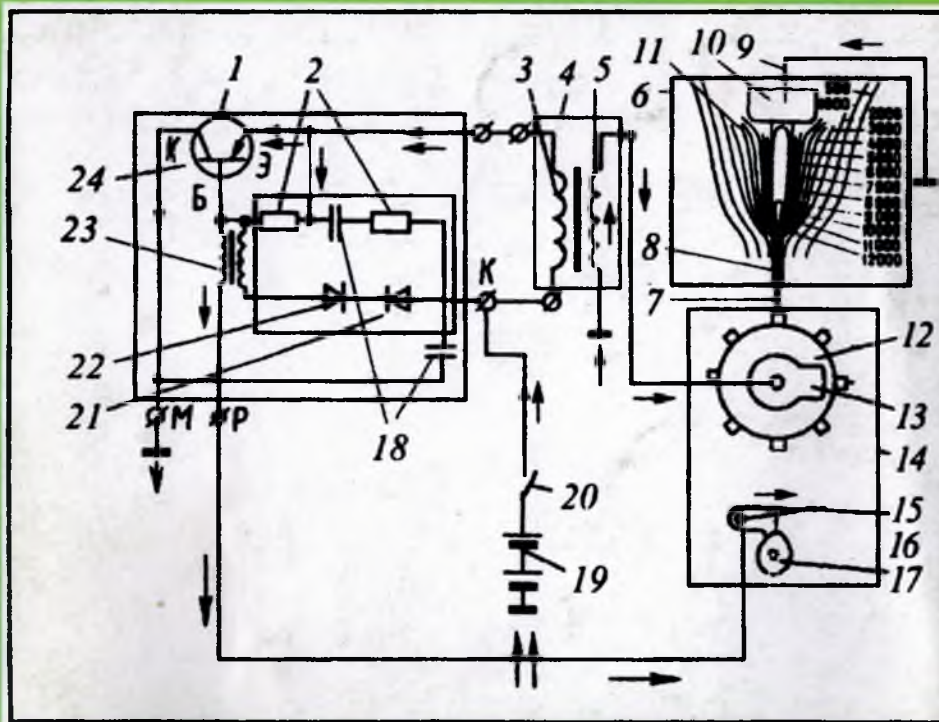


548
А 35

Б.Г. АЗИМОВ

**БЕСКОНТАКТНЫЙ ТРАНЗИСТОРНЫЙ
ИНДУКЦИОННЫЙ ПЛАЗМОГЕНЕРАТОР -
ОСНОВА ПРИ РАЗРАБОТКЕ НОВОЙ ТЕОРИИ
P-T- РЕЖИМОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГРАФИТА
В ПЛАЗМОУГЛЕРОД**

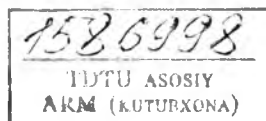


Министерство высшего и среднего специального образования
Республики Узбекистан

Ташкентский государственный технический университет
имени Абу Райхана Беруни

Б.Г. Азимов

**БЕСКОНТАКТНЫЙ ТРАНЗИСТОРНЫЙ
ИНДУКЦИОННЫЙ ПЛАЗМОГЕНЕРАТОР –
ОСНОВА ПРИ РАЗРАБОТКЕ НОВОЙ ТЕОРИИ
P–T- РЕЖИМОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГРАФИТА
В ПЛАЗМОУГЛЕРОД**



Ташкент 2014

Б.Г.Азимов. Бесконтактный транзисторный индукционный плазмогенератор – основа при разработке новой теории P – T -режимов превращения графита в плазмоуглерод. Ташкент, ТашГТУ, 2014. -124 с.

В монографии приведены результаты анализа и систематизация данных конструкции, технических характеристик и принципа работы низко-, средне- и высокотемпературных плазмотронов, рассмотрены проблемы исследования физико-химических процессов превращения графита в плазмоуглерод. В результате исследований была разработана бесконтактная транзисторная индукционная система, составляющая основной блок-узел нового низкотемпературного плазмогенератора для выращивания кристаллов из зародышей природного алмаза. Принципиально новая конструкция низкотемпературной плазмохимической установки служит решающим фактором при создании нетрадиционной фазовой диаграммы углерода и разработке основ новой теории P – T -режимов перехода графита в плазменное состояние углерода.

Монография предназначена для научных работников и специалистов, работающих в области синтеза ювелирных и технических кристаллов, а также старших научных сотрудников – соискателей, магистрантов и студентов соответствующих специальностей.

Рекомендовано к изданию решением Ученого Совета Ташкентского государственного технического университета имени Абу Райхана Беруни.

Рецензенты: д.ф.-м.н., проф. Юсупов Д.Б.,
д.т.н., проф. Искандарова М.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время известно множество методов и технологий получения алмазов, принципиально отличающиеся друг от друга условиями синтеза их кристаллов. Они опираются на теоретические расчеты фазовой диаграммы системы графит–алмаз, выполненные О.И.Лейпунским, Р.Берманом и Ф.Симоном.

