

УДК 666.233+549.211

© В.В. Соболев

ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ МОНОКРИСТАЛЛОВ АЛМАЗА

Описаны методики и результаты экспериментальных исследований по выращиванию кристаллов алмаза в термодинамически метастабильной области ($T=500-1150$ К, $p=10^5-10^7$ Па). Впервые установлено, что синтезированные алмазы, как по отдельным физическим свойствам, так и по комплексу свойств являются аналогами алмазов коренных месторождений. На основании анализа экспериментальных результатов сделано заключение об идентичности условий синтеза и природного алмазообразования. Обсуждаются условия дискретного алмазообразования и свойство кристаллов алмаза сохранять в процессе роста генетический центр – поликристалл алмаза динамического происхождения.

Наведено опис методик та результатів експериментальних досліджень по вирощуванню кристалів алмазу у термодинамічно метастабільній області ($T=500-1150$ К, $p=10^5-10^7$ Па). Вперше встановлено, що синтезовані алмази, як по окремим фізичним властивостям, так і за комплексом властивостей є аналогами алмазів корінних родовищ. На підставі аналізу експериментальних результатів зроблено висновок про ідентичність умов синтезу і природного алмазоутворення. Обговорюються умови дискретного алмазоутворення і властивості кристалів алмазу зберігати у процесі росту генетичний центр – полікристал алмазу динамічного походження.

The methods and results of experimental investigation of diamonds' crystals growth in thermodynamic metastable field ($T=500-1150$ K; $p=10^5-10^7$ Pa) are given. For the first time it is shown, that both individual physical properties and complex of properties of synthesized diamonds are the analogues of diamonds' properties from primary deposits. Conclusions of synthesis conditions and natural diamond formation identity are made, based on analysis of experimental results. Conditions of discrete diamond formation and property of diamonds' crystals to keep genetic centre – diamond polycrystal of dynamic origin – during the growth process are discussed.

Введение. За последние несколько десятков лет в области создания синтетических алмазов разработаны сотни различных способов синтеза и только некоторые из них нашли широкое применение в промышленности. К ним относятся: синтез в камерах высокого давления (КВД), ударно-волновые способы обработки (УВО), детонационный синтез, эпитаксиальное наращивание алмазных пленок и др. В настоящее время в США, Японии, России, Украине и других странах активно развиваются исследования, направленные на решение проблемы синтеза крупных кристаллов алмаза технически эффективными и высокоэкономичными методами, которые в сравнении с КВД используют сравнительно низкие давления и умеренные температуры

Начиная с середины 50-х годов прошлого столетия, накоплен большой научный потенциал и практический опыт в производстве алмазов статическими (в камерах высокого давления) и динамическими методами (ударно-волновой и детонационный). Превращение графита в алмаз при ударно-волновом воздействии, как принято считать [1], обусловлено кооперативной перестройкой атомов графита в новые положения, отвечающие параметрам кристаллической решетки алмаза. Другими словами, превращения рассматриваются как мартенситные. Однако этот механизм не в состоянии объяснить природу образования множества микромонокристаллов в объеме графитного включения и не может ответить на вопрос: почему не образуются крупные монокристаллы.

По оценкам [2] при ударном сжатии железных сплавов до давлений ~ 90 - 100 ГПа температура нагрева металлической матрицы за фронтом ударной волны достигает 1700 К (остаточная после разгрузки ~ 1000 К), графита с начальной плотностью 2100 кг/м³ около 2900 К (остаточная 2300 К), при этом плотность графита в ударной волне увеличивается до 5100 кг/м³. Предполагается [3], что в таких условиях возникновению наноразмерных частиц алмаза предшествует разрыв связей С–С графитного включения с образованием новой термодинамической системы, состоящей из возбужденных атомов углерода. Образование зародышей алмаза будет обусловлено локальными изменениями параметров, происходящими внутри каждой такой термодинамической системы или другими словами – флуктуациями плотности и энергии. В крупных включениях графита, размеры которых во много раз превышают ширину фронта ударной волны, синтезированный алмаз сохраняется главным образом на границах графит–металл.

Анализируя результаты экспериментальных исследований авторы [3] пришли к выводу, что механизм перехода графита в алмаз обусловлен не кооперативной перестройкой атомов кристаллической решетки графита, а последовательным изменением физического состояния системы по схеме: «графитное включение \rightarrow возбужденный атомарный углерод \rightarrow спонтанная кристаллизация наноразмерных частиц алмаза». Поликристаллическое строение частиц алмаза, впервые установленное в работе [4], свидетельствует о том, что в системе возбужденных атомов углерода спонтанно появляется множество центров зарождения новых фаз (алмаза), которые за тысячные доли микросекунды становятся кинетически вполне устойчивыми частицами. Процесс перехода возбужденного атомарного углерода к спонтанной кристаллизации наноразмерных частиц алмаза определяется ограниченными малой областью изменениями параметров термодинамической системы.

При ударно-волновом воздействии проблема получения монокристаллов размером более 5 - 10 мкм заключается в дефиците времени и соответственно в отсутствии атомарного углерода, который смог бы успеть образовать не только С–С связи алмаза, но и новые кристаллы графита. Таким образом, основными этапами ударно-волнового синтеза являются: образование атомарного углерода, достижение неравновесного состояния термодинамической системы и спонтанное образование новой фазы в локальных областях этой системы.

