпитаксии они будут стремиться продолжить «кирпичную кладку» подложки. Однако если концентрация атомов углерода около кристалла слишком велика и процесс их выделения на грани затравки идет слишком быстро, то становится возмож-



Рост алмаза в газовой фазе при низких давлениях. Метан разлагается — на поверхности кристалла нарастает алмаз (*снизу*) и графит (*сверху*).

ным образование и рост графита как термодинамически более устойчивой формы углерода, что перевесит влияние автоэпитаксии. Вначале образование графита и рост алмаза будут идти одновременно на разных участках поверхности, но затем графит покроет всю поверхность кристалла и рост алмаза прекратится.

Термодинамические расчеты показывают, что равновесная концентрация углерода в химических соединениях, в паре и в растворе над алмазом при низких давлениях выше, чем над графитом. Поэтому всегда есть вероятность появления графита, блокирующего поверхность алмаза и исключающего его дальнейший рост. Основная трудность роста алмаза при низких давлениях состоит именно в предотвращении выделения или в устранении стабильной фазы углерода — графита. Это делается разными способами. Можно периодически прерывать синтез и удалять тем или иным методом графит с поверхности алмазных кристаллов. Можно подобрать такие условия синтеза, когда скорость роста алмаза настолько больше скорости роста графита, что включения последнего будут «замуровываться» в слои алмаза. Наконец, можно попытаться создать такой режим синтеза, чтобы графит не образовывался вовсе.

Увеличить в размере кристаллы алмаза в соответствующей углеродсодержащей среде весьма заманчиво. Первая попытка подобного эксперимента относится к началу нашего века, а сейчас все чаще в разных странах появляются патенты и журнальные статьи по этому вопросу.

В 1956 г. ученым Института физической химии

АН СССР Б. В. Дерягину и Б. В. Спицыну удалось получить первый патент по наращиванию алмазных затравочных кристаллов из газа. В своих экспериментах они использовали четырехбромистый углерод. Спустя некоторое время, в 1958 г., два патента, относящиеся к наращиванию алмазных порошков, получил американец В. Эверсол. В первом из них рассматривается рост алмаза из углеводородов, содержащих метильные группы, во втором — его рост при разложении окиси углерода. Поскольку одновременно с алмазом растет и графит, Эверсол периодически прерывал процесс и удалял графит травлением в среде водорода при 100 ат и 1000°C.

Аппаратура и методика наращивания алмазных порошков. Группа исследователей, возглавляемая Б. В. Дерягиным и Д. В. Федосеевым, экспериментально и теоретически изучала синтез алмаза из газов, стремясь проникнуть в механизм роста алмаза и графита. С самого начала в их работе тесно переплетались две цели: научная и практическая.

Прежде всего экспериментаторы выясняли зависимость скорости роста алмаза (и графита попутно) от таких параметров, как температура и давление углеродсодержащих газов. Опыты проводились на лабораторных установках, состоящих из реактора синтеза и вакуумной системы. Реактор, обычно цилиндрической формы, делается из кварца и способен выдерживать температуру до 1200°C. Он находится внутри печи, которая изготовлена из проволоки или ленты специального сплава. При пропускании электрического тока лента нагревается и нагревается в свою очередь реактор. Температура реактора измеряется несколькими термopарами, помещенными в специальный кварцевый карман.

Вакуумная система включает вакуумные насосы, блок очистки и хранения газов, ряд манометров

разного типа для измерения давления газов в широком диапазоне давлений и расходомер газа.

Алмазный порошок предварительно взвешивается и помещается в реактор в маленькой кварцевой чашечке. В первых установках по исследованию кинетики роста алмаза количество порошка составляет около 0,1 карата, т. е. 20 мг. Чашечка с алмазным порошком на длинной тонкой кварцевой нити подвешивалась к градуированной пружине, сделанной из кварцевой спирали. Сама спираль находилась в холодной зоне реактора, а чашечка с алмазным порошком — в горячей. За специальной отметкой на кончике спирали можно было наблюдать через небольшой микроскоп с делениями: так с точностью миллионной доли грамма измерялось изменение веса образца алмаза.

Во всех измерениях, связанных с исследованием кинетики роста алмаза, использовались высокодисперсные (тонкоизмельченные) алмазные порошки, которые обладают большой удельной поверхностью — суммарной поверхностью всех частиц, содержащихся в 1 г порошка. Чем меньше размер частиц, тем больше удельная поверхность. Вы сами можете легко в этом убедиться, последовательно дробя, например, первоначальный кубик с ребром 1 см на кубики с меньшим ребром.

Допустим, что в процессе наращивания получен слой алмаза толщиной 10 ангстрем. Если взять один кристаллик алмаза весом 20 мг, то он будет представлять кубик с ребром около 4 мм и общей площадью около 1 см^2 . Чему будет равен полученный привес алмаза в этом случае? Зная плотность алмаза, легко найти, что привес будет равен $0,35 \cdot 10^{-3} \text{ мг}$. Такой привес лежит за пределами чувствительности выбранных нами весов.

Теперь возьмем те же 20 мг, но в виде порошка с такими мелкими частицами, что его удельная

Реактор для наращивания алмазных порошков. Он состоит из реактора и вакуумной

системы. Реактор способен выдерживать температуру до 1200°C .

поверхность будет равна 10 м^2 на 1 г алмаза. Тогда общая поверхность порошка, на которой может происходить рост алмаза, составит $0,2\text{ м}^2$, а привес — $0,7\text{ мг}$, что намного больше чувствительности весов. Таким образом, можно при данном привесе алмаза измерять скорость его роста.

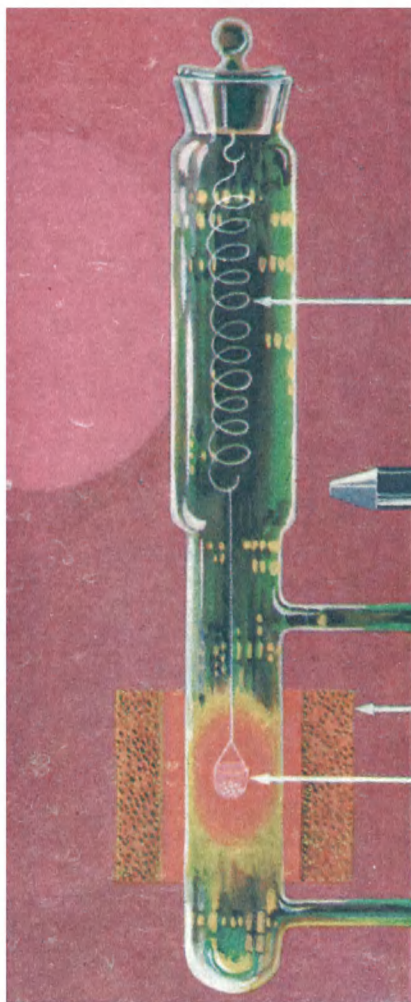
Удельная поверхность. Это одна из важнейших характеристик порошкообразных материалов, и недаром для многих из них она вводится в Государственный стандарт. Важность этой характеристики заключается в существенной зависимости от нее эффективности многих технологических процессов.

В топках тепловых электростанций сжигается мелкодробленый уголь и распыленный мазут. При этом в зависимости от размеров частиц угля или капель мазута, т. е. их удельной поверхности, достигается заданная скорость выделения энергии при горении.

Медицинские препараты также сушат в виде порошков с заданной удельной поверхностью. Многие лекарства изготавливаются таким образом, чтобы после их приема они распадались на порошок с нужной удельной поверхностью. Тем самым можно регулировать скорость поступления медикамента внутрь организма.

При внесении удобрений особенно с помощью авиации используются также порошки с необходимой удельной поверхностью.

Наконец, посмотрите, как ведет себя быстрорастворимый сахар, если его положить в чай. Он распадается на отдельные мелкие кристаллики, которые



реактор для наращивания
алмазных порошков

кварцевая пружина

вход метана

печь

алмазный порошок

откачка метана



Определение удельной поверхности. В порошке (под микроскопом) проводят воображаемую прямую линию и образуют вокруг нее цилиндр с малой площадью сечения. Цилиндр как бы вырезает в порошке столбик с некоторым суммарным объемом частичек порошка. При помощи специальных формул рассчитывают этот объем.

растворяются самостоятельно. Именно это и делает его быстрорастворимым.

Разумеется, создано много методов определения удельной поверхности порошковых материалов. Но при всем кажущемся многообразии этих методов их можно разделить на три основные группы. Первая включает в себя способы определения удельной поверхности путем непосредственного измерения под микроскопом размеров частиц. Затем рассчитывается удельная поверхность. До недавнего времени эта операция проводилась практически вручную. Лаборант прямо в микроскопе или на фотографии проводил измерения. Сейчас созданы приборы, в которых

это делается автоматически. В основу положен принцип бегающего электронного луча, подобного используемому в телевизоре. Электронный пучок бежит по поверхности пластины, на которую нанесены порошок, а цифровая машина считает его отражение от частиц.

Вторая группа методов измерения удельной поверхности связана с поглощением газов поверхностью материалов. Это так называемые адсорбционные методы. Явление адсорбции заключается в прилипании молекул газа к поверхности. На этом основан принцип защитного действия противогаса, в котором имеется слой активированного угля. Такой уголь имеет очень большую удельную поверхность. Частицы активированного угля относительно крупные — до нескольких миллиметров. Но благодаря специальной обработке они имеют очень большую внутреннюю пористость в виде сообщающихся каналов.

Таким образом, при малой внешней удельной поверхности, определяемой геометрическими размерами частиц, они имеют очень большую внутреннюю удельную поверхность, обусловленную развитой внутренней пористостью. Например, рядовые активированные угли имеют удельную поверхность 500 кв. м на 1 г. 20 г такого угля имеют общую поверхность, равную одному гектару.

Молекула газа, прилипнув к поверхности, занимает определенную площадку. Если в замкнутом объеме измерить давление газа, а затем ввести в этот объем порошок, то произойдет изменение давления, поскольку часть газовых молекул сядет на поверхность этого порошка. Зная изменение давления в системе, количество введенного порошка и площадку, занимаемую одной молекулой на поверхности, можно легко определить общую поверхность порошка.

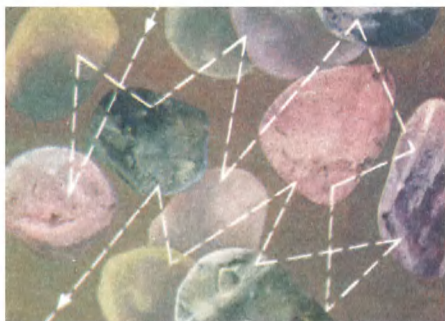


Внутренние и транспортные поры в порошке (под микроскопом).

Адсорбционные методы дают значение полной удельной поверхности — внутренней и внешней. Но во многих случаях необходима именно внешняя удельная поверхность, которая определяется крупностью зерен порошка. Для измерения только внешней удельной поверхности при наличии внутренней пористости частиц адсорбционные методы непригодны. В очень большом числе практически важных задач свойства материалов определяются крупностью. Примером этому могут служить абразивные порошки, в том числе и алмазные, используемые при обработке материалов. Порошки цемента, металлов для порошковой металлургии, красители нуждаются в характеристике лишь внешней удельной поверхности.