Актуальность постановки данного вопроса диктуется следующими основными положениями. Во-первых, до сих пор мировая научная теория, конструкторское мышление и основополагающие идеи специалистов синтеза алмазов методом высокого давления и температуры опираются на использование дорогостоящего высокого гидравлического пресса. Для производства традиционных технических аппаратур необходимы огромные финансовые затраты, их технологический процесс требует больших ресурсных и энергетических затрат, а результаты способствуют производству мелкозернистых синтетических алмазов размером 0,1-0,5 мм.

Во-вторых, ряд исследователей при синтезе алмаза использует высокое давление (300-400 кбар), создаваемое ударными волнами в результате взрыва. Процесс протекает мгновенно (в течение 1 мксек) и в результате адиабатического сжатия возникает высокая температура (порядка 1300 К). Полученные алмазы представляют собой порошок, состоящий из зерен размером около нескольких микрон.

В целом, процесс алмазообразования из графита, выполняющийся при высоких статистических давлениях и температурах, трудно контролировать, а параметры их обычно имеют порядка от десятков микрон до 0,5-1 мм. Используя терминологию медицины, мы их называем «алмазами–карликами».

В 2011 году нами были начаты научно-исследовательские работы по теме «Развитие теоретических положений синтеза искусственных алмазов» [1-12, 57]. На первом этапе работ, проведенных в 2011-2012 годах, весь комплекс работ был направлен к *аналитическим исследованиям структуры и свойств алмазов, плазменных процессов кристаллообразования с целью разработки теоретического прогноза Р–Т-режимов перехода нанопорошка графита в плазменное состояние углерода.*

Целенаправленные научно-исследовательские работы и полученные теоретические результаты позволили нам, во-первых, составить фазовую диаграмму углерода по теории Б.Г. Азимова [5, рис.5.5., стр.107] по системе: графит – сублимация частиц углерода – алмаз. Во-вторых, полученные практические результаты явились основой при создании новой установки, позволяющей производить синтез алмазов без высокого гидравлического давления. Новая плазмохимическая установка для синтеза алмаза зарегистрирована в государственном реестре полезных моделей Республики Узбекистан в г. Ташкенте 20.02.2013 г.

Принцип работы новой конструкции – это плазмохимический способ сублимации графитового стержня в плазменном потоке, генерируемом в электродуговых индукционных плазмотронах без высокого гидравлического давления. Далее специальная конструкция способствует сохранению ионов углерода в плазменном состоянии и использованию его для выращивания зародыша из кристалла природного алмаза.

Следует отметить, для производства нетрадиционной технической аппаратуры требуются относительно небольшие финансовые затраты, а технологический процесс способствует с минимальными ресурсами и затратами энергии получить синтетические алмазы размером карата и более. Разработанная новая технология работает на теории плазменных процессов нанопорошков графита и превращении их в кристалл алмазов.

Основной целью данной монографии являются *результаты анализа и систематизация данных конструкции, технических характеристик и принципа работы плазмотронов для создания принципиально новой конструкции низкотемпературной плазмохимической установки, позволяющей создать нетрадиционную фазовую диаграмму углерода и разработку основ новой теории Р–Т-режимов перехода графита в плазменное состояние углерода.*

Задачами исследования являются:

1. Сбор материалов и аналитические исследования конструкции низкотемпературных лабораторных плазмотронов по синтезу алмазов.

2. Сбор материалов и аналитические исследования технических характеристик и принципа работы низкотемпературных лабораторных плазмотронов по синтезу алмазов.

3. Систематизация результатов аналитических исследований конструкции, технических характеристик и принципа работы низкотемпературных лабораторных плазмотронов по синтезу алмазов.

4. Сбор литературных материалов и данных Интернета по лабораторным и экспериментальным исследованиям P – T -режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод на низкотемпературном плазмотроне.

5. Проведение экспериментальных исследований P – T -режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод на низкотемпературном плазмотроне.

6. Систематизация результатов экспериментальных исследований P – T -режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод на низкотемпературном плазмотроне.

7. Сбор литературных материалов и данных Интернета, характеризующих конструкцию и технические характеристики средне- и высокотемпературных лабораторных плазмотронов по измерению P – T -режимов перехода графита в плазменное состояние углерода.

8. Аналитические исследования литературных материалов и данных Интернета, характеризующих средне- и высокотемпературные лабораторные плазмотроны по измерению P – T -режимов перехода графита в плазменное состояние углерода.

9. Сбор и аналитические исследования литературных материалов и данных Интернета по теории P – T -режимов превращения нанопорошков графита в плазмоуглерод.

10. Проведение экспериментальных исследований результатов теоретического прогноза P – T -режимов превращения нанопорошков графита в плазмоуглерод.

11. Систематизация результатов исследования и разработка теории P – T -режимов превращения нанопорошков графита в плазмоуглерод.