Физический сценарий зарождения алмаза в области термодинамической стабильности (при высоких статических давлениях и температурах) принципиально не отличается от аналогичного при ударно-волновой обработке, т.е. и в этом случае неприменимы представления о непрерывности процесса перехода в кристаллическую фазу. Из диаграммы О. Лейпунского [5], изображающей зоны устойчивости графита и алмаза, особенности равновесных взаимопереходов этих фаз следует, что рост алмаза может осуществляться, если исходным сырьем, содержащим углерод, является графит. Другими словами, для получения монокристаллов алмаза необходимыми и достаточными являются следующие условия: термодинамические параметры, соответствующие области стабильности алмаза, растворение графита и образование атомарного углерода, непре-

рывный процесс доставки атомов углерода к поверхности растущего кристалла. Если необходимость в первых двух параметрах очевидна, то понятие «непрерывный процесс» следует прокомментировать.

В процессах выращивания алмаза атомарный углерод получают путем растворения графита в жидком металле в области высоких температур и давлений – выше линии равновесия «графит–алмаз». Особенность процесса роста алмаза в области его термодинамической стабильности состоит в том, что в случае изменения степени пересыщения или переохлаждения системы продолжение наращивания алмазной частицы становится принципиально невозможным – в системе появляются новые зародыши в соответствии с изменившимися термодинамическими условиями.

Таким образом, физические условия этапов зародышеобразования при ударно-волновом синтезе алмаза и в области действия статических давлений и температур практически не отличаются, однако условия и параметры процессов последующего продолжения роста алмазных монокристаллов на имеющихся зародышах должны быть принципиально различными.

Цель работы состоит в исследовании принципиальной возможности выращивания монокристаллов алмаза в области его термодинамической метастабильности.

Методика исследований, материалы и приборы. Эксперименты проводились в соответствии с методикой, приведенной в работе [6]. Использовался сплав следующего состава (%): С – 3,85; Si – 3,7; (Mn, P, S, Al, Ni) – 2,4, остальное Fe. Графит в сплаве кристаллизовался в виде пластинок. Из отливок сплава изготавливались образцы в виде дисков толщиной 15 мм и диаметром 40 мм, затем образцы помещались в выемку стальной обоймы толщиной 35 мм и диаметром 80 мм. Высокие давления в сплаве возникали за счет соударения стальной пластины, разогнанной продуктами детонации заряда взрывчатого вещества (состав RDX), с поверхностью образца сплава. Расчетные значения давления при ударе пластины составляли 85 – 90 ГПа; время ударного сжатия – $5 \cdot 10^{-6}$ с. Создание дополнительных источников атомарного углерода осуществлялось путем образования в решетке железа твердых растворов углерода двумя способами:

1 – после ударно-волновой обработки производилось насыщение решетки сплава углеродом путем пятикратного термоциклирования сплава в диапазоне температур, соответствующих $\alpha \leftrightarrow \gamma$ -превращениям (нагрев со скоростью 150 К/мин, выдержка 30 мин при 1250 К; охлаждение с печью).

2 – перед ударно-волновой обработкой процесс растворения углерода в решетке железа осуществлялся за счет механической активации сплава (осуществлялась ковка со скоростью деформации до 30 с^{-1} при температуре $\sim 1000 \text{ К}$; степень деформации – 50%) с последующей закалкой. Процесс наращивания поликристаллических частиц алмаза, синтезированных ударными волнами, осуществлялся в результате распада твердого раствора углерода. Активация процесса выделения атомарного углерода обеспечивалась остаточной высокой температурой сплава (850 – 1000 К), нагретого ударной волной.

Прибор "Explomet-fo-2000" использовали для определения скорости детонации взрывчатых веществ; поляризационный микроскоп "Axioskop 40 Pol" – для микроструктурных исследований сплавов до и после физических обработок; рентгеновский дифрактометр "ДРОН 4" (исследовали плотность дислокаций и параметры кристаллической решетки синтезированных алмазов); анализаторы "Camebax" и "LECO" – для определения содержания элементов. Изотопный состав углерода в сплаве до и после обработки, в кристаллах алмаза исследовали на масс-спектрометре "MI-1201 B". Спектры ЭПР регистрировали с помощью спектрометра ВИГТ.421410.002. Контроль дисперсности синтезированных алмазов проводили на лазерном дифракционном анализаторе "SALD 30IV".

Экспериментальные исследования. Проведены три серии опытов: 1 – простая ударно-волновая обработка (УВО), 2 – термическое циклирование сплава после УВО и 3 – перед УВО производилась механическая активация сплава. По каждой серии опытов приводятся усредненные характеристики синтезированных алмазов.

