

Как делают алмазы

Кандидат физико-математических наук
Ф. Ф. ВОРОНОВ

А л м а з ы. — Кончится тем, что их будут из-готавливать!

— И подумать только, что это не что иное, как уголь!

Г. Флобер. Лексикон прописных истин

Алмаз с незапамятных времен привлекал внимание людей красотой своих прозрачных кристаллов, ярким блеском и своей исключительной твердостью. Крупные алмазы украшали священные статуи, скипетры царей, оружие вельмож. Им давали имена, их покупали за баснословные деньги, похищали, пускали в ход для разрешения государственных конфликтов.

С давних лет человек стремился получить алмаз в лаборатории. Алхимики растирали, прокаливали на «двойном жару» смеси из серы, ртути и других веществ — но безрезультатно.

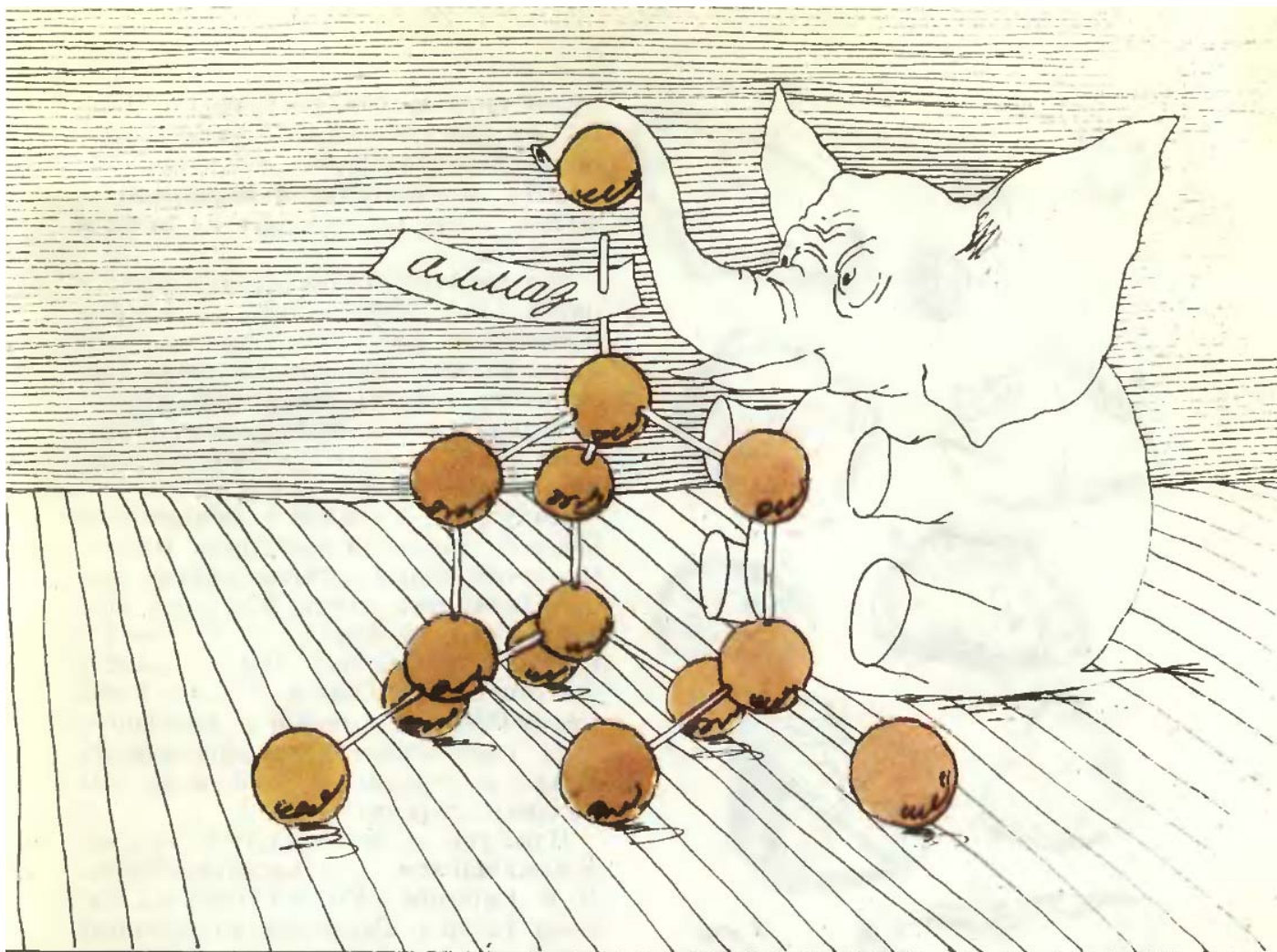
Лишь после того как в 16—17 веках на смену алхимии пришла практическая химия с ее количественными методами исследований, ученые поняли природу алмаза.