Глава 1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА СИНТЕЗА ИСКУССТВЕННЫХ АЛМАЗОВ

1.1. Состояние вопроса теории P - T -режимов превращения графита в плазмоуглерод

Как было отмечено нами [5], к тридцатым годам XX века ученые начали понимать, что попытки получить алмаз из графита не удавались, т.к. опыты проводились в области устойчивости графита [164-167]. Но в данный период исследования еще не было возможности достигнуть давления выше, чем 50 килобар при температурах свыше 1500 К. Также не было известно и самой фазовой диаграммы для углерода в области столь высоких P - T -режимов ни полученной экспериментально, ни рассчитанной теоретически.

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.

В 1938 г. появилась статья известных физико-химиков Ф.Россини и Р. Джессупа [146], содержащая сводку термодинамических потенциалов и констант для алмаза и графита до температуры 1400 К (т.е. примерно 1100°C).

О.И. Лейпунский решил продолжить расчеты в области более высоких температур методом экстраполяции [49]. Опираясь на данных Ф. Россини и Р. Джессупа, О.И. Лейпунский определил кривую равновесия графит - алмаз. Эта работа, завершенная О.И. Лейпунским в 1939 г., считается классической. Ее численные результаты практически не изменились до сих пор, несмотря на большое количество уточнений и поправок.

О.И. 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: наращивание затравочных алмазных кристаллов в газовой фазе, получение крупных поликристаллических алмазов путем спекания мелких алмазных порошков, а также сформулировал необходимые условия получения искусственного алмаза - сочетание среды, давления и температуры. Это открыло новую эру в синтезе алмаза.

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

Таким образом, первые достаточно обоснованные теоретические расчеты кривой равновесия графит – алмаз для диаграммы фазового состояния углерода были выполнены Ф.Д. Россини и Р.С. Джессопом [146], О.И. Лейпунским [49], Р. Берманом и Ф. Симоном [94]. Эти теоретические расчеты были использованы нами при построении обобщенной диаграммы состояния углерода (рис. 1.1.). На основании собранных экспериментальных данных по синтезу алмаза, а также определений температур плавления графита и алмаза [25, 51, 86, 92, 97] была составлена полная диаграмма фазового состояния углерода с указанием участков синтеза алмаза (рис. 1.2). На этой диаграмме участок линии равновесия алмаз – графит от 0 до 1200°K построен по уравнению Бермана-Симона: отрезок от 1400 до 2800°K – по экспериментальным данным о росте и графитизации алмаза; выше 2800°K произведена экстраполяция в соответствии с уравнением Бермана – Симона. В связи с понижением температуры перехода алмаз–жидкость по мере роста давления и по аналогии поведения антимонида индия, кремния и германия Ф.П. Банди предположил существование в области 600-700 кбар нового металлического состояния углерода с плотностью на 15-20% выше плотности алмаза. Эта новая фаза углерода была синтезирована японским ученым Каваи [127].

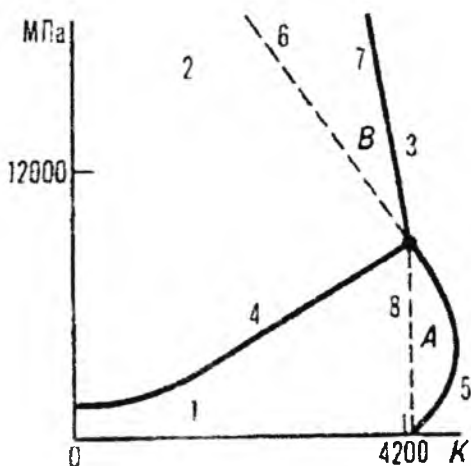


Рис. 1.1. Обобщенная диаграмма состояния углерода:

1 и 2-области устойчивости соответственно графита и алмаза; 3-область существования расплава углерода; 4-линия равновесия графит-алмаз; 5, 6, 7, 8 -линии плавления соответственно графита, метастабильного графита (приблизительная граница существования метастабильного графита в поле алмаза), алмаза и метастабильного алмаза в поле графита (приблизительная граница); А и В-области существования термодинамически неустойчивых алмаза и графита соответственно.

Как видно из диаграммы углерода (рис. 1.2), алмазы могут быть получены в очень широком вале давлений и температур. К настоящему времени разработано много методов синтеза алмазов. В зависимости от способа производства алмазы синтезируются в различных участках области их устойчивости, включая и метастабильную область. Известны следующие методы получения алмазов, принципиально отличающиеся друг от друга условиями синтеза их кристаллов [55]:

1. Синтез алмаза при высоких статических давлениях и температурах из графита и углеродсодержащих веществ в расплавах металлов и их сплавов, играющих роль катализатора-растворителя.