1. Динамическое сжатие образцов железного сплава, содержащего пластинчатые включения графита, осуществлялось путем удара стальной пластины, разогнанной продуктами детонации взрывчатого вещества. Использовалась схема плоского нагружения, описанная в работе [6]. Расчетное значение давления в графите составляло ~ 63 ГПа, в матрице ~ 92 ГПа. Синтезированы поликристаллические микрочастицы алмаза со средним размером $(1-5) \cdot 10^{-6}$ м. Алмазы динамического синтеза характеризуются высокой дисперсностью зерен, большим количеством режущих кромок. Поверхность частиц неровная, сильно развита, форма частиц в основном игольчатая и пластинчатая. Для алмазов характерно наличие малых блоков мозаики ($\sim 14 \cdot 10^{-9}$ м) и высокой плотности дислокаций – $1,3 \cdot 10^{16} \text{ м}^{-2}$, что практически совпадает с результатами, приведенными в [7]. В целом поликристаллы представляют сцепленные между собой наноразмерные монокристаллы.

2. Ударно-волновая обработка сплавов осуществлялась по методике, использованной в первой серии опытов. Давления ударного сжатия во всех опытах составляли ~ 90 ГПа. После УВО сплав подвергался термической обработке в диапазоне температур, ограниченном сверху температурой 1250 К, а снизу – 400–450 К. Термодинамические условия твердофазного наращивания монокристалльной оболочки на поликристаллических частицах алмаза ударно-волнового происхождения соответствовали p, T -параметрам области III, рис. 1 [8] – расчетные значения давлений в процессах нагрева и охлаждения по порядку величин практически не отличались от атмосферного. Рецепт сплава подбирались такой, чтобы в объеме стабилизировались либо феррит, либо однородный твердый раствор углерода в аустените.

После химической очистки ударно-обжатых образцов были выделены монокристаллы алмаза различного габитуса и окраски. Особенно много выделено бесцветных монокристаллов, не имеющих четкой огранки. Обращают на себя внимание монокристаллы округлой формы со стекляннным блеском. Размер кристаллов в поперечнике составляет 1,5 мм. Как было установлено, эти кри-

сталлы являются α -кварцем. Кроме алмаза и кварца в смеси встречаются отдельные прозрачные кристаллы светло-коричневого и светло-зеленого цвета, представленные комбинацией трех призм, трех пинакоидов и бипирамиды. Эти кристаллы были идентифицированы как минерал группы оливина – фаялит.

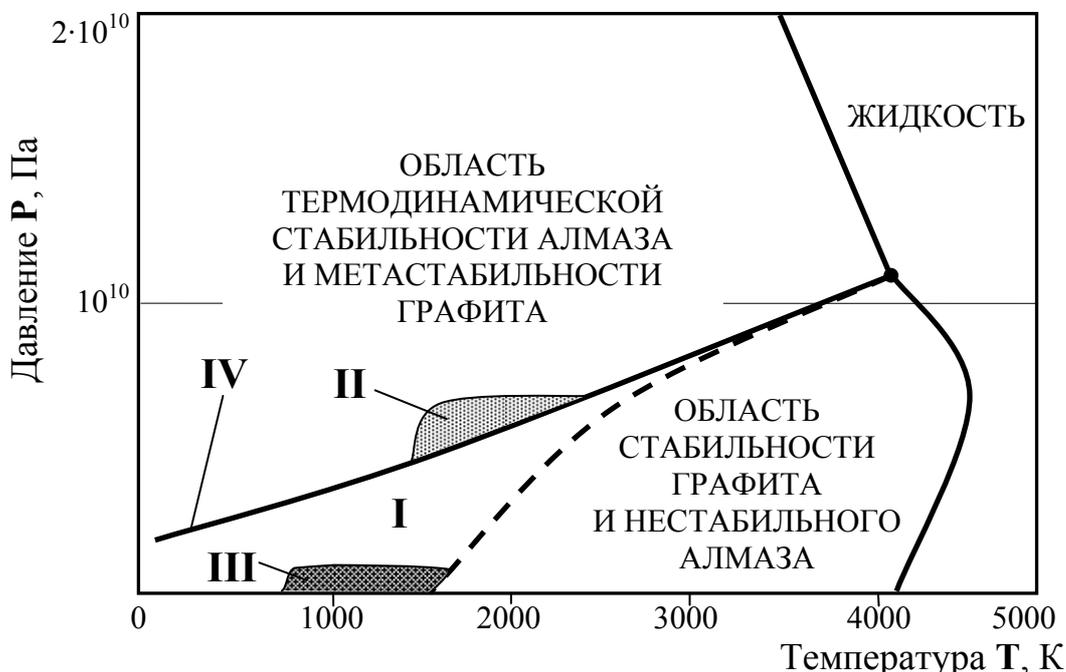


Рис. 1. Фазовая диаграмма углерода: I – зона кинетической устойчивости алмаза; II – область параметров синтеза алмаза в области его термодинамической стабильности; III – область параметров твердофазной эпитаксии алмаза; IV – линия фазового равновесия «графит–алмаз»

В выделенном алмазном порошке встречается много кристаллов бесцветных (~45%), с характерным алмазным блеском, не имеющих четкой огранки; желтовато-зеленоватого цвета (~30%), светло-зеленых (~15%) и темно-зеленых, вплоть до черных (~5%). Темно-зеленые кристаллы в основном представлены двойниками и сростками, размер которых достигал $6,0 \cdot 10^{-4}$ м. Иногда встречались агрегаты, превышающие 1 мм, но они, как правило, разрушались при несильном нажатии. Среди кристаллов светло-зеленого цвета встречается много монокристаллов с совершенной огранкой, представленных октаэдрами, очень редко – кубоктаэдрами, размер которых не превышает $1,5 \cdot 10^{-4}$ м. Светло-зеленые октаэдры неправильной формы достигают размеров, превышающих $(3,0-3,5) \cdot 10^{-4}$ м. Внутри некоторых кристаллов наблюдаются темные включения в виде радиальных лучистых пучков. Большая масса кристаллов имеет скелетную структуру граней, что является результатом высокой скорости роста, характерной для кинетического режима. Голубые кристаллы алмаза, исследованные профессором В. Вавиловым (Физический институт РАН, Москва), относятся к чистым кристаллам, не содержащим азот (поглощение УФ-лучей начинается только с $\lambda = 2250 \cdot 10^{-10}$ м) полупроводникам *n*-типа.