В 1797 году англичанин С. Теннант установил, что алмаз, сгорая в кислороде, полностью переходит в углекислый газ. Из этого следовало, что алмаз состоит из атомов углерода. Стало ясно: чтобы получить алмаз, надо исходить из графита или других содержащих углерод веществ.

Но как заставить атомы углерода образовать кристалл алмаза? Какие для этого нужны условия?

Ученые знали, что алмаз, устойчивый при обычных температурах, при нагревании без доступа воздуха переходит в графит. Это наводило на мысль, что и обратное превращение надо искать при высоких температурах. Но как вызвать это превращение, как заставить графит перейти в алмаз?

Из сравнения плотности угля ($1,3 \times 10^3$ кг/м³), графита ($2,2 \cdot 10^3$ кг/м³) и алмаза ($3,5 \cdot 10^3$ кг/м³) следовало, что для получения алмаза уголь и графит надо уплотнить, сжать — применить высокое давление.



Итак, высокие давления и высокие температуры — вот что может принести успех!

К такому же выводу можно было прийти, рассматривая условия образования алмазов в природе.

Действительно, изучение алмазных месторождений показывает, что образование алмазов происходило, по видимому, глубоко в недрах Земли, в условиях высоких давлений и температур. Подземными взрывами алмазы вместе с окружающей их породой были выброшены по трубчатым прорывам на земную поверхность.

Давно было замечено, что в метеоритах, состоящих из железа, часто встречаются вкрапления графита. Но совершенно неожиданно в 1882 году алмазы были найдены в железном метеорите, упавшем в Венгрии, а позднее, в 1891 году, алмазы обнаружили в огромном метеорите, упавшем в Аризоне (США).

Считалось, что метеориты представляют собой обломки застывшей магмы, выброшенной из вулканов планет. При остывании давление внутри метеоритов повышалось, и возникали условия, в которых могли образоваться алмазы.

В 1893 году французский химик А. Муассан решил повторить в лаборатории естественный процесс образования алмазов в метеоритах — быстро охладить расплавленное железо, содержащее углерод.

В этот период Муассан изучал химические реакции, проходящие при очень высоких температурах, которые он получал с помощью вольтовой дуги в особой электрической печи. Устройство печи показано на рисунке 1. В куске негашеной извести *A* было сделано углубление для тигля *п*; над тиглем находились два угольных электрода *C* и *D*. Все это закрывалось крышкой *B* из куска извести. Когда угли подключали к источнику тока, между ними загоралась

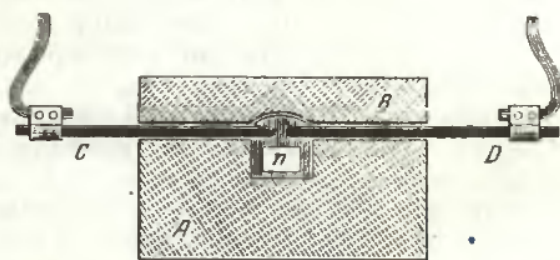


Рис. 1. Электрическая печь Муассана.