Большинство методов, определяющих внешнюю удельную поверхность порошков, основано на измерении сопротивления, которое столбик порошка оказывает течению через него газа или жидкости. Использование течения жидкости, например воды, менее целесообразно, так как может осложняться растворением частиц и другими причинами, связанными с их взаимодействием с жидкостью. Сопротивление столбика порошка протеканию через его поры газа в общем случае сложным образом зави-

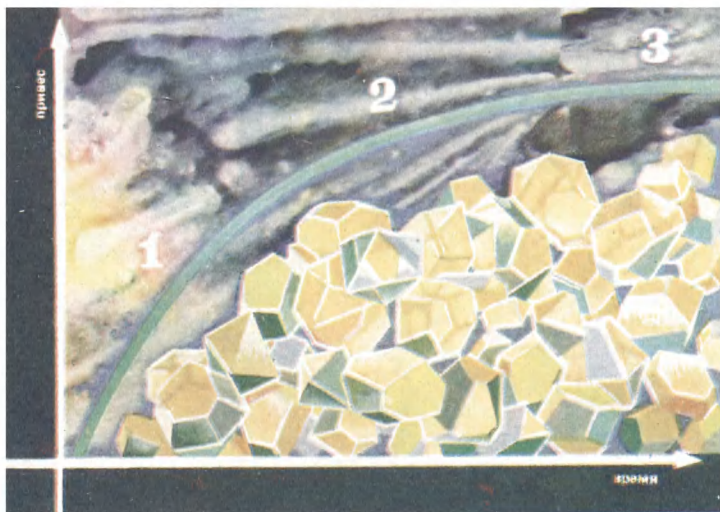
Путь молекулы при диффузии порошка (под микроскопом).



сит от отношения средней длины пробега газовых молекул от одного столкновения с другой молекулой до следующего к среднему просвету пор. Закон течения газа упрощается в том предельном случае, когда это отношение становится много больше единицы. Закон течения газа через поры упрощается, потому что в этом случае молекулы газа сталкиваются между собой гораздо реже, чем со стенками пор.

Таким образом, различные молекулы газа движутся в основном независимо друг от друга, а изломы их траекторий определяются только столкновениями со стенками пор. Путь молекул имеет форму ломаной, зигзагообразной линии. В этом отношении имеется сходство с характером беспорядочного блуждания молекул растворенного вещества, сталкивающихся с окружающими молекулами растворителя. Само беспорядочное движение есть проявление теплового движения, средняя энергия которого, как известно из физики, растет пропорционально корню квадратному из абсолютной температуры. Такое беспорядочное движение растворенных молекул при наличии неравномерной концентрации приводит к переносу вещества из области с большей его концентрацией в область с меньшей

Кривая наращивания
алмазных порошков.



концентрацией. Благодаря беспорядочному движению молекул запах духов, пролитых в одном конце комнаты, становится заметным через некоторое время во всем помещении. В данном случае воздух является растворителем, а переносятся молекулы (достаточно большие и сложные) душистой эссенции.

Если рассмотреть диффузию молекул газа между частицами порошка, когда давление настолько мало, что молекулы практически не сталкиваются между собой, только с поверхностью частиц, то можно определить сопротивление диффузии. Чем крупнее порошок, тем больше зазоры между частицами, тем легче идет перенос вещества. Эта задача с сопротивлением слоя порошка была строго решена Б. В. Дерягиным, нашедшим зависимость между сопротивлением слоя порошка и размером частиц порошка.

На этой основе разработан ряд приборов, успешно используемых в промышленности. В приборах простыми методами измеряется скорость переноса просачивания газа через слой порошка, и затем рассчитывается удельная поверхность.

В случае наращивания алмаза из углеродсодержащей среды, к чему мы опять возвращаемся, предварительно определяют внешнюю удельную поверхность исходных алмазных порошков.

Итак, чашечка с алмазным порошком находится в реакторе. Из всей системы откачивается воздух (система вакуумируется). Реактор начинает нагреваться, и одновременно через него протекает при заданном давлении газ, например метан. Через определенные промежутки времени измеряется растяжение пружины, показывающее изменение веса алмазной заправки.

В результате экспериментов выявилась важная особенность: скорость роста алмаза из углеводородов в несколько раз больше скорости роста графита в тех же условиях. По скорости выделения углерода из газовой фазы весь процесс наращивания можно условно разбить на три стадии. Сначала растет практически один алмаз и скорость выделения углерода наибольшая. Затем она уменьшается, поскольку наряду с ростом алмаза начинает образовываться и расти графит. Наконец, скорость уменьшается до значения, характерного для скорости роста графита.

Результаты опыта можно представить в виде графика в координатах привес — время. Получится кривая, исходящая из начала координат и обращенная выпуклостью вверх. Если бы скорость роста графита была равна скорости роста алмаза, то на таком графике экспериментальные точки образовали бы прямую. Если бы скорость роста графита превышала скорость роста алмаза, то экспериментальная кривая имела бы выпуклость вниз.

Многочисленные опыты помогли установить зависимость скорости роста алмаза от температуры и давления сначала для метана, а затем и для других углеводородов: этана, пропана, этилена, ацетилена. Эксперименты проводились в специальной установке, где печка, изготовленная из графита, позволяла получать температуру до 2000°C . Они показали, что алмаз может расти и при температурах до $1700\text{—}1800^{\circ}\text{C}$.

Так как вместе с ростом алмаза на затравочных кристаллах в газовой среде выделяется и графит, то появилась проблема очистки получаемого порошка от графита. Незачем, конечно, наращивать на алмазе толстые слои графита, чтобы затем его удалять. От графита целесообразно избавляться, когда он еще не полностью покрыл поверхность затравочных кристаллов алмаза. Исследования, проведенные в Институте физической химии, показали, что скорости газификации алмаза и графита кислородом воздуха (скорости окисления) различны, причем скорости окисления графита много выше. Это позволило разработать метод очистки затравочных кристаллов алмаза от графита путем окисления в воздушном потоке. Отпала необходимость переносить наращенный порошок для очистки из реактора в автоклав с водородом, а после очистки — обратно. Весь процесс наращивания — очистки теперь происходил только в реакторе. Метод получил название циклического. Вскоре он был уже запатентован в других странах.

С помощью циклического метода удалось нарастить исходное количество порошка в 4,4 карата (880 мг) на 61 % за 30 циклов наращивания — очистки (по 1,5 ч каждый). Для сравнения укажем, что близкий относительный привес на аналогичном порошке Эверсол получил за 85 циклов наращивания — очистки (продолжительность каждого свыше 6 ч).

Кинетическая область роста алмаза. Тщательные исследования позволили ученым Института физической химии Академии наук СССР разработать математическую теорию процесса совместного роста алмаза и графита. Теория отлично объясняет экспериментальные результаты и подтверждается ими. Она находит подтверждение и в работах американских специалистов в области синтеза алмаза из газовой фазы.

Однако эта теория была построена для исследований, проведенных при условии практически одинаковой концентрации исходного метана во всем слое наращиваемого порошка, а при наращивании больших количеств алмазных порошков это условие может нарушаться. Оно нарушается, потому что приходится увеличивать толщину слоя алмазного порошка по конструктивным соображениям.

Скорость разложения метана пропорциональна поверхности, поэтому метан, проникая внутрь слоя алмазного порошка, расходуется тем быстрее, чем больше удельная поверхность порошка. Если толщина слоя порошка все же мала настолько, что, несмотря на разложение метана, его концентрация по всей толщине практически одинакова, то скорость роста алмаза определяется скоростью разложения метана — кинетическим фактором. Значит, процесс протекает в кинетической области.

Диффузионная область роста алмаза. Если толщина слоя порошка больше предельной, зависящей от дисперсности порошка, температуры реакции и некоторых других величин, то на некоторой глубине весь метан уже израсходуется и более глубокие слои алмаза наращиваться не будут. В этом случае в глубоких слоях концентрация метана существенно отличается от концентрации на поверхности, а поскольку в неподвижном газе (когда отсутствует вы-

нужденное перемешивание) перенос вещества осуществляется благодаря диффузии, то процесс роста алмаза протекает в диффузионной области. Эта область хорошо исследована учеными.

Различие в росте алмаза и графита. Когда начались исследования роста алмаза из газовой фазы, предполагалось, что механизмы роста алмаза и графита если не тождественны, то достаточно близки. Однако эти ожидания не оправдались. Оказалось, что графит и алмаз растут совершенно по-разному. Прежде всего это заметно на влиянии водорода. При разложении метана (и других углеводородов) водород является продуктом реакции. Добавление водорода в исходный метан существенно уменьшало скорость роста графита, но не замедляло скорости роста алмаза. Создавалось впечатление, что скорость роста алмаза при добавлении водорода даже увеличивается. Каким образом проводились эти исследования?

В чашечку с алмазным порошком вводились два графитовых контакта, и измерялось электрическое сопротивление между ними. Поскольку алмаз является диэлектриком, а графит — проводником, то по мере выделения графита на алмазных порошках сопротивление промежутка между электродами падает. Расстояние между электродами было фиксированным, алмазный порошок брался одной и той же зернистости. Значит, величина проводимости зависела только от количества высадившегося графита. Порошок после опыта взвешивался. Затем, удалив графит, можно было определить количество наращенного алмаза.

В определенных условиях при разбавлении метана водородом количество выделившегося графита уменьшалось, а алмаза увеличивалось. Увеличивался даже общий привес на затравочном алмазном

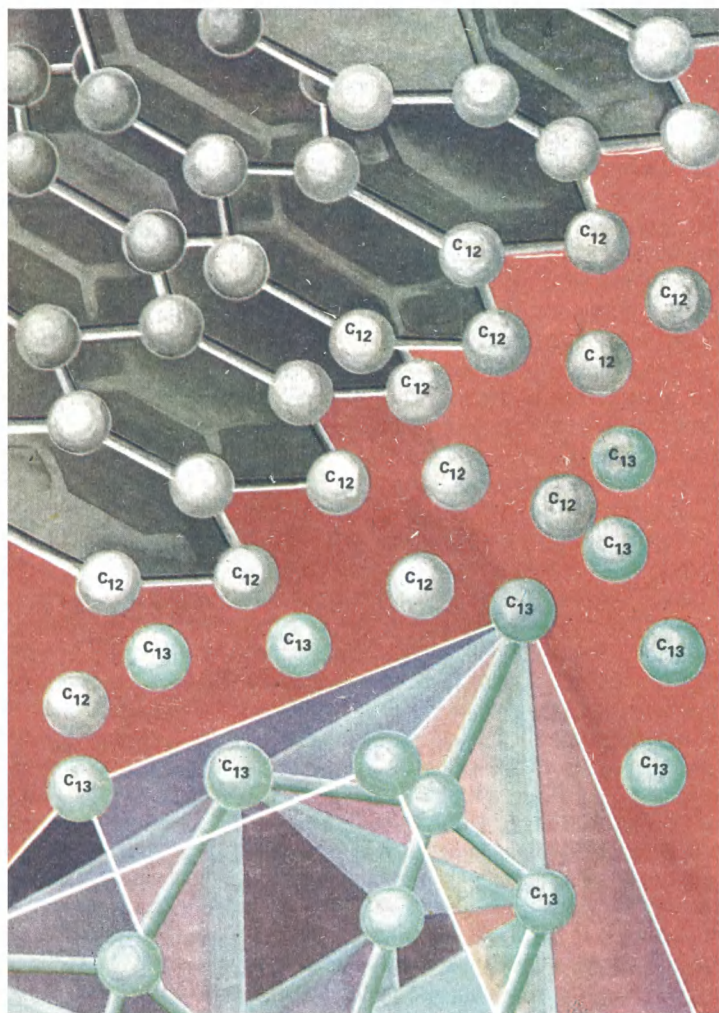
порошке — алмаза и графита вместе. Казалось, что нарушается принцип Ле Шателье, по которому добавление продукта реакции тормозит ее. Однако принцип остался нерушим. В действительности при добавлении водорода уменьшаются скорости роста как алмаза, так и графита. Блокировка поверхности затравочных частиц графитом уменьшается. Но так как скорость роста алмазов из углеводородов значительно превышает скорость роста графита, а доля поверхности, на которой алмаз может расти, увеличивается, то увеличивается и суммарная скорость его роста.