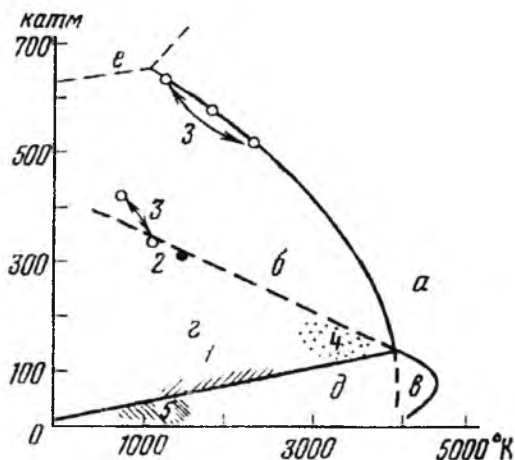


Рис. 1.2. Полная диаграмма фазового состояния углерода с указанием участков синтеза алмаза по данным [97 и 21]:

a – расплав; б – стабильный алмаз; в – стабильный графит; г – поле устойчивости алмаза и термодинамически неустойчивого графита; д – поле устойчивости графита и термодинамически неустойчивого алмаза; е – углерод III (металлическая фаза).

Участки синтеза алмаза: 1 – Дженерэл Электрик АСЕА; 2 – De Carli, Samieson, 1960; 3 – Alder, Christian, 1961; Bundy, 1963; 5 – ВНИИСИМС.

2. Синтез алмаза путем создания условий для прямого перехода графита в алмаз в присутствии или отсутствии металла-катализатора.

3. Синтез алмазов с использованием окислительно-восстановительных реакций.

4. Синтез алмазов путем гидролиза в растворах, состоящих из гидроуглеродистых галогенидов и щелочных металлов.

5. Синтез алмазов путем наращивания алмазных пленок на грани алмазных затравок при низких давлениях или в небольшом вакууме.

Анализ существующих теоретических положений синтеза алмаза показал, что при построении кривой равновесия графит–алмаз исследователи опираются на условия подвижности атомов углерода в растворе, т.е. работают по системе графит–раствор–алмаз. Для

осуществления требуемого условия необходимы колоссальные затраты энергии.

В настоящее время группе сотрудников Ташкентского государственного технического университета под руководством доц. Б.Г.Азимова удалось разработать лабораторный плазмохимический плазмотрон [1, 3, 6, 7]. Он способствует при низком давлении (несколько десятков атмосфер) создавать электровольтовую дугу с напряжением от 12 кВ до 30 кВ, т.е. методом «электрических взрывов» получать плазменные ионы углерода, которые далее используются при синтетическом наращивании зародыша природного кристалла алмаза. При новом подходе и новой технологии, основанной на системе четверной точки: графит–ионы углерода–пары углерода–алмаз, принципиально отличаются P – T –переходы, что требует построения новой фазовой диаграммы углерода. Данному актуальному вопросу посвящен специальный пятый раздел монографии «Разработка теории P – T –режимов превращения нанопорошков графита в плазмоуглерод».

1.2. Состояние вопроса лабораторных и экспериментальных исследований

В феврале 1953 года группе физиков шведской энергетической компании ASEA при проведении очередного опыта по синтезу алмаза из графита при давлении $8 \cdot 10^8$ МПа и температуре 2500°C с выдержкой во времени 2 минуты удалось получить первые в мире искусственные алмазы. Однако они не сообщили о своем достижении, видимо, надеясь получить более крупные кристаллы.

В декабре 1954 г. ученые американской фирмы "Дженерал Электрик К^о" создали искусственные алмазы размером около 0,8 мм. В 1955 г. ученые этой фирмы Ф.П. Банди, Г.Т. Холл, Г.М. Стронг и Р.Г. Венторф опубликовали статью о синтезе алмаза в своей лаборатории и были признаны в этой многовековой "алмазной скачке", хотя в действительности они были вторыми. Впоследствии ими была разработана камера типа "белт".

В 1960 г. Институтом физики высоких давлений АН бывшего Союза под руководством акад. Л.Ф. Верещагина был разработан способ получения синтетических алмазов, который был передан для промышленного освоения Институту сверхтвердых материалов АН Украины. В 1961 г. была отработана промышленная технология

синтеза алмазов. Процесс осуществляется при температуре 1800–2500°C и давлении более $5\text{--}10^2$ МПа в присутствии катализаторов – хрома, никеля, железа, марганца, платины, кобальта или других металлов. Впоследствии было установлено, что алмазы образуются при кристаллизации углерода из его раствора в расплаве металла-катализатора. В настоящее время составлены диаграммы образования алмаза из графита с различными катализаторами. На рис. 1.2 приведена диаграмма системы алмаз – графит – никель.

После этого синтез алмазов был организован в ряде стран – Бельгии, Англии, Японии, Франции, Ирландии и др. Постоянно совершенствуются и методы синтеза алмаза: техника и промышленность непрерывно требуют новых видов сверхтвердых материалов повышенного качества.

