

УДК 666.233.536.425

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

Я. А. КАЛАШНИКОВ, М. Д. ШАЛИМОВ, И. В. НИКОЛЬСКАЯ

### СИНТЕЗ АЛМАЗОВ ИЗ СТЕКЛОУГЛЕРОДА

(Представлено академиком Л. Ф. Верещагиным 10 VII 1974)

Зависимости синтеза алмаза от природы исходного вещества посвящено несколько работ (1-3). В этих работах установлено, что алмаз получается при проведении опытов в области его термодинамической устойчивости из разных углеродсодержащих исходных материалов в совершенно различных количествах: превращение иногда вообще не происходит, а иногда дает почти количественный выход. Отмечено (3), что способность углеродного материала превращаться в алмаз связана с его склонностью к графитации: чем совершеннее графитная структура материала, тем полнее он переходит в алмаз при определенных условиях синтеза. Это связывается с переходом углеродных атомов из состояния тригональной гибридизации ( $sp^2$ ) в состояние тетраэдрической гибридизации ( $sp^3$ ), а также с вероятным образованием промежуточных  $\pi$ -комплексов графитовых слоев с атомами металла-катализатора. Таким образом, проявляется определенная роль структурного фактора в процессе превращения одной полиморфной модификации углерода в другую.

С точки же зрения чисто термодинамической способность превращения одного вещества в другое будет определяться разностью химических потенциалов исходного и конечного реагентов.

Для исследования роли этих двух факторов при синтезе алмаза нами в качестве исходного вещества был выбран стеклоуглерод, приготовленный обжигом кокса реактопласта при 2000°С. Стеклоуглерод является менее термодинамически устойчивой, чем графит, формой углерода. Это аморфный полимер, в состав которого в разных количественных соотношениях входят атомы всех трех гибридных состояний ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$ ) с различными типами связей — алмазными, графитовыми и карбиновыми (4). Ввиду его большой термодинамической активности по сравнению с графитом он гораздо лучше последнего растворяется в металлах (5), а сами металлы образуют со стеклоуглеродом (СУ) разбавленные твердые растворы с концентрацией в 150—200 раз большей, нежели с графитом (6). Вышеуказанные особенности важны для синтеза алмаза, так как его успешному протеканию способствует значительная смешиваемость углерода и металла. Стеклоуглерод относится к труднографитируемым материалам: чисто термическая графитация не наблюдается даже при температуре 3000°С, в присутствии металлов и их карбидов в жидком состоянии температура графитации снижается (7, 8). Содержание газовых примесей в стеклоуглероде невелико: для СУ, обожженного при 2000°С, оно составляет около процента для азота, водорода и кислорода (6, 9).

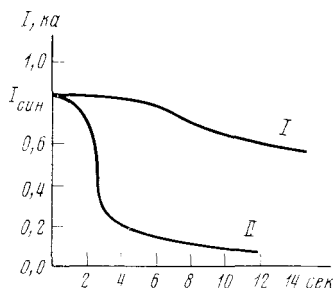


Рис. 1. Характер изменения силы тока при образовании алмаза из графита и стеклоуглерода. I — стеклоуглерод, II — графит

Исследование возможности синтеза алмаза из стеклоглерида проводилось при давлениях 65 и 90 кбар и температуре порядка 1500—1600° С на конструкции, обычно используемой для синтеза поликристаллических алмазов. Камера высокого давления с данным типом реакционной ячейки была предварительно прокалбрована по давлению и температуре по общепринятой методике.

Ввиду сложности изготовления сплошного стержня из стеклоглерида, последний растирался в порошок и набивался в камеру высокого давления до определенной плотности. В качестве катализатора был использован промывленный нихром (80% Ni и 20% Cr). Протекание процесса синтеза регистрировалось по падению силы тока в камере высокого давления, так как был применен прямой нагрев ячейки. Для того чтобы убедиться, что в реакционной ячейке были созданы необходимые для полиморфного превращения *P*, *T*-условия, были проведены контрольные опыты с порошком из хорошо закристаллизованного графита: при этом наблюдалось образование поликристаллов алмаза с хорошим выходом.

Характер изменения силы тока при синтезе алмазов из стеклоглерида и графита представлен на рис. 1.

Если в опытах с графитом процесс превращения графита в алмаз начинается сразу же при достижении необходимой температуры синтеза (*I* синтеза на рис. 1) и заканчивается за время, равное 5—8 сек., то в случае со стеклоглеридом наблюдается инкубационный период, тем больший, чем меньше давление синтеза и равный в опытах, проводимых при давлении 65 кбар, 10—15 сек. Процесс превращения протекает очень медленно в течение 10—20 сек. Имеются данные относительно графитации стеклоглерида при повышенных давлениях и температурах (<sup>10</sup>). Возможно этим можно объяснить наличие инкубационного периода при синтезе алмазов из стеклоглерида.