Особенно разительно проявились различия в механизмах роста алмаза и графита при исследовании фракционирования (разделения) стабильных изотопов углерода.

Углерод имеет два стабильных изотопа: с атомным весом 12— C^{12} и атомным весом 13— C^{13} . Геохимические исследования показали, что в природе все углеродсодержащие минералы (а к ним относятся графит и алмаз) имеют определенное соотношение между этими двумя изотопами. Природные алмазы изотопно «тяжелее» природного графита, т. е. в них содержится относительно больше тяжелого изотопа углерода C^{13} . Более того, в кимберлитовых трубках алмазы изотопно тяжелее карбонатов окружающих пород.

Алмаз, синтезируемый методами высоких давлений, наследует изотопный состав графита, примененного для синтеза. При росте из метана образующийся алмаз становится изотопно «тяжелее», чем растущий графит. Алмаз выбирает из метана (в котором также имеется определенное соотношение C^{12} и C^{13}) больше тяжелого изотопа углерода, а графит пользуется преимущественно легким изотопом.

Совершенно естественно связать эти эффекты ин-



Различие в росте алмаза и графита из газовой фазы. При одновременной кристаллизации в алмазе оказы-

вается относительно больше изотопа углерода C^{13} , а в графите — C^{12}

дивидуального подхода алмаза и графита к выбору изотопов с различными механизмами роста этих форм углерода.

Интересные явления наблюдаются при исследовании роста алмаза из смесей различных углеводородов. Скорость роста графита из смеси 0,1 мм рт. ст. метана и 0,1 мм рт. ст. этана равна сумме скоростей роста графита из отдельных газов при том же давлении. Скорость же роста алмаза из этой смеси будет меньше, нежели сумма скоростей роста из отдельных компонентов при тех же парциальных давлениях.

Это тоже объясняется различными механизмами роста графита и алмаза.

Можно предположить, что графит растет плоскими слоями, параллельными поверхности затравки, из молекул углеводорода, находящихся на поверхности и попадающих в область роста из газовой фазы. Чем больше степень покрытия поверхности молекулами углеводородов, тем интенсивнее рост графита. Графит может образоваться только из большого числа молекул метана (или другого углеводорода), сидящих непосредственно на поверхности. Но чем большая часть поверхности занята водородом, тем меньше там будет находиться молекул углеводорода. Алмаз же растет только на той части поверхности затравочного кристалла, которая свободна от молекул углеводородов. Но он может образовываться и на поверхности, покрытой атомами водорода. Поэтому разбавление, например, метана водородом увеличивает скорость роста алмаза и уменьшает скорость роста графита.

В рамках этих представлений (изложенных,

разумеется, весьма схематично) находят свое объяснение наблюдающиеся различия в кристаллизации алмаза и графита.

Так, при низких давлениях растет алмазный порошок. А возможен ли при этих условиях синтез из кристаллов алмаза другой формы?

Рост алмазных пленок и кристаллов при низких давлениях

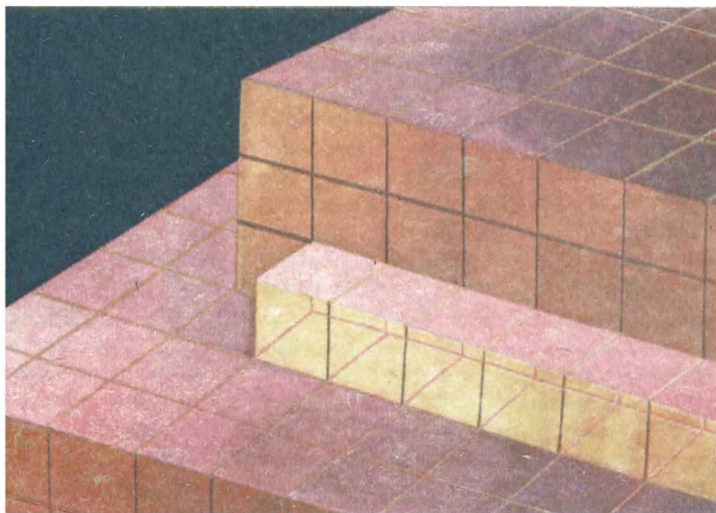
Получение алмазных пленок. Один из первых запатентованных методов синтеза алмазных пленок при участии химических реакций включал в себя электронный подогрев. Над подложкой пропусклся углеродсодержащий газ. Специальное устройство (близкое к тому, что мы имеем в электронно-лучевых трубках, применяемых в телевизорах) создавало бегущий по поверхности подложки электронный пучок. Он нагревал подложку в месте, где соприкасался с ней (в таких случаях говорят о локальном нагреве). Электронный луч много раз проходил по поверхности кристалла, и в результате образовывалась тонкая алмазная пленка.

Есть сведения, сообщающие о росте алмазных пленок из потока атомов углерода. По одному из способов графит разогревают до 4000°C . При этой температуре он начинает испаряться и атомы углерода графита осаждаются на алмазной затравке. Удалось также получить алмазные пленки из потока атомов углерода, генерируемых в угольной дуге. В этом случае между подложкой и источником атомов углерода создаются электрические и магнитные поля. Таким способом можно синтезировать алмазные пленки практически на любых поверхностях.

В Институте физической химии АН СССР алмазные пленки сначала наращивали на кристаллах так же, как и выращивали алмазные порошки. При этом

Поверхность синтезированного алмаза при сильном увеличении под микроскопом. Ал-

маз сначала растет не по всей поверхности, а лишь в некоторых ее местах.



Д. В. Федосееву, Б. В. Спицыну и В. П. Варнину для того, чтобы установить, есть ли действительно привес нового алмаза, приходилось ставить не один десяток опытов. Нарощенные алмазы (вернее — их поверхность) они исследовали в электронном микроскопе на просвет. Электроны при энергиях, применяемых в таком микроскопе, не могут пройти сквозь образцы с большой толщиной. Она не должна превышать тысячи ангстремов, а в экспериментах использовались кристаллы алмаза толщиной до нескольких миллиметров. Пришлось для исследования кристалла изготавливать так называемые реплики. Для этого на его поверхность наносили тонкую кол-

лодиевую пленку. После застывания ее снимали, получая одноступенчатую реплику. Там, где на поверхности кристалла был выступ (впадина), на реплике образовывалась впадина (выступ).

Однако коллодиевая реплика расплывалась при нагреве, ее прожигал луч электронного микроскопа. Поэтому на первую реплику напыляли тонкий слой графита. После растворения коллодия в соответствующем растворителе графитовую пленочку — двухступенчатую реплику — помещали в объектодержатель электронного микроскопа и исследовали. Благодаря различной степени поглощения электронов в разных толщинах на флуоресцирующем экране микроскопа видна картина, соответствующая строению поверхности изучаемого объекта — в данном случае двухступенчатой реплики. Здесь можно говорить о прямой аналогии с фотографированием, только в роли негатива выступает сама реплика.

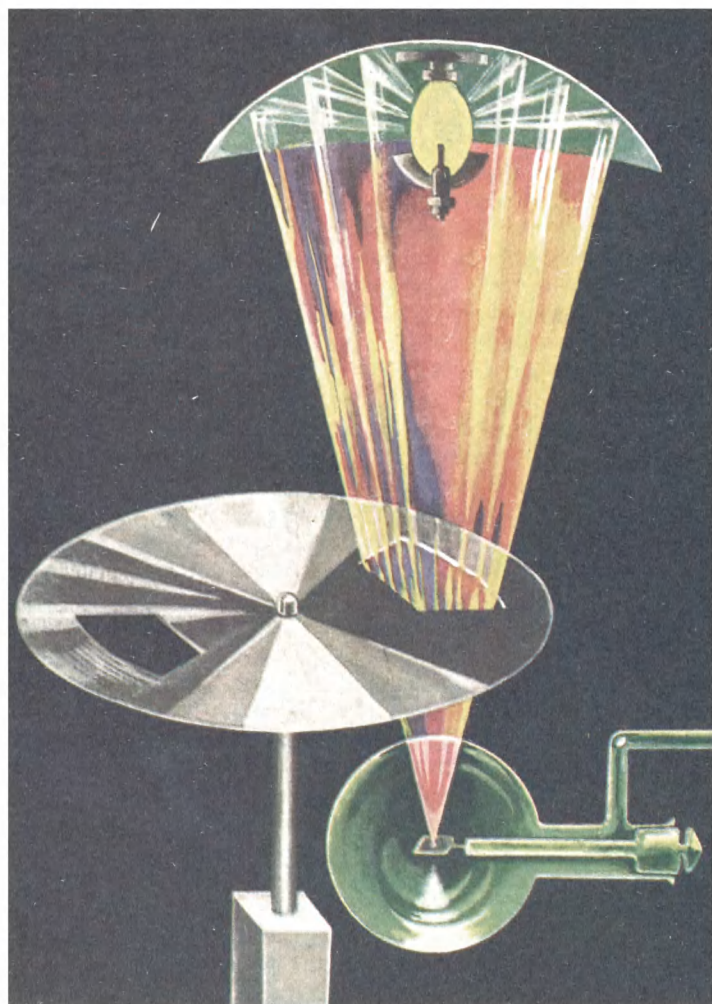
Исследования показали, что алмаз сначала растет не по всей поверхности затравочного кристалла, а лишь на некоторых ее местах. Вообще зародыши новой фазы образуются на более активных в химическом отношении участках поверхности, например на разного рода ступеньках, которых много на поверхности реального кристалла. Так, при росте нового алмаза (на начальной стадии) и происходит выявление реальной структуры поверхности. Выявление реальной структуры поверхности кристалла образованием на ней микрокристалликов других веществ носит название декорирования.

Постепенно на поверхности кристалла образуется все больше и больше маленьких алмазных пленочек — это вторая стадия роста. Затем на третьей стадии они сливаются, образовав единый фронт кристаллизации. Специальные структурные исследования показали, что выросший слой алмаза практически ничем не отличается от подложки.

Импульсный метод наращивания алмаза. Как и при синтезе других, уже рассмотренных кристаллов алмаза, чем меньше скорость роста, тем лучшего качества (совершеннее) получается алмазная пленка. Напротив, при увеличении скорости роста ее структура ухудшается. Обычно при быстрой подаче строительного материала на затравочных кристаллах отлагается графит. Его необходимо удалить, чтобы продолжить рост алмаза. Для этого используют мокрые методы, например кристаллы кипятят в хлорной кислоте. Она кипит и разлагается с выделением атомарного кислорода приблизительно при 200 °С. Атомарный кислород при этой температуре практически не взаимодействует с алмазом, но охотно газифицирует графит. После очистки от графита кристаллы промываются дистиллированной водой, высушиваются, взвешиваются и помещаются в реактор.

Но все же очистка затравочных кристаллов — дополнительная операция в процессе. А нельзя ли обойтись без нее?