Межплоскостные расстояния и интенсивности линий синтезированных алмазов аналогичны значениям, приведенным в справочниках по алмазам. Средний показатель преломления для длины волны $\lambda = 589,3$ нм, соответствующей натровому свету, составляет $n = 2,4171$ и мало отличается от данных, приведенных для природных кристаллов алмаза [9]. Практически во всех экспериментах чаще всего встречаются октаэдры при ярко выраженном скелетном характере развития граней $\{111\}$ и октаэдры с гладкими гранями. Наиболее редкими являются уплощенные двойники с острыми углами. Встречаются кристаллы комбинированных форм, например, кубооктаэдры, ромбододекаэдры (рис. 2, *и*) и др. Примечательно, что в условиях синтеза ромбододекаэдры встречаются весьма редко, а для природных алмазов эта форма кристаллов весьма распространенная.

Особенностью условий роста алмаза является дискретный режим, обусловленный количеством термических циклов. В данном случае следует акцентировать внимание на том факте, что впервые экспериментально рост алмаза проводился при атмосферном давлении и в дискретном режиме [10]. Представления об алмазе как высокобарной фазе могут распространяться только на процесс зарождения, однако и это утверждение не является догмой, поскольку критические концентрации атомарного углерода, при которых происходит спонтанная кристаллизация, могут быть достигнуты и другими способами, не требующими высоких давлений и температур. Результаты экспериментов являются доказательством того, что на диаграмме, рис. 1, в области III процессы роста алмаза в твердой среде являются вполне реальными как, впрочем, и в электролитических растворах, содержащих углерод в составе неустойчивых молекул и комплексов.

3. Анализируя результаты ударно-волнового синтеза (первая серия опытов), установлено, что во всех образцах сплава превращения в алмаз испытывали частицы графита, ориентированные с небольшим углом наклона или параллельно фронту ударной волны. С целью увеличения выхода алмазов за счет изменения ориентировки графитных включений и получения пересыщенных твердых растворов углерода в кристаллической решетке железа, перед взрывом образцы сплава, установленные в стальную обойму, подвергались пластическому деформированию до 50% усадки. Для достижения запланированного конечного результата важным параметром обработки является температура, от которой зависит физическое состояние микроструктуры. После пластического деформирования микроструктура сплава характеризовалась избыточной запасенной энергией. Плотность дислокаций в кристаллической решетке железа по сравнению с исходной структурой увеличилась на четыре порядка и составила $(4 \div 7) \cdot 10^{14} \text{ м}^{-2}$. Таким образом, последующее ударное воздействие производилось на сплав, характеризующийся в целом как глубоко метастабильная система. В ударной волне графитные включения частично переходили в алмаз, а остаточная температура стимулировала распад твердого раствора.