В настоящее время существует три основных варианта рассмотрения механизма образования алмаза [166]: наиболее простой, описывающий кристаллизацию алмаза из расплава графита в *РТ* области стабильности алмаза (> 100 кбар $\sim 2000^\circ\text{C}$) и два дискуссионных варианта - кристаллизация алмаза из раствора графита в металле - "катализаторе" и - фазовый переход графита в алмаз в твердой фазе в присутствии металлов - "катализаторов". Оба последних процесса протекают в более мягких условиях (40-60 кбар, $1400\text{--}1600^\circ\text{C}$) по сравнению с "прямым" фазовым переходом.

Рассматривая состояние вопроса синтеза искусственных алмазов на первом этапе исследования, проведенные нами в 2012 году, было отмечено, что технологическое условие получения алмаза определяет содержание теоретических положений [5]. По этой причине предлагаемая нами новая технология [1, 2, 4], работающая по системе *Р-Т*-переходов графит–сублимация ионов углерода–выращивание зародыша природного кристалла алмаза на основе десублимация ионов углерода, требует построения новых фазовых диаграмм углерода, которые будут реализованы нами в пятом разделе.

Таким образом, существующие факты заставили нас отказаться от классического подхода синтеза алмазов, разработанного О.И. Лейпунским в 1939 г., и разработать, во-первых, новую теорию, основанной на системе четверной точке: графит – ионы углерода – пары углерода – алмаз [1, 2, 6, 7], во-вторых, создать новую технологию, принципы и основные этапы которых будут рассмотрены нами в специальном разделе (раздел 3.3).

Глава 2. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОНСТРУКЦИИ, ТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ПРИНЦИПА РАБОТЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ ПЛАЗМОТРОНОВ ПО СИНТЕЗУ АЛМАЗОВ

Данная глава состоит из трёх разделов. Первый и второй разделы кратко характеризуют обзор собранных материалов и раскрывают результаты аналитических исследований конструкции, технических характеристик и принципа работы низкотемпературных лабораторных плазмотронов по синтезу алмазов. В третьем разделе систематизированы результаты проведенного аналитического исследования.

2.1. Анализ конструкции низкотемпературных лабораторных плазмотронов

Разрабатываемая нами конструкция низкотемпературных лабораторных плазмотронов по синтезу алмазов опирается на новой теории, основанной на системе четверной точке: графит – сублимационные ионы углерода – пары углерода – десублимация, т.е. конденсация ионов углерода, минуя жидкое состояние. непосредственно на поверхность природного кристалла-зародыша [1, 3, 6, 7]. По этой причине, перед тем как описать методику целенаправленного подхода к сбору литературных материалов и данных Интернета, мы кратко охарактеризуем основные понятия, термины, название узлов и принцип работы плазмотронов, необходимые для разработки новой конструкции аппарата.

Плазмотрон – устройство для создания плотной (с давлением порядка атмосферного) низкотемпературной плазмы (с температурой до 10^4 К) с помощью электрических разрядов в газах и дающее плазменный поток, используемый для исследовательских и научных целей. Плазму газовых разрядов получают давно, уже более 100 лет, однако разработки специальных устройств начались в 10-х гг. 20 в., а сам термин "плазмотрон" возник примерно в 50-х гг., тогда же началось широкое практическое использование плазмотронов.

На практике обычно применяются плазмотроны, работающие на дуговом разряде, Пеннинга разряде, ВЧ- и СВЧ-разрядах. Для научных исследований и технологических целей используют

плазмотроны, работающие на различных газах (воздух, аргон, азот, водород и др.), а также на газах с присадками паров или капель твёрдых веществ (напр., для плазменного нанесения покрытий). Мощность плазмотронов различна: от десятков Вт до десятков МВт, давление газа - от долей мм рт. ст. до десятков и сотен атмосфер.

Дуговой плазмотрон может работать на постоянном или переменном токе. Широко используемый дуговой плазмотрон постоянного тока состоит из разрядной камеры, в которой расположены электроды вдоль по оси или коаксиально, и узла подачи плазмообразующего вещества. Плазма может истекать из разрядной камеры плазмотрона в виде струи или создавать плазменную дугу. Во втором случае разряд горит между катодом и обрабатываемым телом, служащим анодом. В плазмотроне, изображённом на рис. 2.1, электроды, выполненные в виде отрезков труб круглого сечения, расположены вдоль оси. Вокруг них устанавливаются обмотки соленоидов, создающие магнитное поле, перпендикулярное плоскости электродов. В результате взаимодействия тока дуги с магнитным полем место привязки дуги к электродной стенке перемещается по окружности, что предохраняет электроды от перегрева и расплавления, а также стабилизирует положение места привязки в осевом направлении (магнитная стабилизация и теплоизоляция). Межэлектродная вставка из изоляционного материала ограничивает диаметр дуги и тем самым позволяет повысить её температуру по сравнению с температурой электрической дуги в свободном пространстве.