Усилия исследователей были направлены на разработку способа роста алмаза, позволяющего избежать появления графита. Как оказалось, добиться этого можно несколькими методами. Исторически первым был так называемый импульсный метод, предложенный Б. В. Дерягиным и Д. В. Федосеевым. Он заключается в следующем. Пусть строительный материал — атомы углерода подаются на поверхность алмазной грани в избытке, но в течение короткого времени. В результате высокого пересыщения кроме автоэпитаксиального роста алмаза может идти образование зародышей графита. Если после этого наступает пауза или подача строительного материала идет вяло, то из-за возникающего «недосыщения» зародыши графита, становясь до-



Импульсный метод наращивания алмаза. Вверх — оптическая печь. Внизу — кварцевый реактор в форме шара. Внизу слева — вакуумная система на подставке.

критическими, переходят обратно в газовую фазу. Графит может, например, соединяясь с атомами присутствующего водорода, образовать молекулы метана.

Переход же в газовую фазу атомов с поверхности алмаза затруднен более прочной, автоэпитаксиальной связью с ней.

При многократном чередовании импульсов наращивания и пауз будет наращиваться только слой алмаза.

Эксперименты по импульсному методу синтеза проводили на установке, которая состояла из оптической печи и кварцевого реактора. Оптическая печь — это устройство, в котором излучение мощной ксеноновой лампы высокого давления фиксировалось на объекте исследования. С ее помощью образцы нагревались до 3500°C . Кварцевый реактор имел форму шара. В центре реактора в углеродсодержащей среде помещался затравочный кристалл алмаза. Он крепился с помощью игольчатых ренийевых держателей. Рений практически до 2000°C не взаимодействует с углеродом и не образует карбидов. Реактор, подключенный к вакуумной системе, устанавливали на подставке, способной перемещаться в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Температуру регулировали, изменяя положение кристалла относительно фокуса оптической печи.

Импульсы нагрева создавались вращением диска с прорезями, прерывающего лучи ксеноновой лампы. Меняя скорость вращения, число и длину прорезей, можно было в широких пределах регулировать длину импульсов и продолжительность пауз между ними.

Специально поставленные опыты дали интересные результаты. Оказалось, что температура поверхности алмаза при импульсе нагрева освещением достигает 2500°C , но алмаз не графитизируется. Это происходит по двум причинам: во-первых, время его нагрева мало (составляет около одной сотой секунды); во-вторых, было обнаружено, что в углерод-содержащей среде даже нагретый кристалл алмаза не графитизируется до очень высоких температур. Таким образом, скорость реакции существенно возрастала, а графит не выделялся.

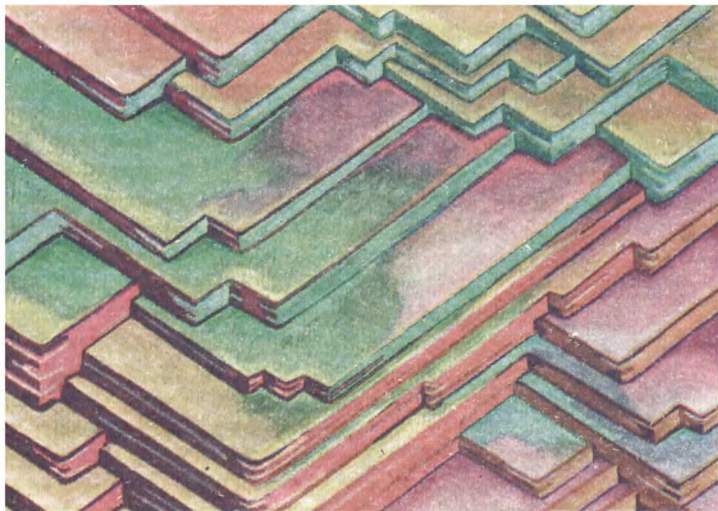
Импульсным методом были получены алмазные пленки толщиной до 12—15 мк. По своим свойствам они не отличались от алмаза-подложки и являлись его продолжением. К сожалению, росту алмаза мешало одно обстоятельство — его же собственное свойство.

Для нагрева кристалла, а точнее — его поверхности, до высокой температуры необходимо, чтобы он поглощал излучение. Но кристаллы алмаза, напротив, хорошо пропускали видимый свет, поток которого в основном и создавала ксеноновая лампа. Пришлось перед опытом обработать поверхность кристалла, сделав ее матовой и способной поглощать часть лучей. В результате подогрев увеличился.

Однако по мере роста алмаза исходная шероховатость уменьшалась, и в конце концов алмаз опять становился прозрачным. Он больше не нагревался, и рост его прекращался.

Кроме импульсного метода для предотвращения выделения графита при росте алмаза можно использовать различную способность газов к взаимодействию с разными формами углерода. Мы уже отмечали, что, например, алмаз слабо газифицируется атомарным водородом, тогда как графит травится им легко. Если создать среду, в которой мог бы

Процесс наращивания
поверхности кристалла
(под микроскопом).



выделяться углерод, а графит травиться, то рос бы один алмаз.

Американские ученые предложили использовать такие металлы, как платина и палладий. Они способствуют образованию атомарного водорода из его молекулы. Есть и другие методы получения атомарного водорода. Но тогда отпадает необходимость в алмазной подложке: зародыши алмаза могут образовываться и не на ней. Но процесс зарождения алмаза все же менее вероятен, чем образование зародышей графита, хотя если удалять (газифицировать) их, то будет расти только алмаз. Осуществление такого процесса позволило синтезировать алмазные пленки на металлах и полупроводниках, а

также выращивать отдельные кристаллы алмаза, например, на медной подложке.

У читателя может возникнуть естественный вопрос: а можно ли вообще обойтись без твердой подложки, чтобы получить алмаз непосредственно из газовой фазы, например из углеводородов, подобно тому как получают тысячи тонн сажи? Действительно, строго говоря, при разложении, например, ацетилена должен получаться графит, а не сажа, потому что графит — более стабильная, устойчивая форма углерода. Тем не менее ацетиленовую сажу получают в большом количестве и используют в качестве наполнителя для резин (в основном для покрышек колес автомобилей).

Из теории, рассматривающей образование зародышей различных кристаллических модификаций одного химического состава, следует, что каждой модификации соответствует своя область пересыщений, когда вероятность ее образования становится наибольшей. Для алмаза это область очень высоких пересыщений, которые могут быть реализованы при высоких температурах в достаточно плотном газе. Можно представить себе следующий, пока гипотетический, эксперимент. Мощное излучение лазера мгновенно концентрируется внутри жидкости. В этой точке возникает лазерный пробой, аналогично электрической искре. Жидкий углеводород переходит в газовое состояние. Образуется пузырь, в котором в начальный момент температура и давление достаточно велики, чтобы могли образоваться алмазы.

Нитевидные кристаллы алмаза — алмазные усы.

При исследовании импульсного метода роста алмаза сотрудниками Института физической химии Б. В. Дерягиным, Д. В. Федосеевым, В. М. Лукьяновичем, Б. В. Спицыным, В. А. Рябовым и А. В. Лаврентьевым были открыты нитевидные кристаллы алмаза.

Рост нитевидных кристаллов алмаза — алмазные усы. Они обладают уникальными свойствами: совершенным строением, способностью сохранять упругость при высокой температуре, высокой прочностью.



Это событие зарегистрировано в реестре открытий СССР.

Мы уже знаем, что, если подвод строительного материала к растущей грани идет достаточно медленно (пересыщение атомов углерода вблизи нее невелико), кристалл в процессе медленного роста сохраняет монокристалльное строение. Последовательно откладываются слои толщиной в один атом, продолжающие структуру подложки, и кладка нового слоя задерживается до окончания предыдущего. Задержка происходит потому, что малый островок нового слоя так же неустойчив, как неустойчив докритический зародыш, и ему нужно время определиться. Преды-

дущий же слой за время задержки успевает полностью сформироваться.

Если строительный материал подводится слишком быстро, задержка образования нового слоя укорачивается. Он начинает расти до того, как завершится кладка предыдущего. Рельеф кристалла теряет гладкость, а его структура перестает дублировать структуру подложки. В конечном счете нарастающий слой становится поликристаллическим, т. е. состоит из многих мелких кристалликов.

Случается, однако, когда в отдельных местах на поверхности кристаллической грани рост идет без всяких задержек, но в то же время без порчи монокристалльной структуры даже при очень больших скоростях роста. В результате на соответствующих местах вырастают нитевидные кристаллы, или вискеры («вискер» по-английски — «ус») с очень совершенной структурой. Такие кристаллы длиной до 1—2 мм и были выращены импульсным методом примерно за 5 ч.

Нитевидные кристаллы иногда называют материалами будущего. Они обладают уникальными свойствами: совершенным строением, способностью сохранять упругость при высоких температурах, а самое главное — высокой прочностью, близкой к теоретической. Теоретическая прочность материала определяется характером и силой связи между атомами. Однако в применяемых обычно материалах прочность далека от теоретической, так как с присутствием в их структуре разного рода дефектов, например зачаточных трещин, она существенно уменьшается. Сравните: прочность на разрыв обычного железа равна 18—23 кг/мм², т. е. достаточно приложить усилие в 23 кг на 1 мм², чтобы разорвать этот металл; прочность же нитевидных кристаллов железа диаметром 2 мк и длиной 2 мм достигает 1300 кг/мм².

Благодаря своим свойствам нитевидные кристаллы и волокнистые материалы все шире применяются в современной технике в самых ответственных узлах машин и аппаратов. Так, нитевидные кристаллы сапфира, армирующие ниобий (50% по весу), увеличивают (по сравнению с чистым ниобием) прочность изделий в 4 раза при одновременном снижении веса. Это имеет важное значение для авиакосмического аппаратаостроения. При армировании волокна создают относительно жесткий каркас, который и воспринимает основную нагрузку. Связка же не только связывает волокна, но и защищает их от воздействия окружающей среды.

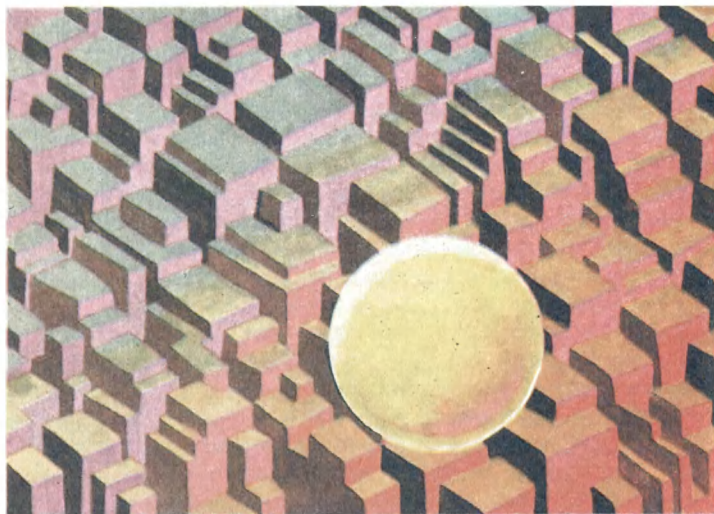
Нитевидные кристаллы иногда называют еще усами, потому что они могут расти очень густо, даже с большей плотностью, нежели настоящие усы. Поскольку многие волокнистые материалы в композициях плохо скрепляются со связкой, то для увеличения сцепления на них осаждают маленькие нитевидные кристаллы. Такой процесс часто называется «ощетиниванием» или вискеризацией, что по-русски буквально переводится как «обусачивание».

Открытие нитевидных кристаллов алмаза, или алмазных усов, имеет большое значение. Впервые человек получил нитевидные кристаллы вещества, метастабильного в условиях синтеза. Кроме того, рост алмаза происходил при низких давлениях, но с огромными линейными скоростями. Нитевидный кристалл рос со скоростью до 0,25 мм в час. Это намного больше скорости роста алмазных порошков, редко превышающей несколько десятков ангстрем в час.