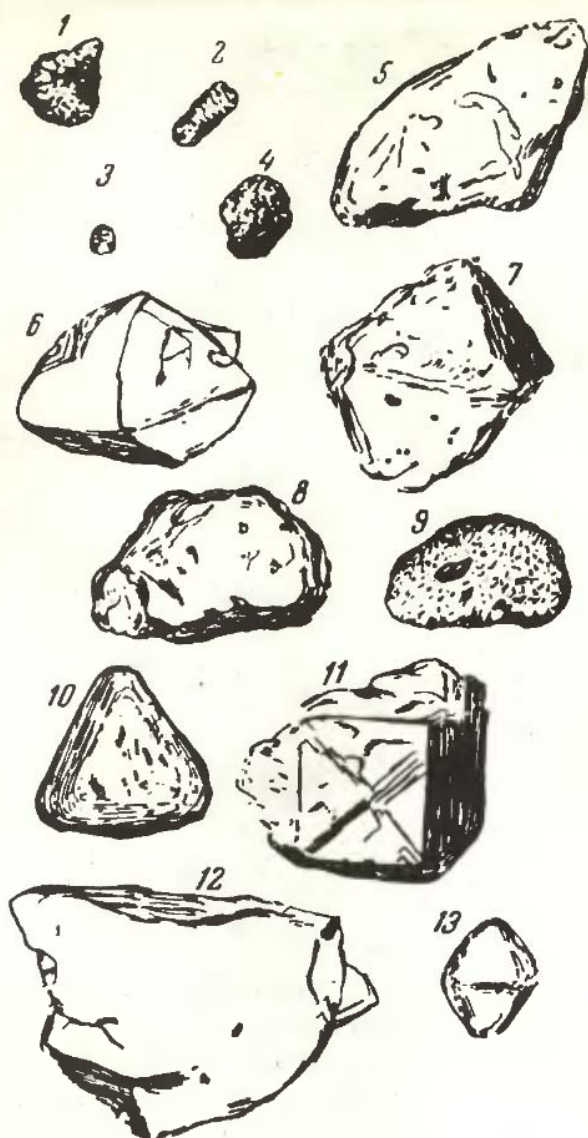


Рис. 2. Алмазы, полученные Муассаном (за-рисовка). 1—4 — алмазы черного цвета; 5, 6 — желтоватые алмазы; 7 — бесцветный, чистой воды; 8, 9 — бесцветные с черными точками; 10, 11 — бесцветные; 12 — ноздреватый, похожий на бразильские алмазы; 13 — алмаз правильной формы.

вольтова дуга и нагревала тигель и помещенные в него вещества до очень высокой температуры.

Муассан решил использовать свою высокотемпературную печь для получения алмазов. Он проделал в дне печи отверстие и под ним поставил сосуд с водой. В печи железо расплавлялось, насыщалось углеродом, и капельки этого насыщенного углеродом расплавленного железа падали в холодную воду. Внешние слои капельки быстро охлаждались и, сжимаясь, оказывали огромное давление на находящееся внутри и еще не успевшее остыть железо. Получавшиеся железные шарики растворялись в кислотах. Внутри шариков были найдены маленькие кристаллики более или менее

правильной формы размером до 0,5—0,7 мм (рисунок 2). Эти кристаллики были очень твердые, и химический анализ — сжигание в кислороде — показал, что они состоят из чистого углерода.

Четыре кристаллика были черного цвета, два желтоватых, остальные бесцветные. Три кристаллика с черными точками очень напоминали бразильские алмазы. Один был исключительно правильной формы. Кристалл самой «чистой воды» Муассан назвал «регентом».

Получение алмазов в лаборатории вызвало мировую сенсацию. Однако многочисленные попытки других ученых повторить опыты Муассана оказались безрезультатными. Только немецкому профессору Руффу удалось получить маленький кристаллик размером 0,05 мм, который по удельному весу, свечению в ультрафиолетовых лучах и горению в кислороде был признан алмазом.

Известны имена и других ученых, занимавшихся «алмазотворением». Н. В. Каразин в России (1823 г.), Каньяр-Латур и Ганналем во Франции (1829 г.) «жжением угля» получили кристаллы, похожие на алмазы, но они оказались карбидами — соединениями металлов с углеродом. В России К. Д. Хрущев (1893 г.) пытался получить алмазы кристаллизацией углерода из расплава серебра при атмосферном давлении, и также получил прозрачные кристаллы карбидов.

Все это были поиски вслепую.

Впервые условия образования алмазов были определены в работах советского физика О. И. Лейпунского, который в 1931 году рассчитал давления и температуры, необходимые для превращения графит→алмаз.

Комментируя свои расчеты, О. И. Лейпунский писал: «Во-первых, надо нагреть графит не меньше, чем до 2000 градусов, чтобы атомы углерода могли переходить с места на место. Во-вторых, его надо при этом сжать чудовищным давлением, не меньше чем 60 тысяч атмосфер [≈ 6 ГПа]. Тогда он обязательно перейдет в алмаз, подобно тому, как камень, подброшенный рукой, обязательно поднимется с земли в воздух».