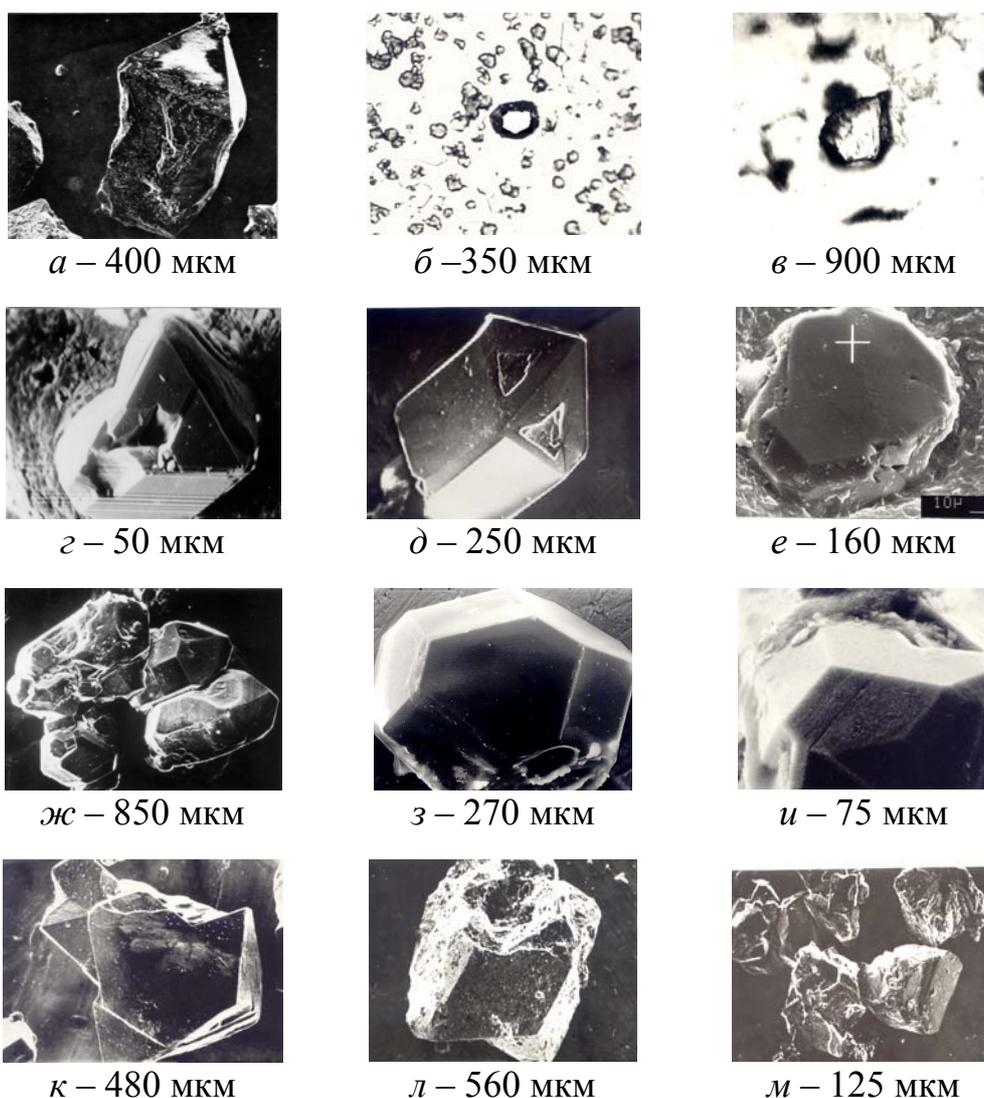


Рис. 2. Кристаллы алмаза, выращенного в углеродсодержащем сплаве при атмосферном давлении в диапазоне температур 300-1200 К: *б*, *в* – кристаллы в сплаве; *и* – сростки; *м* – отдельные кристаллы

После опытов исследуемые образцы измельчались и обрабатывались в кислотах. При анализе твердого остатка выделенные кристаллы алмаза, по внешнему виду мало отличались от показанных на рис. 2. Максимальный размер зерен $(1,5 \div 2) \cdot 10^{-4}$ м. Кроме алмаза синтезированы такие минералы, как α -кварц, альмандин, муассанит, биотит, эвлит и др. Размеры этих кристаллов имеют широкий диапазон зернистостей: от $5 \cdot 10^{-5}$ м до $1,6 \cdot 10^{-3}$ м, причем наиболее крупные из них – зерна α -кварца. Более 97% от массы выделенных кристаллов составляли алмаз и кварц. Остальные минералы встречались как единичные зерна.

Основной размер алмазных зерен составляет $7,5 \cdot 10^{-5}$ м. Кристаллы преимущественно светлые с желтовато-зеленоватым оттенком. Ромбододекаэдры встречаются редко, имеют темный цвет, непрозрачные, размер до $7 \cdot 10^{-5}$ м. Сростки бесцветные, их размер достигает $8 \cdot 10^{-4}$ м. При механическом воздействии сростки разрушались на отдельные зерна размером до $5 \cdot 10^{-5}$ м. Основную массу алмаза составляют поликристаллы – до 90%. В связи с образованием биотита,

вероятно, что в межфазных и межзерновых границах сплава присутствовали группы ОН и молекулы H_2O .

Монокристаллы алмаза, выращенные в твердой среде двумя различными способами, по своим характеристикам практически не отличаются. Приведенные ниже основные физические параметры характеризуют алмазы как отдельную группу среди синтетических аналогов, близкую к природным алмазам.

Одним из методов исследования физических свойств алмаза, характеризующих совершенство структуры кристаллов и наличие в них примесей, является определение термоокислительной стойкости (ТОСт) [11]. Основная масса исследуемого образца – алмазные частицы размером $(8\div 10)\cdot 10^{-5}$ м. Удельная поверхность алмазных частиц размером $(8-10)\cdot 10^{-5}$ м составляет ~ 1 м²/г, значение термоокислительной стойкости – 1200 К, размер областей когерентного рассеяния >200 нм. Значения ТОСт показали, что исследуемые алмазы близки к природным импактным алмазам Кокчетавского массива (Казахстан) и принципиально отличаются от результатов, полученных в работе [12] для алмаза, синтезированного в чугуна путем ударного сжатия и монокристаллов, полученных в камерах высокого давления. Исследования выполнены к. ф.-м. н. В. Тацием в Институте проблем химической физики РАН (г. Черноголовка Московской обл.)

Результаты исследований электропарамагнитного резонанса (ЭПР) монокристаллов алмаза приведены в табл. 1. У всех кристаллов при комнатной температуре наблюдаются спектры ЭПР от дисперсного донорного азота в виде триплета и широкая линия, наложенная на систему узких линий, обусловленная обменными ассоциатами атомов азота. Ширина индивидуальных линий спектра ЭПР от дисперсного азота колеблется от $1,5\cdot 10^{-4}$ до $3\cdot 10^{-4}$ Тл и зависит от совершенства кристаллов алмаза. Уширение линий донорного азота до значений $3\cdot 10^{-4}$ Тл может быть связано с присутствием ферромагнитных включений. С уверенностью можно сказать, что образцы 2 и 3, имеющие на 30% более высокую концентрацию азота, самостоятельны и синтезированы в термодинамических условиях, резко отличающихся от условий синтеза в камерах высокого давления. Исследования проводились Ю. Ключевым в Институте ВНИИАЛМАЗ (г. Москва).