Нитевидные кристаллы алмаза представляют собой длинные волокна, часто перекрученные и изогнутые. Исследования кристаллов показали, что они имеют совершенную структуру, несмотря на очень быстрый рост. Растущие кристаллы могут захваты-

Изометричные кристаллы алмаза. На поверхности затравочного кристалла иногда

наряду с нитевидными вырастают кристаллы шарообразной формы.



вать примеси и окрашиваться. Так, примеси меди окрашивают алмазный ус в синий цвет. Обычно длина усов не превышала 100—200 мк, но иногда вырастали «рекордные» — длиной до 2 мм.

Первые нитевидные кристаллы алмаза ученые выработали импульсным методом. Затем они были получены другими методами: синтезированы при высоких давлениях, выращены в электронном микроскопе.

В Институте физической химии АН СССР провели интересное наблюдение. Рост нитевидных кристаллов алмаза организовали таким образом, чтобы за поверхностью кристалла можно было, используя микроскоп, следить непосредственно во время экспе-

римента. Так вот, в одном из опытов экспериментаторы обнаружили растущий нитевидный кристалл. Вскоре, однако, его рост в длину прекратился и он начал увеличиваться в толщину. После опыта оказалось, что это маленький кристаллик алмаза — единый монокристалл диаметром около 0,1 мм с явно выраженной огранкой. Такие монокристалльные образования потом часто находили при импульсной кристаллизации алмаза. Конечно, заманчиво растить с большой скоростью не ус, а целый кристалл и дорастивать его до больших размеров. Но это пока невозможно: механизмы роста нитевидных кристаллов и алмазных граней во многом различаются.

Графитовые усы. Из всех известных нитевидных кристаллов самый неразрывный — графитовый ус. Странно, графит, настолько непрочный — графитовыми карандашами пишут, обладает очень высокой прочностью? Да, действительно. Но дело в том, что в графитовых усах базисные плоскости графита, по которым легко отщепляются его кусочки и оставляют след при письме карандашом, расположены вдоль уса. Если, например, взять пачку бумаги, то нетрудно убедиться, что один лист относительно другого смещается очень легко. Это будет некоторая модель графита в карандашах. Но сверните несколько листов в трубку как можно плотнее. Получится отдаленная модель нитевидного кристалла графита. И вряд ли вам удастся разорвать эту бумажную трубку.

Подобно этой модели, большой прочностью на разрыв обладают и нитевидные кристаллы графита. Кристаллы диаметром 1 мк имеют прочность на разрыв около 1500 кг/мм².

Графитовые усы поражают разнообразием своих форм. Они могут быть прямыми, бамбукообразными с пустотами внутри, изогнутыми, образовывать пра-



Виксеризация графитовых волокон. Поверхность графитового волокна, покрытая мно-

гочисленными нитевидными кристалликами графита.

вую и левую спираль. Разнообразие форм кристаллов связано с условиями их получения.

Так называемые графитовые волокна, получающиеся графитизацией при высоких температурах полимерных волокон, немногим уступают по прочности графитовым усам. Из волокон делают ткани, обладающие большой прочностью на разрыв и стойкостью к воздействию высоких температур.

Кроме алмаза, графита и их разновидностей возможны и другие формы углерода. Так, советские ученые (А. М. Сладков, В. В. Коржак, Ю. П. Кудрявцев, В. И. Косаточкин) открыли новую форму углерода — карбин. Если алмаз характеризуется объемной структурой, а графит — слоистой, то карбин представляет собой цепочечную структуру. Свойства этой модификации углерода изучены еще далеко не полностью, и здесь возможны важные открытия.

Мы познакомились с синтезом алмазных монокристаллов. Но в природе встречаются и поликристаллические алмазы. Разрабатывают ли ученые методы их искусственного получения?

Поликристаллические алмазные материалы

Синтезируемые поликристаллические материалы

Алмазы типа баллас и карбонадо, встречающиеся среди природных алмазов, — поликристаллические образования. Обычно они состоят из мелких монокристаллов алмаза, соединенных между собой. Для применения в технике поликристаллические материалы в некоторых случаях предпочтительнее, поскольку они (в отличие от монокристаллов) изотропны, т. е. их свойства по различным направлениям

одинаковы. Особенно перспективны поликристаллические сверхтвердые материалы. Ими можно заменить монокристалльные алмазы практически во всех инструментах, даже в тех, где используются крупные природные монокристаллы алмаза: в буровом инструменте, в резцах, в фильерах.

Природные алмазы типа карбонадо представляют собой агрегат из мелких алмазных частиц. Размеры частиц колеблются от долей микрона до десятков микрон. Природные карбонадо имеют некоторую пористость из-за промежутков между частицами, поэтому их плотность меньше плотности монокристаллов алмаза и составляет от 3,1 до 3,4 г/см³.

Сейчас искусственные поликристаллические сверхтвердые материалы можно получить двумя способами: непосредственно при синтезе или путем спекания порошков алмаза.

Для синтеза искусственного карбонадо необходимо зарождение многих мелких кристалликов, которые, не достигнув значительных размеров, должны срастись между собой. Эта задача была решена группой сотрудников Института физики высоких давлений Академии наук СССР под руководством Л. Ф. Верещагина следующим образом. На графит в присутствии металла воздействовали давлением (по меньшей мере 80 кбар) при температуре около 1200° С. Поскольку при высоких давлениях превращение графита в алмаз идет с выделением тепла — теплоты кристаллизации, то для ускорения процесса, а следовательно, и увеличения образующихся кристаллов было необходимо выделившееся тепло отводить. С этой целью внутрь графитового цилиндра вводился металлический стержень, концы которого находились в контакте с охлаждаемыми участками паунсонов. Для получения после синтеза определенной формы поликристаллического агломерата алмаза можно было использовать желаемой

формы модель-заготовку из графита. Ее нужно было только рассчитать с учетом усадки при превращении графита в алмаз.

Кроме искусственного карбонадо в Институте физики высоких давлений были синтезированы также алмазы типа баллас. Они имеют радиально-лучистое расположение зерен алмаза и кристаллизуются в форме шара.

Искусственные баллас и карбонадо по прочности не уступают природным алмазам. Так, буровые коронки из дробленого синтетического карбонадо по работоспособности даже превосходят коронки из естественных алмазов.

Ради справедливости, однако, следует заметить, что для работы в особо тяжелых геологических породах по-прежнему используют природные алмазы или материалы на их основе. Это связано не со свойствами синтетических карбонадо, а, скорее, с применяемыми ныне способами изготовления бурового инструмента. Матрица, в которую заделывают алмазы, выполняется из весьма тугоплавких металлов, значит, для изготовления коронок нужен длительный нагрев при очень высоких температурах. Синтетические же карбонадо включают в себя значительное количество примесей металлов, применяемых при синтезе алмаза. При нагревании эти примеси взаимодействуют с алмазными зернами и поликристаллический материал теряет свою прочность. К сожалению, при остывании прочность не восстанавливается.

Относительно низкая термпрочность синтетического карбонадо, т. е. уменьшение его прочности после нагревания, заставила ученых изыскивать новые способы получения поликристаллических материалов, обладающих высокой термпрочностью. Здесь естественный путь — спекание мелких алмазных порошков при высоких давлениях. О такой

возможности писал еще О. И. Лейпунский в своих трудах в 1939 г.

Спекаемые алмазные материалы. Их обычно называют компактами или спеками, поскольку при спекании при высоких температурах образуются компактные образцы. Практически все методы изготовления компактов предусматривают применение металлической или карбидной связки. Дело в том, что деформация алмаза даже при очень высоких давлениях и температурах незначительна, а для получения прочного и износостойкого материала необходимо заполнить пустоты между алмазными зернами.

При нагревании смеси алмазного порошка с порошком материала связки она должна плавиться и вступать во взаимодействие с алмазом, образуя карбиды. Только когда между алмазом и связкой есть переходный слой, химически активный как к алмазу, так и к связке, получающийся компакт обладает высокой прочностью. Значит, важнейшим условием хорошей работы связки является ее химическое взаимодействие с алмазом.

При выборе материала связки исследователь стоит перед дилеммой. Желательно, с одной стороны, взять для нее такой материал, чтобы он плавился при относительно невысоких температурах. Это более технологично. Однако, с другой стороны, спеки с такой связкой не выдерживают интенсивных нагрузок, например при резании, поскольку при повышении температуры связка размягчается. К тому же низкоплавкие связки, как правило, имеют небольшую твердость. Быть может, стоит использовать в качестве связок тугоплавкие бориды, карбиды, нитриды? Но такие материалы, обладающие высокой твердостью, сами плохо деформируются, поэтому плохо заполняют поры в процессе спекания.

Кроме того, компакты на основе алмаза и тугоплавких карбидов, нитридов, боридов обладают повышенной хрупкостью. В практике такие спеки используются крайне редко. Во всяком случае, нет достоверных сведений об их применении.

Очень важно правильно подобрать количество связки, необходимой для спекания. Действительно, если связки мало, то останутся незаполненные поры между алмазными зернами. Если же ее слишком много, то материал образует скопления, которые, разумеется, не могут работать как сверхтвердый материал. Остроумно этот вопрос решает разработанный в Институте физики высоких давлений метод получения нового материала — спека, названного алметом (алмаз и металл). Металлическое связующее находится вне алмазного порошка, но в контакте с ним. Под действием высокого давления происходит прессование алмазного порошка, а при повышении температуры плавится металл. Капиллярные силы «заставляют» его пропитывать пористую систему алмазных зерен. Металла в поры входит ровно столько, сколько они могут вместить. Нет ни недостатка в связке, ни ее избытка, в результате алмет обладает хорошими эксплуатационными свойствами.

Естественно, не все металлы или сплавы могут быть использованы при изготовлении алмета. Пригодны лишь те, которые хорошо смачивают алмаз. Интересно отметить, что если смешать алмазный порошок с порошком меди, не смачивающей алмаз, то при спекании вся медь выйдет из порошка и образует слой на границе алмазного спека.

Разумеется, наилучшей связкой для соединения зерен алмаза в единый компактный продукт был бы сам алмаз. Но чтобы алмаз деформировался и заполнил все поры, необходимы очень высокие давления и температуры. Современная техника позволяет

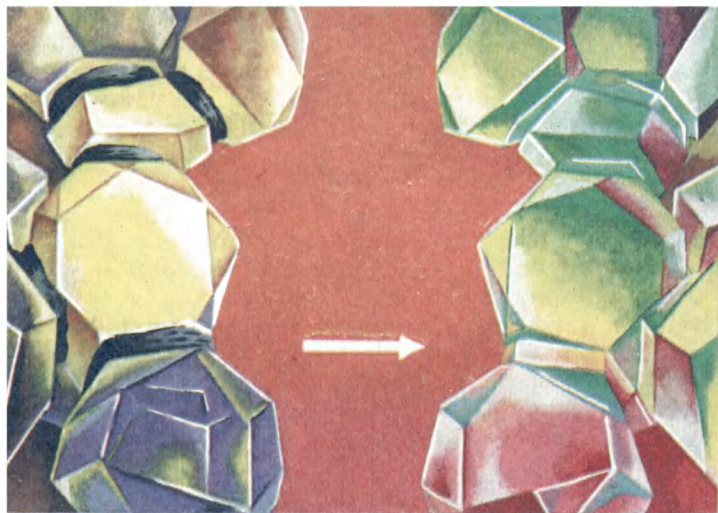
их получить, однако, к сожалению, при этом твердоплавкие матрицы (устройства для создания высоких давлений) так быстро выходят из строя, что овчинка не стоит выделки. Действительно, в конечном счете алмаз призван заменить твердый сплав в режущем инструменте, а при спекании алмаза расходуется слишком много этого твердого сплава, следовательно, такой процесс не выгоден.