Рассчитанная О. И. Лейпунским кривая равновесия между графитом и алмазом изображена на рисунке 3. По оси абсцисс отложено давление в ГПа, по оси ординат — температура в

градусах Кельвина. Поле, лежащее справа от кривой равновесия и охватывающее область высоких давлений, соответствует условиям стабильности алмаза. Поле слева от кривой соответствует условиям стабильности графита. Это значит, что если процесс выделения углерода (например, в результате химической реакции или осаждения из раствора) происходит при температуре и давлении, соответствующих правому полю (например, точке p_1, T_1), то углерод будет образовывать кристаллы алмазов; если p и T соответствуют левому полю (например, точке p_2, T_2) — образуются кристаллы графита. При давлениях и температурах, соответствующих точкам кривой равновесия, углерод будет выделяться в виде алмаза и графита одновременно. Алмаз, находящийся в условиях стабильности графита (левое поле), превращается в графит, а графит, помещенный в условиях стабильности алмаза (правое поле), переходит в алмаз. Однако эти превращения при комнатной температуре протекают очень медленно. Поэтому в обычных условиях алмазы существуют миллионы лет. При нагревании скорость превращения увеличивается. При температуре 1800 К и атмосферном давлении алмаз чернеет и быстро превращается в графит. Температуру 1800 К называют температурой графитизации алмаза. Прямое превращение графита в алмаз при комнатной температуре осуществить не удалось, даже подвергая графит чудовищным давлениям в 40 ГПа. Причина неудачи — необычайно малая скорость превращения при комнатной температуре. Для получения заметных количеств алмаза в этих условиях процесс должен протекать миллионы лет. Лишь при температуре 3000 К и давлении 12 ГПа удалось получить из графита прозрачные бесцветные кристаллики алмаза.

Обеспечить условия прямого перехода графит→алмаз необычайно трудно, поэтому для производства алмазов используют иные процессы — например, выделение углерода из раствора в жидком металле (например, железе), требующее не столь высоких давлений и температур. Понятно, что в этом случае рабочая область (значения T и p) должна одновременно быть областью стабильного

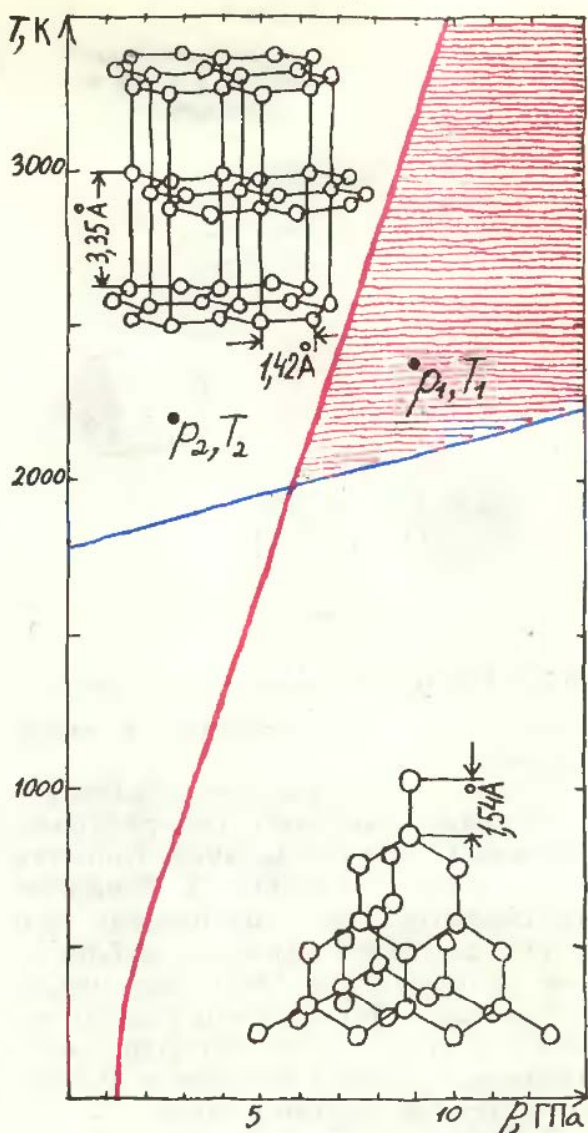


Рис. 3. Кривая равновесия графит — алмаз, рассчитанная О. И. Лейпунским, и расположение атомов углерода в алмазе и графите. В кристалле алмаза каждый атом углерода соединен прочными ковалентными связями с четырьмя соседними атомами, одинаково расположенными в пространстве. Этим объясняется высокая твердость алмаза.