Цвет люминесценции кристаллов алмаза в УФ-лучах определялся с использованием микроскопа МЛ-2А. В УФ части спектра около 30% кристаллов люминесцируют при комнатной температуре, в том числе голубым цветом – 17%, желто-зеленым – около 12% и оранжевым $\sim 1\%$. Известно, что синтетические алмазы, полученные в промышленных условиях синтеза, при возбуждении УФ-светом не люминесцируют (исследования проводились Ю. Ключевым).

В Институте геохимии РАН (Москва) под руководством академика РАН Э. Галимова проводились анализы соотношения изотопов $^{13}C/^{12}C$ в следующих фазах: в графите исходного сплава, графите после воздействия на сплав ударной волны, в углероде твердых растворов, поликристаллических алмазах, синтезированных в ударной волне, и в выращенных монокристаллах алмаза.

Таблица 1

Результаты исследования ЭПР кристаллов алмаза

Тип исследуемых кристаллов алмаза, способ их получения	Суммарная концентрация парамагнитного азота (в относительных единицах к серийным алмазам), C_N	Полуширина центральной компоненты парамагнитного азота (в относительных единицах к серийным алмазам), ΔH
Серийные кристаллы алмаза, синтезированные в камерах высокого давления $(2,5 \div 3,0) \cdot 10^{-4}$ м.	1	1
Алмазы, выращенные в углеродсодержащем твердом сплаве, $3 \cdot 10^{-4}$ м: образец 1 образец 2	1,27 1,31	1,06 0,97

Таблица 2

Изотопный состав углерода в фазах сплава и зонах алмаза

Объект анализа	$\Delta^{13}C$, ‰
Включение графита в чугуне:	
– до воздействия ударной волны	–23,0
– после воздействия ударной волны	–23,4
Поликристаллы алмаза, синтезированные в ударной волне	–24,3
Выращенные монокристаллы алмаза:	
– центральный зародыш (поликристаллический)	–24,4
– монокристалльная оболочка	–31,0

Аномальное обогащение монокристаллов алмаза каким-либо изотопом углерода (в данном случае легким) обусловлено не простым переносом атомов от графита к алмазу, а сложными физико-химическими процессами, связанными с растворением графита, переносом углерода по междоузлиям в металлической решетке и транспорта атомов углерода в составе, например таких молекул, как CO, CO₂ и другие по межфазным границам к поверхности кристалла алмаза, диссоциацией этих молекул в поле поверхностных электрических зарядов, выделением атомарного углерода и образованием новых химических соединений (C-C-связей, окислов металлов и др.). Таким образом, путь, который проходят атомы углерода от одной твердой фазы (графита) к другой (алмазу), сопровождается рядом химических реакций и образованием промежуточных фаз. Вполне вероятно, что изотопное фракционирование связано с проявлениями квантовых эффектов [13] под действием температуры, давления и напряженности электрического поля.

Важной структурной особенностью выращенных кристаллов алмаза является наличие двух зон: монокристалльной оболочки с плотностью дислокаций $(1,8-6,3) \cdot 10^{12} \text{ м}^{-2}$ и поликристаллического центра, имеющего плотность дислокаций

10^{15} – 10^{16} м⁻². Поликристаллический центр представляет собой алмаз, синтезированный в железо-углеродном сплаве при ударно-волновом воздействии. Лауэ-граммы показывают, что на фоне отдельных четких дифракционных максимумов наблюдается сплошное диффузное кольцо. Астеризм является следствием наличия поликристаллического зародыша, усиливающего внутренние деформации монокристалла. В этой связи можно предположить, что изучаемые кристаллы имеют генетический центр с рудиментарными признаками зародыша динамического происхождения. Исследования выполнены чл.-корр. НАН Украины А.В. Курдюмовым (Институт проблем материаловедения НАН Украины, Киев).

Обсуждение результатов. В табл. 3 приведены наиболее характерные параметры и условия синтеза, а также некоторые свойства синтезированных алмазов. Условия зарождения по способам ударно-волнового синтеза (УВО) и синтеза в камерах высокого давления (КВД) не отличаются. Выращивание монокристаллов алмаза по способу УВО отличается дискретным характером перехода от этапа I к этапу II и процесса роста (на этапе II). Физические условия роста алмаза по способу КВД принципиально отличаются от УВО: переход от этапа I к этапу II и процесс роста являются непрерывными. Значительные отличия по этим способам имеют термодинамические параметры и характеристики синтезированных монокристаллов алмаза.

Анализ результатов, полученных при исследовании выращенных кристаллов алмаза, и сравнение этих результатов с аналогичными данными по исследованию промышленных алмазов, синтезированных в камерах высокого давления, а также некоторых природных явились основанием для следующих выводов.