Таблица 1

<i>P</i> 65 кбар			<i>P</i> 90 кбар		
Мощность тока синтеза, кВт	Фазы	Выход алмазов, мг	Мощность тока синтеза, кВт	Фазы	Выход алмазов, мг
0,56	СУ	—	0,592	СУ + ПВ	—
0,816	СУ + ПВ *	—			
1,17	СУ + алмаз + ПВ	65	1,3	Алмаз + СУ + ПВ	18,7
1,43	То же	19,8			
1,82	СУ + ПВ	—	1,64	То же	28,5
1,85	То же	—			
2,107	Алмаз + СУ + ПВ	5	1,96	» »	31,0
2,37	СУ + ПВ	—	2,49	» »	22,7
3,02	То же	—			
Средний выход		10,4			25,2

\* ПВ — продукт взаимодействия СУ + металла-катализатора.

Данные по выходу алмазов представлены в таблице 1\*.

Как видно из приведенных данных, выход алмазов увеличивается с ростом давления от 65 до 90 кбар на 54%.

Для идентификации полученных продуктов синтеза был проведен рентгенофазовый анализ. Исследование проводилось на рентгеновском дифрактометре ДРОН-1. Полученные из стеклоглерида кристаллические сростки

\* Содержимое реакционного объема после синтеза кипятили в течение 2—3 час. в концентрированной хлорной кислоте, после чего промывали водой и высушивали.

неопределенной формы истирались и наносились на кювету из метилметакрилата. Съемка производилась в интервале углов от 20 до 120°. Дифрактограмма алмаза, синтезированного из стеклоуглерода, дает четкие рефлексы. Параметр элементарной ячейки, вычисленный по линии (311), совпал с табличным значением 3,567 Å. Как уже упоминалось выше, стеклоуглерод характеризуется высокой химической активностью. Поэтому при повышенных давлениях и температурах протекают, по-видимому, одновременно два процесса: полиморфный переход графит — алмаз и химическое взаимодействие металла-катализатора и СУ. Полиморфное превращение чрезвычайно слабо выражено, масса полученных при этом поликристаллов алмаза в 100 раз меньше массы среднего по величине поликристалла, синтезированного в аналогичных условиях из хорошо графитированного углеродного сырья.

Что касается второго процесса, наблюдаемого при синтезе, то он протекает довольно активно уже при незначительной температуре; при  $T = 1500 - 1600^\circ\text{C}$  и выше металл-катализатор полностью реагирует со стеклоуглеродом, образуя, вероятно, твердые растворы и сложные карбиды, обозначенные в таблице ПВ.

Таким образом, на основании изложенного можно сделать вывод, что стеклоуглерод превращается в алмаз при указанных  $P$ ,  $T$  в присутствии металла-катализатора в крайне малом количестве, что, очевидно, связано с очень небольшим содержанием хорошо графитированной части в общей массе углеродного материала.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило  
3 VII 1974

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. H. Wentorf, J. Phys. Chem., v. 69, № 9, 3063 (1965).    <sup>2</sup> Л. Ф. Верещагин, Я. А. Калашиников и др., Современные проблемы физической химии, т. 4, М., 1968, стр. 173.  
<sup>3</sup> В. П. Касарочкин, Л. Е. Штеренберг и др., ДАН, т. 194, № 4, 801 (1970).    <sup>4</sup> А. А. Хоменко, Ю. Е. Смирнов и др., ДАН, т. 206, № 5, 1112 (1972).    <sup>5</sup> W. Weisweiler, V. Mahadevan, High Temperature — high Pressure, v. 4, № 1, 27 (1972).    <sup>6</sup> А. М. Сугарев, В. К. Бугюгин и др., Конструкционные материалы на основе графита, Сб. № 6, 1971, стр. 132.    <sup>7</sup> Г. М. Волков, Е. А. Леонтьев и др., Неорганические материалы, т. 9, № 1, 140 (1973).    <sup>8</sup> Ю. С. Лопатко, В. П. Перевезенцев и др., Там же, т. 9, № 10, 1708 (1973).    <sup>9</sup> Р. Ш. Халифов, Л. Л. Кунин и др., Там же, т. 9, № 1, 143 (1973).  
<sup>10</sup> T. Noda, Carbon, v. 6, № 2, 125 (1968).