Некоторое снижение параметров спекания могут дать различные ухищрения: введение специальных добавок (не связки!), предварительная обработка алмазных порошков. По технологии, разработанной во Всесоюзном институте тугоплавких металлов и твердых сплавов, порошки природного и синтетического алмаза предварительно прокаливают при температуре 500—600°C, а затем в присутствии добавок на основе соединения щелочноземельных металлов (известь, флюорит, мел, тальк) спекают при давлении 120—170 тыс. ат и при температуре 2700—3700° не свыше 2 с. Получающиеся при этом спеки носят название СВ. Они применяются при изготовлении резцов. Дробленые поликристаллические компакты СВ используются также в буровых коронках.

К сожалению, эти компакты спекаются при очень высоких давлениях и соответствующих кривой фазового равновесия температурах, что также увеличивает расход твердого сплава, поэтому возможности получения крупных компактов весьма ограничены.

Новый метод получения алмазных компактов при давлениях, не превышающих 80 тыс. ат, был разработан Институтом физической химии АН СССР и Институтом сверхтвердых материалов АН УССР. Основная его идея заключается в фазовых превращениях тонких слоев графита, нанесенных на поверхность алмаза. Известно, что поверхность кристалла-подложки существенно влияет на свойства нанесенных на него тонких слоев. По расчетам

**Превращение в алмаз
тонких прослоек графита
между кристаллами
алмаза.**



специалистов, тонкий графитовый слой, зажатый между двумя алмазными кристаллами, перейдет в алмаз при значительно более низких давлениях, нежели это следует из кривой Лейпунского. Эффект понижения давления фазового перехода уменьшается при увеличении толщины графитового слоя и в пределе, при значительной толщине, равен нулю. Иначе говоря, толстые слои графита полностью подчиняются известной зависимости Лейпунского.

Помимо снижения давления, необходимого для перехода графит-алмаз, в тонких слоях облегчен процесс коллективной перестройки структуры, что и позволяет графиту перейти в алмаз за короткое время — в несколько секунд. Процесс получения

алмазных компактов состоит из двух стадий. На первой — алмазный порошок наращивается из газовой фазы, причем должны образоваться не только наращенные алмазные и алмазно-графитовые слои, но и чисто графитовый слой. На второй — наращенный порошок спекается в области стабильности алмаза. Давления спекания относительно умеренные, поэтому появляется возможность получать компакты до нескольких каратов. Новый материал называли карбонитом (от «карбон» — углерод), так как он не содержит ничего, кроме углерода. Карбонит обладает высокой термопрочностью, т. е. не теряет своей прочности после высокотемпературного нагрева, поскольку в нем нет посторонних включений.

Испытания карбонита в резцах для обработки цветных металлов и твердых сплавов показали его высокую стойкость при одновременном обеспечении высокого класса чистоты поверхности. Карбонит также перспективен для использования в коронках, правящем инструменте, волоках и фильерах.

Во всех искусственных поликристаллических материалах, конечно, не достигается такой равномерной структуры, как в монокристалле алмаза. Границы зерен исходного алмазного порошка обладают совершенно другими свойствами, нежели сами частицы. При заточке алмазных компактов на режущей кромке при большом увеличении видна «пила» — зубчики исходных зерен. У заточенного монокристалла алмаза такой «пилы» нет.

Нитрид бора. Рассказ о поликристаллических сверхтвердых материалах будет неполным, если не познакомимся с нитридом бора. Это химическое соединение в природе не встречается, оно синтезировано по аналогии с формами углерода: графиту соответствует графитоподобный нитрид бора, алмазу с кубической решеткой — кубический нитрид бора,

лонсдейлиту — своя модификация нитрида бора. Разница в плотностях и в кратчайшем расстоянии между атомами в алмазе и в кубическом нитриде бора составляет менее 1,5%. Кубический нитрид бора, как и алмаз, является сверхтвердым материалом. Его получают из графитоподобного нитрида бора путем синтеза при высоких давлениях в присутствии катализаторов.

Сверхтвердые модификации нитрида бора используются как абразив, но чаще всего в поликристаллических компактах. Резцы из нитрида бора имеют ряд преимуществ по отношению к алмазу. Нитрид бора не вступает в химическое взаимодействие с железом, и им можно обрабатывать стали и черные металлы, причем даже самые твердые закаленные стали, что очень важно для техники.

Действительно, при многих технологических процессах сначала готовят изделие, а затем его подвергают закалке для придания поверхности большой твердости. Например, на трубах для глубокого бурения сначала нарезают резьбу, а затем их закаляют. В результате закалки вследствие неизбежной неравномерности температур некоторые размеры искажаются. Часть труб идет в брак. Здесь-то и помогают резцы из нитрида бора: ими можно нарезать резьбу и после закалки.

И еще одно важное преимущество резцов на основе нитрида бора — их стойкость к ударам. Поэтому они используются при ударном резании, например по поверхности, имеющей отверстия. Это свойство нитрида бора открывает широкие возможности в области металлообработки.

Итак, синтезированы новые, сверхтвердые материалы. На службу человеку пришли искусственный алмаз, нитрид бора. А какое важное место они занимают в современной науке и технике?

Наука, техника и искусственный алмаз

Синтетический алмаз — науке и технике. С каждым годом все теснее переплетаются эти понятия — растет вклад науки и техники в историю алмаза, открываются новые перспективы использования этого чудо-кристалла в различных их областях. Вы уже прочитали о рабочих и исследовательских профессиях «короля минералов», познакомились с продолжением его истории, которую создали люди, синтезировав этот кристалл; теперь вам остается узнать о том новом, что дает науке и технике искусственный алмаз.

С изобретением и внедрением в практику методов выращивания алмаза значительно возрос объем его применения в технике. При этом синтетические алмазы все настойчивее вытесняют технические природные... Так, если в 1962 г. в СССР весовое количество использованных природных технических алмазов равнялось весовому количеству синтетических, то в 1971 г. доля искусственных алмазов составила уже 85%. И она постоянно растет — ведь современные крупные машиностроительные заводы ежегодно потребляют сотни тысяч каратов алмазов в изделиях сотен наименований. Росту доли синтетических алмазов способствует в значительной степени меньшая их стоимость. Например, в мире (без СССР) синтетические алмазы составляют по весу около 80% всех алмазов, тогда как их стоимость выражается в 25—30% от общей стоимости всех алмазов.

В последнее время сильно возросли требования, которые предъявляются к различным технологическим процессам и операциям, в частности к качеству обработки поверхности того или иного материала. Как известно, чем ниже выступы на обработанной поверхности, тем выше класс ее чистоты. Условно

различают 14 классов чистоты поверхности, причем высший из них характеризуется величиной выступов не более 0,1 мк. Используемые сейчас методы обработки, скажем, металла предусматривают достижение наивысшей чистоты поверхности после первых же операций. Так, сразу же после резания желательно получить поверхность, которая не нуждается в дальнейшей шлифовке и полировке. Это можно сделать инструментом на основе искусственного алмаза.

Однако, прежде чем изготовить алмазный инструмент, надо твердо знать, какой именно алмаз необходим. Синтетические алмазы, как и природные, используются большей частью в виде порошков. Каждый порошок имеет свою характеристику, которую разрабатывает для него Государственный стандарт СССР (ГОСТ). По действующему ныне ГОСТу алмазные порошки делятся на две группы — шлифпорошки и микропорошки. Можно считать (приблизительно), что к первой относятся алмазные порошки с размером частиц, большим 60 мк, ко второй — с размером частиц, меньшим 60 мк.

Крупность алмазного порошка играет важную роль в его практическом применении. Если алмазный порошок используют для получения гладких поверхностей, то он должен быть очень мелким. При грубой абразивной обработке пригодны более крупнозернистые алмазные порошки.

В настоящее время из синтетических алмазов готовят несколько марок алмазных шлифпорошков.

Алмазы марки АСО синтезируются при таком режиме, который обеспечивает заранее заданные хрупкость, прочность и развитую поверхность. Они предназначены для изготовления инструмента на органической связке, применяемого при чистовых и доводочных операциях. Повышенная хрупкость порошков АСО уже при незначительном затуплении

зерна приводит к образованию новых режущих кромок, т. е. к своего рода самозатачиванию. «Самозатачивающийся» инструмент обеспечивает низкое усилие резания и низкую температуру шлифования.

Алмазы АСР прочнее АСО примерно в 2 раза и менее хрупкие. Из них делают инструменты на керамических и металлических связках.

Алмазы АСВ обладают еще большей прочностью и используются в инструменте, работающем при повышенных нагрузках.

Алмазы АСК по своей хрупкости и прочности идентичны природным алмазам, имеют хорошую огранку. Они выпускаются размером до 500 мк. Инструмент с такими алмазами используется в особо тяжелых условиях, например при резке и обработке природного камня и железобетона.

Алмазы марки АСС характерны минимальной хрупкостью и наивысшей прочностью, превосходящей даже прочность природных алмазов. Их выпускают размером до 630 мк. Наряду с природными алмазами они служат в буровом инструменте, для правки шлифовальных кругов, при резке корунда и самого алмаза. Обычно алмазы АСС — прозрачные хорошо ограненные монокристаллы.

Из алмазных порошков марки АСМ и АСН приготавливают суспензии, пасты. Они могут использоваться в инструменте. На основе микропорошков гальваническим путем делают очень тонкие отрезные круги для микрорадиоэлектроники. Алмазные микропорошки при обработке дают наивысшие классы чистоты, что очень важно для микрорадиоэлектроники, оптики, в изготовлении зеркал оптических квантовых генераторов — лазеров.

Алмазные порошки сортируют на узкие фракции по размеру зерен. Шлифпорошки разделяют с помощью сит, а микропорошки — с помощью центрифуг. Например, обозначение АСС 630/500 означает,

что это алмазы марки АСС, в которых преобладающий размер зерен составляет от 500 до 630 мк; АСМ 2/1 — что это алмазный микропорошок с преобладающим размером зерен от 1 до 2 мк и т. д. В связи с задачами новой техники сейчас осваиваются новые зернистости мелких порошков алмаза — так называемые субмикропорошки. Получают порошки с размерами частиц до 0,7; 0,5; 0,3 и даже до 0,1 мк!

Это означает, что основной размер частиц в таком субмикропорошке не должен превышать 1000 ангстремов.

Требования к микропорошкам, и в особенности к субмикропорошкам, несравненно выше, чем к крупным алмазным шлифпорошкам. Действительно, всего одно крупное зерно алмаза, попавшее в субмикропорошок, может свести все его превосходные качества к нулю. Ведь мелкие порошки предназначены для окончательной, суперфинишной обработки ответственных деталей — шероховатости поверхности при этом измеряются долями микрона. И вдруг на этой поверхности контролер видит яркие глубокие риски, оставленные там единственным зерном, которое невесть каким путем попало в порошок. Труд большого числа людей в течение многих суток пропадает.

Не надо думать, что чем крупнее алмазный порошок, тем он дороже. Это совсем не так, вернее, так только до определенной зернистости. Однако самые мелкие микропорошки стоят дороже, чем крупные, а субмикропорошки идут в одинаковой цене с самыми крупными синтетическими алмазами (разумеется, в пересчете не на одно зерно, а на один карат).