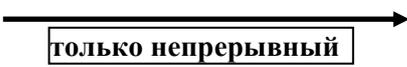
Алмаз, выращенный в твердой углеродсодержащей среде в диапазоне температур 550–1150 К и давлений $(1 \div 10) \cdot 10^5$ Па, образует свою вполне самостоятельную группу и с достаточной степенью надежности может быть диагностирован при проведении комплекса таких исследований как ТОСт, ЭПР, ТСЛ, ИК-спектроскопия, изотопного состава, возбуждение УФ-частью спектра и др.

Условия синтеза кристаллов алмаза отражены в их структуре, характеризующейся наличием поликристаллического центра ударного происхождения и монокристалльной оболочки, как результата твердофазной эпитаксии. Подобные особенности наблюдаются у алмаза коренных месторождений Сибири и Южной Африки [14], которые можно интерпретировать как общее свойство, характерное для кристаллов алмаза, выросших в умеренных термодинамических условиях, т.е. в области термодинамической метастабильности (зона III, рис. 1).

Таким образом, одним из важнейших свойств алмаза, обнаруженных экспериментально, является наличие генетического центра с рудиментарными признаками зародыша динамического происхождения. Здесь уместно отметить, что в алмазе, синтезированном при высоких статических давлениях и температурах, генетический центр или центральный зародыш принципиально не может быть выделен, поскольку термодинамические условия зарождения и процесса роста непрерывны и соответствуют постоянным значениям давления и температуры. Изменение термодинамических параметров в пределах поля термодинамической стабильности алмаза в процессе синтеза, приводит к прекращению роста кристаллов; изменение степени пересыщения стимулирует появление новых центров кристаллизации.

Таблица 3

Характерные физические особенности синтеза алмаза в КВД и при УВО
с последующим наращиванием кристаллов алмаза

№	Параметры и характеристики процесса синтеза алмаза; свойства алмазов	ЭТАП I условия зарождения		ЭТАП II условия роста		
		при ударно-волновой обработке (УВО)	в статических условиях (КВД)	после УВО	рост в КВД	
1	Давление, Па	Более $2 \cdot 10^{10}$	$(4-10) 10^9$	$1 \cdot 10^5 - 10^7$	$(4-10) 10^9$	
2	Температура, К	До 3500	До 2000	До 1000	До 2000	
3	Исходное сырье – графит	да	да	–	да	
3а	Исходное сырье – углеродсодержащие соединения	да	–	да	–	
4	Состояние углерода – атомарный	да	да	да	да	
5	Условия зарождения алмаза	спонтанное	спонтанное	–	–	
6	Особенности условия перехода: ЭТАП I → ЭТАП II					
						
7	Размеры монокристаллов, м	$10^{-9} - 10^{-8}$	$10^{-9} - 10^{-8}$	$10^{-5} - 10^{-4}$	$10^{-5} - 10^{-2}$	
8	Общая характеристика синтезированных частиц	поликристаллы	монокристаллы	монокристаллы, сростки	монокристаллы, сростки	
9	Наличие генетического центра в монокристаллах алмаза	нет	нет	да	нет	
10	Свечение в УФ лучах	нет	нет	да	нет	
11	Изотопное фракционирование углерода	нет	нет	да	нет	

Таким образом, дискретность алмазообразования, впервые обнаруженная экспериментально является процессом, характерным для термодинамически метастабильной области с любыми интервалами времени между этапами наращивания. В данном случае наиболее вероятная среда, в которой осуществляется рост крупных кристаллов алмаза в природе – твердая. Не исключена вероятность того, что алмаз в природе может расти и в гидротермальных системах. Главным условием в этом случае является наличие зародышей алмаза и углеродсодержащего вещества, способного растворяться в электролитических растворах.

В области термодинамической метастабильности выращивание монокристаллов алмаза размером ~ 1 карат и более требует незначительных энергетических и материальных затрат, однако является все же проблемой, обусловленной свойствами углерода, который в атомарном виде на Земле не встречается. Для выращивания монокристаллов необходим углеродсодержащий материал, из которого при соответствующих физических воздействиях выделяется атомарный углерод, и организуется его перенос к поверхности алмаза. В целом процесс роста может быть дискретным и независимым от продолжительности перерывов между этапами наращивания, например, в случае изменения источника углерода.

На основании полученных результатов сформулированы следующие новые физические эффекты.

1. Явление твердофазной эпитаксии алмаза, заключающееся в том, что рост кристаллов алмаза протекает на алмазных частицах в области термодинамической метастабильности в твердой среде, имеющей в своем составе углеродсодержащие самостоятельные фазы или образующей твердые растворы углерода, при температуре, меньшей 1150 К, и давлении от атмосферного до нескольких сотен атмосфер. Другими словами, рост алмаза протекает в условиях термодинамической метастабильности при наличии в твердой среде углеродсодержащих подвижных компонентов или неустойчивых для данных p, T -параметров углеродсодержащих минеральных фаз [10].

2. Свойство кристаллов природного алмаза сохранять в процессе роста центральный зародыш характеризуется тем, что кристаллизация зародыша осуществляется с высокой скоростью в области высоких пересыщений, а рост протекает в области термодинамической метастабильности и характеризуется малыми степенями пересыщений. При этом разрыв во времени между законченным процессом зарождения и началом процесса роста может быть весьма продолжительным [15].

