

Академик Л. Ф. ВЕРЕЩАГИН, Ю. Н. РЯБИНИН, А. А. СЕМЕРЧАН,
Л. Д. ЛИВШИЦ, Б. Н. ДЕМЯШКЕВИЧ, С. В. ПОПОВА

ПРЯМОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ГРАФИТА В АЛМАЗ ПРИ ВЫСОКИХ СТАТИЧЕСКИХ ДАВЛЕНИЯХ

Известно, что синтетические алмазы, полученные с использованием металлов катализаторов-растворителей, содержат атомы этих металлов в виде примесей. Поскольку получение алмаза с уменьшенным содержанием примесей или вообще свободного от вредных примесей представляет большой практический интерес, в свое время нами был поставлен вопрос о желательности осуществления прямого превращения графита в алмаз в условиях статических давлений без добавления иниципирующих этот процесс веществ. К тому времени уже были известны некоторые работы в этом направлении.

В докладе, опубликованном в 1956 г., вопрос о возможности прямого синтеза рассматривался Холлом ⁽¹⁾. Исходя из кинетических и термодинамических представлений и опытов по графитизации алмаза, Холл сделал заключение о том, что прямой переход графита в алмаз невозможен при любых значениях давления и температуры. Поставленные им опыты при давлениях до 100 кбар (75 кбар *) и температурах примерно до 3000° дали отрицательный результат, что, по его мнению, подтверждало приведенное выше умозрительное заключение. Следует отметить, что отрицательный результат и должен был получиться, так как по шкале того времени параметры этих опытов заходят за линию равновесия графит — алмаз ⁽¹⁾, фиг. 8), где скорость превращения должна быть практически равна нулю, а с поправкой на современные значения реперных переходов тем более попадают в область стабильности графита.

Согласно публикации 1960 г., многочисленные попытки осуществления прямого перехода графита в алмаз были сделаны шведскими исследователями ⁽²⁾. Опыты ставились в диапазоне от 60 до 100 (50—75) кбар при температурах более 4000°. Нагревание ячейки высокого давления производилось термитной смесью, обеспечивающей подъем температуры до максимума в течение десятков секунд и затем ее плавное снижение в течение нескольких минут. Рентгеноструктурные и электронномикроскопические анализы на алмаз не дали положительных результатов.

В настоящей работе при определении оптимального пути решения поставленной задачи мы исходили из качественных представлений о том, что скорость полиморфного превращения, обусловленная двумя основными факторами: величиной разности термодинамических потенциалов стабильной и метастабильной фаз и величиной энергетического барьера, в случае перехода графит — алмаз должна зависеть главным образом от последней. Так, применение катализаторов-растворителей, не изменяя разности термодинамических потенциалов двух модификаций, снижает

* Известно, что до 1960 г. общепринятой была шкала давлений с реперными точками: (1) $\text{V}_{\text{II-III}}$ 25,4, (2) $\text{Ti}_{\text{II-III}}$ 44, (3) $\text{Ba}_{\text{II-III}}$ 78 кбар. В последующие годы значения точек 2 и 3 были снижены до 37 и 59 кбар соответственно и принята точка $\text{Bi}_{\text{V-VI}}$ 89 кбар. В настоящее время эти значения продолжают пересматриваться. Для облегчения сопоставления в тексте рядом с экспериментальными значениями давлений, полученными по старой шкале, в скобках, приведены исправленные по второй шкале величины.

энергетический барьер и обеспечивает синтез алмаза при относительно невысоких параметрах. Однако, как отмечалось выше, получаемые таким способом кристаллы содержат нежелательные для некоторых применений примеси. Иным путем ускорения реакции является повышение температуры, которая, не меняя в принципе величины энергетического барьера, повышает кинетическую энергию атомов. Понятно, что для ведения процесса в области термодинамической устойчивости алмаза параллельно с температурой необходимо увеличивать и давление с тем, чтобы T , p -режим таких опытов не выходил за кривую равновесия графит — алмаз.

Из общих соображений следовало, что степень превращения графита в алмаз должна зависеть от времени выдержки образца при заданных параметрах. Поэтому мы избрали стационарный режим нагревания образца непосредственным пропусканием электрического тока, позволяющий в широких пределах варьировать продолжительность опыта.

Основные исследования были проведены на спектрально чистом графите. В качестве футеровки камеры применялся литографский камень.

В опытах, где максимальная температура составляла около 3000° , а давление 160—170 (110—120) кбар, в центральной части образца были получены алмазы в виде мелких белых кристаллов.

Следует отметить, что в тех случаях, когда образцы отделялись от цуансонов прокладками из металлов VIII группы, например железа, то непосредственно у прокладок возникала вторая область кристаллизации алмазов, образовавшихся при более низкой температуре благодаря участию последнего.

В тех случаях, когда в качестве прокладок использовались сплавы тугоплавких металлов, которые не способствуют процессу в этих условиях (например, тантал — ниобий), алмазы образовывались только в центральной части.

Эти дополнительные опыты подтверждают прямой характер перехода графита в алмаз в центральной части образца.

Во всех случаях идентификация алмазов проводилась рентгеноструктурным методом, определением плотности в тяжелых жидкостях и царапанием твердых поверхностей.

Таким образом, авторами данной работы, выполненной в 1959—1960 гг. в Институте физики высоких давлений АН СССР, был впервые осуществлен способ получения искусственных алмазов путем прямого перехода графита в алмаз, который был зарегистрирован как изобретение.

В 1962 г. возможность прямого перехода графита в алмаз была подтверждена Банди ⁽³⁾. В его опытах превращение графита в алмаз осуществлялось при давлении порядка 120—130 кбар и температурах около 3000° К. В отличие от наших опытов, в работе ⁽³⁾ для создания высоких температур через графит пропускался импульс тока большой силы, возникающий при замыкании батареи конденсаторов на графитовый нагреватель. Продолжительность импульса в опытах Банди составляла несколько десятков миллисекунд. Очевидно, что при стационарном и импульсном нагреве прямое превращение графита в алмаз проходит при близких значениях давления и температуры.

Институт физики высоких давлений
Академии наук СССР
Москва

Поступило
29 XII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. T. Hall, Proc. of the Symp. on High Temperature — a Tool for the Future, 1956, p. 161. ² H. Liander, E. Lundblad, Arkiv kemi, 16, H. 1—2, 139 (1960).
³ F. P. Bundy, Science, 137, № 35, 1057 (1962).