Газ, образующий плазму, часто вводится во внутренний канал межэлектродной вставки (иногда с закруткой). Газовый вихрь обдувает столб дуги и плазменную струю. Под действием центробежных сил слой холодного газа располагается у стенок камеры, предохраняя их от нагревания дугой (газодинамическая стабилизация и теплоизоляция). Если сильного сжатия потока плазмы не требуется, то стабилизирующий поток не закручивают, а направляют параллельно столбу дуги. Применяют также стабилизацию и термоизоляцию дуги потоком воды.

В тех случаях, когда необходимо ввести в дугу материал эрозии электрода, один из электродов плазмотрона устанавливается в торце камеры. При этом предусматривается его осевая подача по мере выгорания. Наибольшая мощность получена в плазмотроне с коаксиальными электродами. В них ток дуги протекает в радиальном

направлении по относительно малому (по поперечному сечению) токовому каналу. Дуга движется по окружности электродов под влиянием взаимодействия тока с создаваемым соленоидными магнитным полем. Этому полю придаётся такая форма, чтобы стабилизировать положение дуги в осевом направлении.

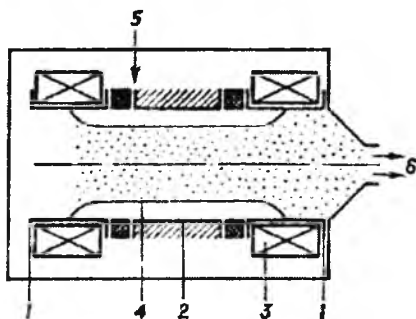


Рис. 2.1. Схема дугового плазмотрона постоянного тока:

1 - электроды; 2 - межэлектродная вставка; 3 -соленоиды; 4 - зона электрической дуги; 5 - подача рабочего тела; 6 - истечение плазмы.

Мощности дуговых плазмотронов $\sim 10^2$ - 10^7 Вт, температура струи на срезе сопла 3000 – 20000 К, скорость истечения струи 1 - 104 м/с, промышленный КПД 50 - 90%.

Для создания неравновесной плазмы низкого давления (доли мм рт. ст.), служащей источником заряженных частиц, чаще всего используется плазмотрон с разрядом Пеннинга, при котором электроны колеблются в осевом направлении, что способствует эффективной ионизации.

Безэлектродные плазмотроны. Энергия электромагнитного поля (низкой частоты 102 - 104 Гц) может быть введена в плазму разряда индукционным безэлектродным способом. На этом принципе разрабатываются трансформаторные плазмотроны. Наибольшее распространение получили индукционные ВЧ- и СВЧ-плазмотроны, в которых рабочий плазмообразующий газ нагревается вихревыми токами (частоты 104-107 Гц). ВЧ-плазмотрон (рис. 2.2) содержит электромагнитную катушку, индуктор, разрядную камеру, узел ввода

плазмообразующего вещества. Т.к. ВЧ-индукционный плазмотрон является безэлектродным, то эти плазмтроны используют, если к плазменной струе предъявляются высокие требования по чистоте, например, для получения тонкодисперсных и особо чистых порошковых материалов. Мощность такого плазмтрона достигает 106 Вт, температура $\sim 10^4$ К, скорость истечения плазменной струи до 103 м/с, промышленный КПД $\sim 50-80\%$.

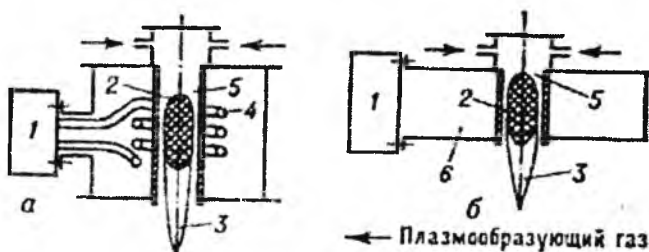


Рис. 2.2. Схемы ВЧ-плазмтронов:

а - индукционный; б - сверхвысокочастотный;

*1 - источник электропитания; 2 - разряд; 3 - плазменная струя;
4 - индуктор; 5 - разрядная камера; 6 - волновод.*

Плазмотрон с ионизацией газа электронным пучком не получили широкого распространения в связи с большой сложностью необходимого оборудования. Установка с таким плазмтроном содержит сложные системы преобразования первичного постоянного напряжения питания в высокое, вакуумные системы, электронную пушку, систему ввода пучка в зону повышенного давления, камеру нагрева и ионизации газа, а также системы управления, защиты и коммутации. Но несмотря на сложность, плазмотрон с электронным пучком используется для некоторых специальных целей в связи с наличием у них ряда принципиальных преимуществ по сравнению с плазмтроном с электрическим разрядом: возможность генерации неравновесной ("холодной") плазмы с наименьшей энергетической "ценой" иона, отсутствие загрязнений плазмы материалами эрозии электродов, возможность применения различных рабочих тел и получение высоких температур с умеренными тепловыми нагрузками на стенки и др.