Здесь хотелось бы отметить, что известные гипотезы образования алмаза в природе и промышленные технологии производства синтетических алмазов построены именно на идеологии роли высоких давлений и температур, соответствующих полю термодинамической стабильности алмаза.

Экспериментально установленные ранее неизвестные явление и свойство коренным образом меняют представления о природном алмазообразовании, процессе дискретного роста и являются главным аргументом в пользу создания и развития принципиально новых технологий промышленного синтеза алмаза.

Список литературы

1. Lonsdale K. X-ray Studies of Sintetic Diamond / K.Lonsdale, H.J.Milledge, E.Have // Mineral. Mag. – 1959. – N 1. – P. 185–201.
2. Синтетические сверхтвердые материалы: В 3-х т. Т.1. Синтез сверхтвердых материалов / Редкол.: Новиков Н.В. (отв. ред.) и др. – Киев: Наукова думка, 1986. – 280 с.
3. Соболев В.В. Возможный механизм кристаллизации алмаза при ударном сжатии углеродсодержащих сплавов / В.В.Соболев, В.Я.Слободской, П.А.Егоров // Химическая физика процессов горения и взрыва. Детонация. – Черноголовка: ОИХФ РАН, 1989. – С. 69–72.
4. Trueb L.F. On Electron-Microscope Studu of Shock-Synthesized Diamond // J. of Appl. Phys. – 1968. – Vol 39, N10. – P. 4706–4716.
5. Лейпунский О.И. Об искусственных алмазах // Успехи химии. – 1939. – Т.8, № 10. – С. 1519–1534.

6. Sobolev V.V. Shock Wave use for Diamond Synthesis / V.V.Sobolev, Y.N.Taran, S.I.Gubenko // J. de Physique (France). – 1997. – V.7. – P. 73–75.
7. Alder B.J., Christian R.H. Behavior of Strongly Shocked Carbon // Phys. Rev. Lett. – 1961. – Vol 7, N10. – P. 367–369.
8. Слободской В.Я. К вопросу о метастабильной кристаллизации алмаза / В.Я.Слободской, В.В.Соболев // Химическая физика. – 1989. – № 8. – С. 137–141.
9. Природные и синтетические алмазы / Г.Б. Бокий, Г.Н. Безруков, Ю.А. Ключев и др. – М.: Наука, 1988. – 221 с.
10. Соболев В.В. Кристаллизация сверхтвердых фаз из углерода твердого раствора / В.В.Соболев В.Я.Слободской // Кристаллография. – 1985. – Т.30, № 6. – С. 1213–1214.
11. Экспериментальное и теоретическое исследование окисления микропорошков алмаза методом микро-ДТА / О.Н. Бреусов, В.М. Волков, В.Н. Дробышев, В.Ф. Таций // Взаимодействие алмазов с жидкими и газовыми средами. – Киев: ИСМ АН УССР. – 1983. – С. 19–51.
12. Бреусов О.Н. Оценка стойкости алмазных микропорошков к окислению по температуре максимума на ДТА-кривых / О.Н.Бреусов, В.Ф.Таций, И.Г.Шунина // Синтетич. алмазы. – 1989. – №1. – С. 25–28.
13. Баскевич А.С. Вариации изотопного состава алмазов – квантовый эффект? / А.С.Баскевич, В.В.Соболев// Высокоэнергетическая обработка материалов: Сб. научн. тр. – Днепропетровск: Арт-Пресс, 1997. – С. 133–137.
14. Гаранин В.К. К проблеме дискретности природного алмазообразования // Минералогический журнал. – 1990. – 12, № 5. – С. 28–36.
15. Соболев В.В. Синтез алмаза в метастабильной области и некоторые вопросы его природного образования / В.В.Соболев, В.Я.Слободской, П.Я. Баранов и др. // Записки Всероссийского минералогического общества. – 1992. – № 3. – С. 118–123.

*Рекомендовано до публікації д.т.н. Ширінім Л.Н.
Надійшла до редакції 26.03.10*

УДК 622.281.74

© А.О.Новиков

ВАРИАЦИОННЫЙ МЕТОД ОЦЕНКИ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ МАССИВА ГОРНЫХ ПОРОД, АРМИРОВАННОГО АНКЕРАМИ, ВОКРУГ ВЫРАБОТКИ

Приведен метод расчета напряженно-деформированного состояния армированного анкерами породного массива вокруг горной выработки с учетом ползучести, позволяющий определить параметры анкерной и усиливающей крепи.

Наведений метод розрахунку напружено-деформованого стану породного масиву, армованого анкерами, навколо гірничої виробки з урахуванням повзучості, який дозволяє визначати параметри анкерного та посилюючого кріплення.

The method of calculation of the is intense-deformed condition of the rocky massif, reinforced by roof bolting round of mining taking into account creep is resulted, which allows calculation of parametres roof bolting and strengthening lining.

Введение. Изменение характера и интенсивности деформационных процессов в окружающих выработку породах, на больших глубинах, стало причиной того, что многие известные способы поддержания, технологические и технические решения исчерпали свои возможности в части обеспечения устойчивости выработок. Одним из перспективных направлений обеспечения устойчивости выработок на больших глубинах является применение анкерных