В кристалле графита каждый атом углерода соединен тремя ковалентными связями с тремя соседними атомами, лежащими в том же слое. Большие расстояния и слабая связь между слоями обуславливают «низкие» механические свойства графита.

алмаза и областью существования жидкого железа. Чтобы определить эту область, проведем на рисунке 3 кривую зависимости температуры плавления железа от давления (синяя линия). Как видно из графика, углерод будет выделяться из расплавленного железа в виде алмазов при давлениях $p \geq 6$ ГПа. (Если в опытах Муассана в остывающей капле железа возникало давление больше 6 ГПа, то он мог получить алмазы! Мы про-

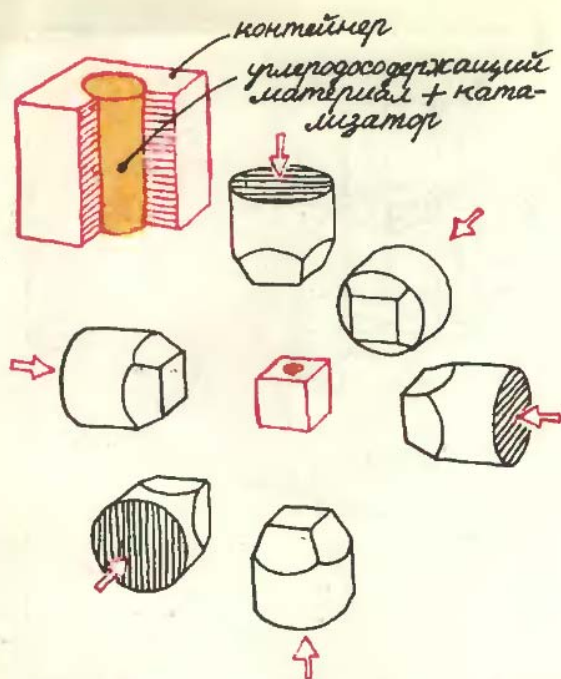


Рис. 4. Кубический аппарат высокого давления.

верим это предположение в конце статьи.)

Создать столь высокие давления в сочетании с высокими температурами оказалось трудной задачей. Попытки американского ученого П. Бриджмена, основателя физики высоких давлений, получить алмазы в лаборатории окончились в 1940 году неудачей. Лишь в 1955 году в печати появилось сообщение о том, что группа американских ученых во главе с Ф. Банди получила первые алмазы.

В Советском Союзе проблема получения искусственных алмазов была решена в 1960 году коллективом сотрудников Института физики высоких давлений АН СССР, возглавляемым академиком Л. Ф. Верецагиным. В 1961 году были получены 2000 каратов ($1 \text{ карат} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ кг}$) алмазов, а сейчас наша промышленность производит сотни тысяч каратов алмазов в год.

Для промышленного получения искусственных алмазов была разработана специальная аппаратура. Прежде чем познакомиться с принципами ее работы, поговорим о способах создания высоких давлений.

Давайте мысленно продеваем следующий эксперимент. В толстостенный стальной стакан с внутренним диаметром 10 см нальем воду и вставим поршень с уплотнением. Вдвигая поршень в стакан, будем сжимать воду. Чтобы уменьшить ее объем на 18 %, нам придется приложить к поршню огромную силу — 7,8 МН!

При этом в воде давление будет равно 1 ГПа, что в 10 000 раз больше атмосферного. При таком давлении и комнатной температуре вода затвердеет. В интервале давлений 1—2 ГПа твердеют практически все жидкости и начинают разрушаться стальные поршни, так как механические напряжения в них превосходят предел прочности стали.

Более высокие давления можно получить, сжимая твердые тела.