Оптический плазмотрон. Возможность непрерывного поддержания разряда и генерации плотной низкотемпературной плазмы излучением лазера непрерывного действия на CO_2 , т.е. возможность создания оптического плазмотрона, была теоретически обоснована Ю.П. Райзером в 1970 г. [168]. Если продувать газ через горящий в фокусе луча оптический разряд, то можно получить непрерывную плазменную струю, как и в плазмотронах других разрядов. Пока имеются лишь экспериментальные результаты, например, был получен непрерывный оптический разряд в струе аргона атм. давления, истекающий через сопло (рис. 2.3). Лазерный луч мощностью ~ 1 кВт фокусировался в области сопла соосно с направлением потока и из сопла вытекала плазменная "игла" радиусом ~ 1 мм, длиной ~ 3 см и с температурой ~ 15000 К.

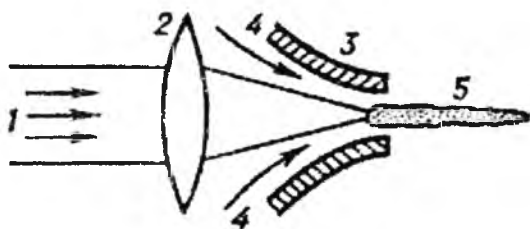


Рис. 2.3. Принципиальная схема оптического плазмотрона:

*1 - лазерный луч; 2 - линза; 3 - сопло; 4 - поток газа;
5 - плазменная струя.*

Оптический плазмотрон имеет ряд преимуществ перед плазмотронами других типов: он не требует каких-либо конструктивных элементов для подвода электромагнитных энергии к плазме (электродов, индукторов, волноводов); температура плазмы значительно выше $15000 - 20000$ К; большая возможность выбора места разряда, приближения к определённым точкам, обрабатываемым плазменной струёй. Для практического осуществления оптического плазмотрона необходимо создать мощный лазер непрерывного действия и лучше не в видимом, а в ИК-диапазоне, т.к. коэффициент поглощения в плазме довольно быстро уменьшается с частотой.

В целом, плазмотроны широко используются в плазмохимии и плазменной металлургии. В нагретых до высоких температур ионизованных газах могут интенсивно протекать химические реакции, не происходящие или очень медленно протекающие в других условиях. С помощью плазмотрона исследуются свойства низкотемпературной плазмы, создаётся неравновесная плазма низкого давления для электрофизических приборов и устройств.

Сбор фактических материалов. При сборе литературных материалов и данных Интернета по конструкции низкотемпературных лабораторных плазмотронов по синтезу алмазов мы исходили из следующих основных положений.

Во-первых, технологии синтеза алмаза по классической теории *P-T*-режимов перехода графит – раствор – алмаз посвящен ряд специальных работ. Результаты этих материалов необходимы нам для сопоставления с новой теорией *P-T*-режимов перехода графит – сублимационные ионы углерода – пары углерода – десублимация ионов углерода непосредственно на поверхность природного кристалла-зародыша [1-3].

Во-вторых, в настоящее время при синтезе фуллеренов широко пользуются лабораторными плазмотронами, снабженными измеряющими средствами оптимальных параметров сублимации графита в плазменное состояние углерода. Экспериментальные данные этих исследований являются важными не только при определении достоверности предварительных теоретических расчетов, но и при выяснении оптимальных параметров сублимации графита в плазменное состояние углерода, проводимых нами в лабораторных плазмотронах. По этой причине мы уделили особое внимание методике и технологии этих исследований.

В-третьих, в настоящее время актуальным направлением работ в области синтетических алмазов является выращивание поликристаллических алмазных пленок и алмазных порошков на основе сублимации частиц углерода. Данная технология является наиболее близкой к нашим исследованиям, что привлекает пристальное внимание к ним.

При сборе данных по конструкциям лабораторных аппаратов было уделено внимание также на альтернативные методы получения синтетических алмазов. К ним относятся: детонационный синтез из взрывчатых веществ (ультрадисперсные алмазы); химическое осаждение из паровой (газовой) фазы – Chemical Vapour Deposition,

CVD-метод; плазмохимический способ синтеза углеродных наноструктур с использованием сублимации углеродсодержащих веществ в потоках плазмы, генерируемых в электродугowych (ЭДУ) или высокочастотных (ВЧ) индукционных плазмотронах. Это объясняется тем, что в каждом из этих альтернативных методов существуют оптимальные узлы технологического решения вопроса получения синтетических алмазов, которые были заимствованы нами при создании новой конструкции плазмотрона.

Весь комплекс сбора литературных материалов и данных Интернета систематизирован в табл. 2.1 следующим образом. В первой графе таблицы дано наименование методов работ. Во второй графе приведено общее количество просмотренных нами источников по каждой тематике. В третьей графе приведены цифры источников, использованных нами при написании раздела 4.