Это вызвано трудностями устранения, например, с помощью центрифуг частиц, превышающих определенный размер.

Основными потребителями алмазов являются не только машиностроение (станкостроение, самолетостроение, кораблестроение), но и геология, где задача от одного карата применяемого алмаза при бурении особенно велика. В геологии и других отраслях получили признание поликристаллические алмазные материалы. Причем алмазные компакты (в коронках, в карандашах для правки абразивных кругов и др.) желательно изготавливать путем спекания крупных порошков — от 10 мк и выше. При этом лучше использовать тщательно перемешанную смесь крупной и мелкой фракций порошка, чтобы мелкие частицы заполнили промежутки между крупными. А для абразивной обработки резцов, работающих в основном на сжатие, целесообразно брать мелкие фракции алмазных порошков — с размерами частиц вплоть до 0,1 мк. Тем самым достигаются наивысшие классы обрабатываемой поверхности.

Самое широкое применение алмазные порошки получили в кругах для обработки металлов. Здесь особенно большой эффект дало введение поверхностно-активных металлов в порошки, предложенное Е. Д. Щукиным и В. Н. Перцовым. При этом процесс шлифования ускоряется, а срок работоспособности шлифовальных кругов удлиняется. Здесь проявляется открытый академиком П. А. Ребиндером эффект облегчения разрушения твердых тел (в данном случае шлифуемой поверхности) под влиянием адсорбации поверхностно-активных молекул.

Разумеется, применение алмазного инструмента требует соответствующих современных механизмов. Бессмысленно ставить алмазный резец на разбитый, расхлябанный токарный станок. Применение алмазов требует общего высокого уровня производства. С другой стороны, высокоточные и высокопроизводительные станки требуют инструмента из сверх-

твердых материалов именно для того, чтобы обеспечить высокую точность и большую производительность. Не останавливать же станок или автоматическую линию каждые пять минут для замены износившегося инструмента.

Нельзя не рассказать еще об одном важном применении алмазов. В начале книги мы уже говорили о наковальнях П. Бриджмена, пионера в исследовании высоких давлений. Именно разработанное им устройство позволило впервые достичь высоких давлений. Сам синтетический алмаз является во многом детищем техники высоких давлений. Оказывается, что и алмаз может дать многое для развития этой техники. Такая взаимосвязь, обратная связь, вообще характерна для бурно развивающейся науки нашего времени, для эпохи научно-технической революции.

В 1959 г. было предложено заменить изготовленные из твердого сплава наковальни наковальнями алмазными. Первый такой прибор состоял практически из двух бриллиантовых корпусов, вершины которых были срезаны. По этим плоскостям алмазы системой рычагов и пружин прижимались друг к другу. Расчеты показывали, что на площадке контакта между сжимаемыми алмазами могут быть достигнуты давления, превышающие миллион атмосфер.

Установки с алмазными наковальнями были достаточно простыми и совершенствуются поныне. Однако с самого начала встал вопрос об определении истинных давлений, получаемых при этом, т. е. о градуировке. Эта часть задачи была решена в 1972 г., когда для измерения давлений было использовано изменение спектра поглощения рубина. При повышении давления одна из линий спектра рубина закономерно смещается. Это смещение можно легко измерить современными приборами — спектрографа-

ми и тем самым определить давление. Поэтому наряду с исследуемыми материалами между алмазными наковальнями помещают маленький кусочек рубина. Не правда ли, занятно сочетание алмаза и рубина, особенно если учесть, что для электрических контактов при переходе в металлическое состояние часто используют золото и платину.

Естественно, что получение сверхвысоких давлений не самоцель. Прежде всего появляется возможность исследовать состояние различных веществ при высоких давлениях. А этот вопрос давно чрезвычайно интересует ученых, занимающихся нашей Землей. Ведь недаром порой сетуют, что о звездах мы знаем больше, чем о строении той планеты, на которой живем. По современным представлениям Земля состоит из коры, мантии и ядра. Давление на границе кора—мантия (глубина в среднем 100 км) составляет 10 тыс. ат, на границе мантия—ядро (глубина 3000 км) — около 1,5 млн. ат, а в центре Земли оно достигает 35 млн. ат. Применение алмазных наковален дает ученым мощное средство для изучения в первую очередь свойств веществ, находящихся в мантии.

Методы сверхвысоких давлений могут быть применены и для решения более привычных задач, например для исследования изменения скорости радиоактивного распада при повышении давления, для изучения свойств жидкости и смазок. В современных машинах смазка находится под действием очень больших давлений и может возникнуть явление схватывания, когда смазка уже таковой не является, т. е. не облегчает скольжение трущихся деталей. Ранее считалось, что явление схватывания связано с образованием в жидкости крупных стекловидных частиц. Исследования с помощью алмазных наковален позволили сделать вывод о том, что в тонких слоях жидкостей возможно образование

около поверхности очень вязкой пленки, что и затрудняет движение трущихся деталей машин относительно друг друга.

Однако основная фундаментальная задача использования сверхвысоких давлений, достигаемых с помощью алмаза, заключается в сверхпроводимости. При определенной для каждого проводника температуре его сопротивление электрическому току падает до нуля. Это явление открыто в 1911 г. Каммерлинг-Оннесом. В кольце из сверхпроводника постоянный электрический ток не затухает очень долго, поскольку электрическое сопротивление сверхпроводника, по крайней мере, в 10^{17} раз меньше электрического сопротивления этого же проводника при комнатной температуре. Чтобы представить себе эту часть, нужно единицу разделить на другую единицу с семнадцатью нулями, т. е. практически это нуль.

Следует отметить, что сверхпроводимость, к сожалению, достигается при очень низких температурах, не превышающих двух десятков градусов выше абсолютного нуля, что требует применения для охлаждения проводников жидкого гелия. Создание сверхпроводников, способных работать при высоких температурах, — мечта ученых. Трудно представить себе то огромное значение, которое имело бы создание сверхпроводника, способного работать при высоких температурах. Ведь это передача практически без потерь энергии на огромные расстояния (а сейчас значительная часть энергии в линиях электропередачи тратится на преодоление сопротивления), сверхмощные магниты и т. д. Поэтому исследования по сверхпроводимости широко ведутся во всем мире.

Вещества при приложении к ним высоких давлений переходят в металлическое состояние. В 1968 г. было указано на возможность того, что металлический водород может явиться сверхпроводником

почти при комнатной температуре. Это сообщение вызвало лавину работ по получению металлического водорода. В Советском Союзе эти работы развиваются в Институте физики высоких давлений Академии наук СССР. В 1972 г. ученые этого института сообщили о получении перехода водорода в металлическое состояние при давлении 1 млн. ат с использованием наковален из синтетического алмаза. Сейчас очередная задача в этой области сводится к тому, чтобы выяснить возможность сохранения водорода в металлическом состоянии после снятия давления, т. е. в обычных условиях.

Нельзя не сказать о переводе в металлическое состояние ксенона — инертного газа. Лишь в 1961 году удалось получить первое соединение ксенона со фтором. Недавно ученые Института физики высоких давлений под руководством Е. Н. Яковлева не только перевели ксенон в металлическое состояние, но и при температуре лишь на 7° выше абсолютного нуля получили его в сверхпроводящем состоянии. Для этого потребовалось давление в 500 тыс. ат, которое было получено в специальной камере из поликристаллического алмаза.

Наука и техника — алмазу. Современная наука и техника делают очень много для того, чтобы алмаз мог ярче проявить свои уникальные свойства. Посмотрите, как на всем пути алмаза — от его зарождения до появления на рабочем месте — помогают ему, формируют и «одевают» его всемогущие наука и техника!

Алмаз во многом призван заменить широкоприменяемые твердые сплавы на основе карбида вольфрама, в том числе и знаменитый победит. Но при самом рождении алмаза ему служат твердосплавные матрицы, между которыми и происходит синтез.

Для создания необходимого в процессе синтеза

давления нужны наимоощнейшие прессы, которые являются воплощением самых передовых идей науки и техники, реализацией высокого уровня мастерства работников промышленности. Именно таков пресс, действующий в Институте физики высоких давлений АН СССР. Этот пресс уникален по своим размерам и возможностям. Он развивает усилие в 50 тыс. т, «работает» в отдельном здании, а для его доставки потребовался специальный поезд.

После синтеза алмаз находится в смеси с металлом и непрореагировавшим графитом. От них его очищают обычно различными смесями кислот, подвергая продукт синтеза их многократному воздействию. Получившийся в результате алмазный порошок классифицируют.

Из разных марок алмаза делают многообразные инструменты. Для закрепления в них алмаза используют различные типы связок.

Очень важно крепление алмазов в буровом инструменте, на изготовление которого идут самые дорогие и крупные кристаллы. Ведь при бурении особенно необходимо, чтобы инструмент работал как можно дольше. Алмазы для лучшего сцепления с металлом коронки или долота предварительно металлизуют — покрывают тонким слоем металла. Перед металлизацией их подвергают операции оваллизации: все грани кристаллов округляют, придавая им овальную форму. Конечно, много алмаза при этом теряется, дробится, но овализованные алмазы работают лучше, чем исходные: у них нет выступов, из-за которых алмаз подчас и выскакивает из своего гнезда в инструменте.

Для исследования алмазов применяются самые мощные современные методы: рентгеноструктурного анализа, электронно-парамагнитного резонанса, инфракрасной спектроскопии, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и др.

История того, как сначала выяснили химическую природу алмаза, потом его структуру, затем получили синтетические алмазы при высоких давлениях, а в дальнейшем разработали способ наращивания и выращивания алмазов из газа, весьма поучительна. Она показывает могущество науки (в частности, химии и физики), позволившей создать процессы и материалы, о которых в прошлом столетии не могли даже мечтать. Однако это стало возможным далеко не сразу, а только после того, как был построен прочный научный фундамент.

Фундаментом, который позволил узнать состав алмаза, стали основы химии. Строение алмаза выяснилось после разработки методов исследований, использующих дифракцию рентгеновских лучей в кристаллах. Методы синтеза при высоких давлениях базируются на достижениях теории о равновесиях и превращениях фаз. Методы синтеза в области метастабильности алмаза построены на учении о механизме образования новой фазы. Методы и приборы для оценки крупности зерен порошка основаны на применении кинетической теории газов и их фильтрации через пористые тела.

Все перечисленные фундаментальные научные разработки получили практическое применение при решении множества проблем, не связанных с алмазом, но несомненно будут и дальше использоваться для усовершенствования методов его синтеза и изучения. Несомненно также, что для дальнейшего становления наших знаний об алмазе понадобятся и другие области науки, как уже разработанные, так и новые, которые будут развиты в дальнейшем.

Все это наглядно и убедительно показывает величайшую ценность так называемых фундаментальных научных исследований, позволяющих охватить и поставить на службу человеку широкие области явления природы. В свою очередь, достигае-

мые при этом практические результаты часто приносят пользу и развитию самой науки.

История алмаза лишний раз свидетельствует о неисчерпаемости природы и бесконечности процесса познания. Мы узнали об алмазе много и даже изготовили его, но вместе с тем еще очень недостаточно изучили этот минерал. Например, по-прежнему полны загадок свойства поликристаллических сверхтвердых материалов на его основе, не ясны особенности их структуры и механизма спекания. Вполне вероятно, что на границах зерен при приложении высоких давлений образуются структуры, отличные от известных ныне. Поэтому раскрытию явлений, происходящих при спекании алмаза и нитрида бора, ученые уделяют много сил и внимания.