Приложим к двум противоположным граням кубика из твердого вещества сжимающие силы. Тогда внутри кубика, в сечении, перпендикулярном приложенным силам, разовьется механическое напряжение $\sigma = F/S$, где F — величина силы, S — площадь сечения кубика. Когда это напряжение превысит предел прочности на сжатие материала кубика — он разрушается. Но если на каждую пару противоположных граней кубика действовать одновременно строго одинаковыми сжимающими силами, то в кубике в трех взаимно перпендикулярных сечениях будут возникать одинаковые напряжения $\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$, и даже при самых высоких сжимающих усилиях кубик не разрушится. Такое равномерное сжатие создает во внутренних областях кубика всестороннее давление $p = \sigma_1 = \sigma_2 = \sigma_3$.

На этом принципе работает кубический аппарат высоких давлений, изображенный на рисунке 4. Шесть особой формы деталей, называемых пуансонами, сводятся одновременно к центру по трем взаимно перпендикулярным направлениям. Пуансоны сжимают контейнер — кубик из пластического материала, помещенный в центре аппарата. Сведение пуансонов производится с помощью шести поршней гидравлического пресса. Пресс отрегулирован таким образом, что силы, действующие на разные грани кубика, всегда равны, и в кубике создается всестороннее давление.

Часто применяют более простые аппараты, состоящие из двух пуансонов с лунками, которые сжимают контейнер, имеющий форму чечевицы (рисунок 5).

Самый мощный гидравлический пресс для научных исследований, развивающий усилие до 500 МН, имеет высоту многоэтажного дома. Он используется для создания высоких давлений в аппаратах большого объ-

ема. Большая часть пресса расположена под землей, а над уровнем пола возвышается лишь верхняя часть пресса с рабочим пространством, в которое помещают аппараты высокого давления. В этом пространстве может свободно разгуливать человек.

Материалом для пуансонов, которые должны выдерживать огромные сжимающие напряжения, служит карбид вольфрама, сцементированный кобальтом. Этот сверхтвердый сплав много прочнее стали.

Контейнеры изготавливают из глинистого минерала пиррофиллита или других подобных ему материалов. Пиррофиллит — плохой проводник тепла и электричества. Это позволяет получать в контейнере высокие температуры, используя для нагрева электрический ток.

В контейнер помещают графит и металл-катализатор (железо, никель или их сплавы) и сжимают его между пуансонами. Когда достигнуто необходимое давление ($p \geq 6$ ГПа), через пуансоны пропускают электрический ток, который нагревает содержимое контейнера до высокой температуры. Таким образом создаются условия, соответствующие $p - T$ -области образования алмаза.

За процессом следят по силе тока, протекающего через аппарат. Алмаз не электропроводен, и его образование вызывает увеличение электросопротивления содержимого контейнера и, соответственно, уменьшение тока через аппарат. После окончания процесса выключают нагрев, дают контейнеру охладиться, снимают давление и извлекают контейнер из аппарата.

Полученные алмазы — кристаллики размером от долей миллиметра до 1—2 миллиметров — отмывают в кислотах от частичек металла и графита, сортируют и отправляют на изготовление алмазного инструмента.

Ученые разработали и другие способы получения алмазов и изделий из них. Если процесс вести в присутствии катализатора (ускорителя) при более высоких давлениях, то образуется огромное количество мельчайших кристаллов алмаза одновременно, которые сростаются в прочный поликристаллический блок больших размеров черного цвета — карбонадо. Карбонадо обладают большей прочностью и более стойки к ударам, чем обычные алмазы.



Рис. 5. Аппарат типа «чечевица».

Поликристаллические алмазы можно получать любой желаемой формы и таким образом избежать трудоемких операций обработки алмазных блоков. Для этого заготовке из углеродсодержащего материала придают с учетом усадки необходимую форму, помещают в трубочку-нагреватель, засыпают порошкообразным катализатором и помещают сборку в контейнер. После образования поликристаллических алмазов из контейнера вынимают готовое алмазное изделие заданной формы — например, в виде резца. Осталось заточить у него режущую кромку, закрепить в держателе и поставить на станок. Алмазные резцы в сотни раз более стойки, чем обычные. Ими обрабатывают твердые сплавы, металлы, пластмассы. Алмазные резцы работают на огромных скоростях и дают высокую чистоту обрабатываемой поверхности.

Из кристаллов алмаза, спеченных с металлической связкой, делают пилы и шлифовальные круги для резки и обработки твердых металлов, графита, камней.

Алмазные коронки и долота применяются при бурении скважин в горных породах. При этом скорость бурения возрастает больше чем в два раза, а стоимость работ снижается на 40—60 %.

Невозможно перечислить все профессии алмаза, ведь сейчас выпускается более 5000 видов алмазного инструмента. Подсчитано, что каждый

карат алмаза сберегает народному хозяйству около 100 рублей, а вся экономика по стране составляет многие миллионы рублей в год.

Алмаз оказался помощником ученых в исследованиях при высоких давлениях. В миниатюрных аппаратах-наковальнях из алмазов получают огромные давления в миллионы атмосфер (100 ГПа), и так как алмазы прозрачны для света, рентгеновских лучей и других видов излучения, то ученые могут видеть, что происходит при этих давлениях с веществом, исследовать его с помощью рентгеновских лучей.

Недавно в Институте физики высоких давлений имени Л. Ф. Верещагина АН СССР были получены полупроводниковые алмазы и был создан на их основе электронный прибор термистор — высокочувствительный тепловой датчик.

Так перед алмазом, сделанным руками человека, открылось новое поле деятельности — мир электроники.

Получил ли Муассан алмазы?

Оценим, какие давления могли создаваться внутри остывающих капелек железа в опытах Муассана. Представим такую остывающую капельку в виде жесткой сферической оболочки — корки из твердого железа, внутри которой находится жидкое железо, насыщенное углеродом.

При изменении температуры от T_1 до $T_2 = T_1 + \Delta T$ объем оболочки изменится от V_1 до

$$V_2 = V_1(1 + \alpha \Delta T),$$

где α — коэффициент объемного термического расширения. Относительное изменение объема составит

$$\frac{\Delta V}{V_1} = \frac{V_2 - V_1}{V_1} = \alpha \Delta T. \quad (1)$$

При охлаждении ($\Delta T < 0$) корка-оболочка уменьшится в объеме и сожмет жидкую середину капли. Относительное изменение объема жидкой капли будет $\Delta V/V_1$. Определим, какое давление возникнет внутри жидкого железа при таком сжатии.

Вспомним, что механическое напряжение, возникающее при растяжении образца, прямо пропорционально относительному удлинению:

$$\sigma = E \frac{\Delta l}{l_0},$$

где коэффициент пропорциональности E — модуль Юнга.

Аналогичной зависимостью связаны давление, возникающее при всестороннем сжатии образца, и относительное изменение объема:

$$p = -B \frac{\Delta V}{V_1}, \quad (2)$$

где коэффициент пропорциональности B называют модулем объемной упругости. Он, так же как и σ , имеет размерность давления. Знак минус показывает, что уменьшение объема

приводит к увеличению давления внутри капли.

Подставив (1) в (2), получим выражение для давления внутри остывающей капли:

$$p = -B\alpha\Delta T. \quad (3)$$

Проведем численную оценку этой величины.

Корка-оболочка твердого железа, которая образовалась при попадании капельки в воду, охлаждается от температуры плавления (затвердевания) железа 1811 К до температуры воды, которую примем равной 293 К (20 °C), то есть

$$\Delta T = -1518 \text{ К} \approx -1,5 \cdot 10^3 \text{ К}.$$

Значение коэффициента объемного термического расширения примем равным

$$\alpha = 35 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}.$$

Модуль объемной упругости жидкого железа положим равным модулю объемной упругости твердого железа:

$$B = 168 \text{ ГПа}.$$

Подставив эти данные в формулу (3), получим величину давления внутри остывающей капли:

$$p = -B\alpha\Delta T = -(168 \cdot 35 \cdot 10^{-6} (-1,5 \cdot 10^3)) \text{ ГПа} \approx 8,9 \text{ ГПа}.$$

Это давление в 1,5 раза больше необходимого для осаждения углерода из расплавленного железа в виде алмазов.

Наша оценка, конечно, носит приблизительный характер. Мы не учитывали, например, разницы в температурах внутренних и внешних слоев оболочки, различия в свойствах чистого железа и насыщенного раствора углерода в железе; мы не учитывали уменьшения объема при затвердевании железа, а также прочности и упругости оболочки, которая несколько увеличивает свой объем под действием создаваемого давления, и т. п.

Эти факторы по-разному влияют на величину расчетного давления. Можно ожидать, однако, что в сумме их учет существенно не изменит результат.

Итак, наша оценка показывает, что в опытах Муассана могли образоваться алмазы.