На примере исследований по синтезу алмаза, будь то при высоких давлениях или при газофазной кристаллизации, особенно ярко прослеживается связь различных научных школ и направлений. Изучение механизма образования алмазов в природе стимулирует постановку новых экспериментов в лабораториях. И наоборот, полученные в лабораториях результаты способствуют выдвижению новых идей о происхождении природных алмазов. Заканчивая свою книгу «Происхождение алмазов», советские ученые В. Г. Васильев, В. В. Ковальский и Н. В. Черский пишут: «Раскрытие механизма образования алмазов в природе представляет не только теоретический интерес, но имеет и большое практическое значение. Решение этой вековой задачи позволит определить наилучший исходный материал и условия для производства искусственных алмазов с заранее заданными параметрами, а также уточнить критерии для поисков алмазоносных кимберлитовых трубок и россыпей».

Как известно, новые идеи чаще всего возникают на стыке различных научных дисциплин. Сочетая

исследования в области физики, геологии и химии, геохимик Э. М. Галимов выдвинул новую идею об образовании алмазов, подкрепив ее расчетами химических реакций, течения расплавленной магмы, теплофизическими расчетами.

Если по теории В. Г. Васильева, В. В. Ковальского, Н. В. Черского необходимые давления в магме возникают в результате взрыва газовой смеси, т. е. в результате протекания очень быстрой химической реакции, то по теории Галимова давление вызывается чисто физической причиной — образованием пузырьков углеродсодержащего газа — кавитацией. При этом создаются очень высокие импульсные давления, своего рода микровзрывы. Кавитация хорошо известна ученым: именно она разрушает быстро вращающиеся лопасти корабельных винтов, поверхность которых становится вся «изъеденной» мельчайшими воронками. Это явление может возникнуть при внезапном расширении канала, по которому с большой скоростью течет жидкость, если в этой жидкости имеется растворенный газ. Вот Галимов и подтвердил своими расчетами, что в расплавленной магме образуются пузырьки газа, кавитация которых приводит затем к локальному, местному повышению давления до миллионов атмосфер, а температуры — до 10 тысяч градусов. При этом углеродсодержащий газ разлагается и образует алмаз. Такие процессы происходят неоднократно. И действительно, в природных алмазах различают сложную структуру, как будто один слой наращивался на другой с некоторыми остановками.

Обе взрывные теории позволяют объяснить некоторые из наблюдаемых в природе явлений: алмазоносность одних кимберлитовых трубок и отсутствие алмазов в тех, что расположены рядом; получение совершенных кристаллов; распределение

алмазов в породе и др. Предлагаемые механизмы находят свое подтверждение и в эксперименте, выполненном в Институте физической химии.

Авторы настоящей книги рассуждали следующим образом: при разложении углеводородов образуется сажа, а не графит, хотя сажа метастабильна к графиту. Значит, сама по себе метастабильность не является запретом на образование частиц углерода различных структурных модификаций. Расчеты подтвердили это предположение и, более того, показали, что каждой структурной форме углерода: саже, графиту, алмазу — соответствует область условий, когда их образование становится преимущественным. Поставили эксперимент по кристаллизации углерода в пузыре паров жидкости, нагретых до высоких температур. В продуктах разложения были получены мелкие кристаллики алмаза наряду с частицами графита сажи и карбинов.

Наша книга посвящена в основном алмазу, частично другим формам углерода. Это очень важные объекты исследований. Но авторы хотели бы заключить книгу утверждением, что химики могут делать не только алмазы. Тому есть примеры получения других важных веществ методом химической кристаллизации из газовой фазы при химических реакциях. Пусть читатель примет последнюю главу как пролог к новой, еще не написанной книге.

Химики делают не только алмазы

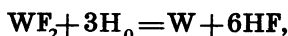
Алмаз, будучи драгоценным камнем, является в некотором смысле особым материалом. Но могущество химии проявляется не менее ярко и в создании других сверхтвердых материалов. Пример — создание не встречающегося в природе нитрида бора, получившего широкое применение в последнее время. Важную роль в современной промышленности

играют пироматериалы, которые получают в результате химической кристаллизации из газовой фазы при повышенных температурах (их название образовано от греческого слова «огонь»). Сейчас количество получаемых в лабораториях и на заводах пироматериалов очень велико.

Собственно, первым пироматериалом, известным человеку, является сажа. Русский электротехник, изобретатель лампы накаливания А. Н. Лодыгин получил вольфрам для нити накаливания путем разложения летучего хлорида вольфрама. В 20-х годах нашего века разработан иодидный метод получения чистых металлов, который стал основой промышленного производства пластичных циркония, титана, гафния и других металлов.

В Институте физической химии АН СССР А. И. Красовский и Р. К. Чужко детально исследовали и внедрили в промышленность фторидный метод получения вольфрама.

В его основе лежит реакция:

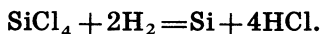


которая, разумеется, не отражает всей картины процесса. Из исследований указанных авторов следует, что осаждение вольфрама на поверхности проходит стадию активированной адсорбции водорода. Именно это обстоятельство делает возможным проведение процесса при 500—600°C. Заметим, что температура плавления вольфрама превышает 3000°C, температура кипения — около 6000°C. Тем не менее так называемый фторидный вольфрам по своим качествам превосходит вольфрам, полученный методами порошковой металлургии (путем спекания порошка вольфрама под нагрузкой при высокой температуре в течение длительного времени).

Методами газовой фазной химической кристаллизации получают такие твердые материалы, как карбид

титана, при разложении смеси хлорида титана, метана и водорода при 1200°C, нитрид алюминия при воздействии температуры в 1100° на смесь хлорида алюминия и аммиака в потоке аргона. Вообще характерная особенность получения тугоплавких материалов химическим путем состоит в том, что температура процесса не превосходит половины температуры плавления. Например, хром, имеющий температуру плавления 1800°C, может быть получен при разложении органических соединений хрома при температурах в 300°C.

Значительное развитие получили методы осаждения из газовой фазы таких промышленно важных полупроводников, как кремний. При температуре 1150°C кремний получают по реакции:



Если же добавить в исходную смесь метан, то уже при 1000°C можно получить карбид кремния.

Применение пироматериалов много дало для развития новой техники и совершенствования традиционных методов, приборов, инструмента. Так, нанесение тонких (до 10 микрон) слоев карбида титана на победитовые резцы увеличило срок их службы в несколько раз.

Приведенный краткий обзор химических методов кристаллизации из газовой фазы различных веществ показывает их могущество. Можно сказать, что мы становимся свидетелями рождения новой отрасли промышленности. А поскольку техника проявляет возрастающие требования к качеству материалов и к способам их экономически выгодного получения, то работы в этой отрасли предстоит еще очень много.



Содержание

- 3** От авторов
- 4** Король минералов
- 17** Профессии алмаза
- 23** Алмазы
в природе
- 32** Три периода
в истории
синтеза алмаза
- 40** Общее понятие
нуклеации
- 41** Для тех, кто
хочет знать
подробнее
- 51** Синтез алмаза
при высоких
давлениях
- 69** Рост алмазного
порошка
при низких
давлениях
- 88** Рост алмазных
пленок
и кристаллов
при низких
давлениях
- 103** Поликристалли-
ческие алмазные
материалы
- 112** Наука, техника
и искусственный
алмаз

Алмазы делают химики

Для среднего
и старшего
школьного
возраста

Художники
Н. А. Доброхотова-
Майкова,
Т. А. Доброхотова-
Майкова

Макет
художника
В. Лобачева

Борис
Владимирович
Дерягин,
Дмитрий
Валерианович
Федосеев

Литературная
обработка
В. П. Большакова

Зав. редакцией
В. Ю. Кирьянов

Редактор
Т. П. Ляхова

Художественный
редактор
В. П. Храмов
Технические
редакторы
И. И. Володина,
Т. Е. Морозова
Корректор
М. А. Суворова

ИБ № 287

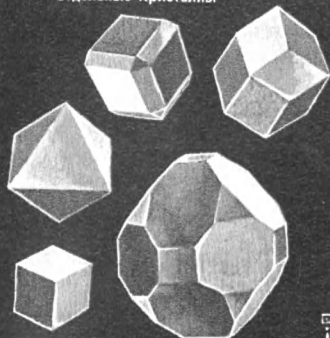
Сдано в набор 25.06.79.
Подписано в печать 22.03.80.
А06901. Формат 70 ×
× 100 ¹/₃₂. Бумага офсетная.
Печать офсет. Гарнитура
школьная. Усл. печ. л.
5,16. Уч.-изд. л. 5,44.
Тираж 200 000 экз. Зак.
№ 740. Цена 30 коп.

Издательство «Педагоги-
ка» Академии педагоги-
ческих наук СССР и
Государственного коми-
тета СССР по делам из-
дательства, полиграфии
и книжной торговли.
Москва, 107847, Лефор-
товский пер., 8.

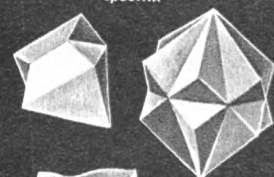
Ордена Трудового Крас-
ного Знамени Калинин-
ский полиграфический
комбинат Союзполиграф-
прома при Государствен-
ном комитете СССР по
делам издательства, по-
лиграфии и книжной
торговли.
г. Калинин, пр. Ленина, 5.

МОРФОЛОГИЯ АЛМАЗОВ

отдельные кристаллы



сростки



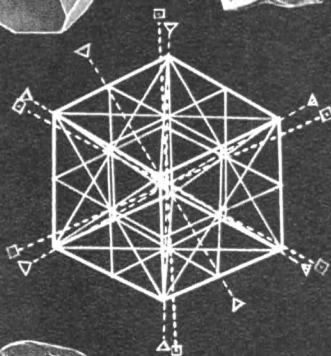
двойники



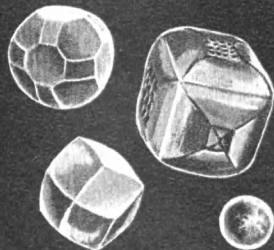
плоскогранные



округлые



агрегаты



**Читайте
следующую
книгу
библиотечки
«Ученые —
школьнику»!**

В сентябре 1980 г. исполняется 600 лет с того времени, когда русские воины под предводительством великого князя московского Дмитрия Ивановича одержали славную победу над монголо-татарскими полчищами, возглавляемыми правителем Золотой Орды Мамаем, в битве на Куликовом поле, на правом берегу Дона.

Книга посвящена Куликовской битве, ставшей переломным моментом в истории Руси на пути ее национального освобождения и возрождения. В Куликовской битве, завершившейся разгромом завоевателей, Дмитрий Иванович проявил выдающийся полководческий талант, за что был прозван Донским.

Вы узнаете о тяжких страданиях русских людей в эпоху монголо-татарского нашествия и в первые полтора столетия ордынского господства в Северо-Восточной Руси, о героической борьбе ее народа против поработи-

телей, которая стала одной из главных причин ослабления их власти над русскими землями.

Вам станет ясно, почему после Куликовской битвы ослабла вассальная зависимость Руси от Орды. Русь в конце XIV и в XV в. все больше мужала и крепла.

Наконец, вы узнаете, как Русь окончательно освободилась от ордынского ига и создала единое мощное государство. А ослабевшая Золотая Орда, наоборот, распалась на ряд ханств (Казанское, Сибирское, Крымское и др.). Россия вела победоносную борьбу с этими преемниками Золотой Орды еще в течение нескольких столетий.

Книгу «Куликовская битва» написал для вас доктор исторических наук, профессор В. И. Буганов.