Как видно из табл. (см. графу 2), существующие лабораторные плазмотроны согласно методико-технологическим характеристикам разделены на 10 видов. К ним относятся: метод высокого давления; метод лазерного испарения графита; метод термического испарения графита; метод дугового контактного разряда; совершенствованный дуговой метод; MPTCVD-метод осаждения алмазной пленки; CVD-метод с нитью накала; микроволновый CVD-метод; детонационный метод синтеза алмазов и метод выращивания ювелирных синтетических алмазов.

Анализ собранного фактического материала показал, что:

- около 30% лабораторных плазмотронов работает на методе дугового контактного разряда;
- более 20% – на методе лазерного испарения графита;
- около 10% – на детонационном методе синтеза алмаза;
- более 8 % – на методе осаждения алмазной пленки (MPTCVD-методе);
- также более 8 % – на методе термического испарения графита;
- около 7 % – на методе высокого давления;
- также около 7 % – на микроволновом CVD-методе;
- около 5 % – на CVD-методе с нитью накала;
- более 4 % – на методе выращивания ювелирных синтетических алмазов
- около 3 % – на совершенствованном дуговом методе.

Таблица 2.1.

Систематизация сбора литературных материалов и данных Интернета по лабораторным плазмотронам, снабженным измеряющими средствами плазменных процессов и источников паров и ионов углерода

Наименование методов работ	Количество просмотренных источников	Литература
Метод высокого давления	12	23-25, 27, 164-167
Метод лазерного испарения графита	35	36, 37, 40, 161
Метод термического испарения графита	14	36, 37, 131, 132
Метод дугового контактного разряда	48	36, 37, 121
Совершенствованный дуговой метод	5	16-19, 35, 120
MPTCVD-метод осаждения алмазной пленки	14	39, 71-75, 124, 150,
CVD-метод с нитью накала	8	131, 134, 141, 163
Микроволновый CVD-метод	12	106, 114, 122, 126
Детонационный метод синтеза алмазов	17	111
Метод выращивания ювелирных синтетических алмазов	7	23-25, 97, 100, 102, 120,
Всего	172	42

Таким образом, собранный литературный материал и данные Интернета по лабораторным плазмотронам согласно методико-технологическим характеристикам разделены на 10 видов и систематизированы в виде таблиц, которые будут рассмотрены в следующем разделе.

Выводы по разделу 2.1. можно систематизировать следующим образом:

1. Плазмотрон – устройство для создания плотной (с давлением порядка атмосферного) низкотемпературной плазмы (с T до 10^4 К) с помощью электрических разрядов в газах и дающее плазменный поток, используемый для исследовательских и научных целей.

2. Для научных исследований и технологических целей применяют плазмтроны, работающие на различных газах (воздух, аргон, азот, водород и др.).

3. На практике обычно применяются плазмтроны, работающие на дуговом разряде, Пеннинга разряде, ВЧ- и СВЧ-разрядах.

4. Мощность плазмтронов различна: от десятков Вт до десятков МВт, давление газа - от долей мм рт. ст. до десятков и сотен атмосфер.

5. Широко используемый дуговой плазмотрон постоянного тока состоит из разрядной камеры, в которой расположены электроды вдоль по оси или коаксиально, и узла подачи плазмообразующего вещества.

6. Среди безэлектродных плазмтронов наибольшее распространение получили индукционные ВЧ- и СВЧ-плазмтроны, в которых рабочий плазмообразующий газ нагревается вихревыми токами (частоты 104 - 107 Гц), состоящие из электромагнитной катушки, индуктора, разрядной камеры, узла ввода плазмообразующего вещества.

7. Возможность непрерывного поддержания разряда и генерации плотной низкотемпературной плазмы излучением лазера непрерывного действия на CO_2 , т.е. возможность создания оптического плазмтрона, была теоретически обоснована Ю.П. Райзером в 1970 г. [168].

8. В настоящее время актуальным направлением работ в области синтетических алмазов является выращивание поликристаллических алмазных пленок и алмазных порошков на основе сублимации частиц углерода.

9. Лабораторные плазмотроны, согласно методико-технологическим характеристикам, разделены нами на следующие 10 видов: метод высокого давления; метод лазерного испарения графита; метод термического испарения графита; метод дугового контактного разряда; совершенствованный дуговой метод; MPTCVD-метод осаждения алмазной пленки; CVD-метод с нитью накала; микроволновый CVD-метод; детонационный метод синтеза алмазов и метод выращивания ювелирных синтетических алмазов.

10. Анализ собранного фактического материала показал, что около 30% лабораторных плазмотронов работает на методе дугового контактного разряда; более 20% – на методе лазерного испарения графита; около 10% – на детонационном методе синтеза алмаза; более 8 % – на методе осаждения алмазной пленки (MPTCVD–методе); также более 8 % – на методе термического испарения графита; около 7 % – на методе высокого давления; также около 7 % – на микроволновом CVD-методе; около 5 % – на CVD-методе с нитью накала; более 4 % – на методе выращивания ювелирных синтетических алмазов и около 3 % – на совершенствованном дуговом методе.

2.2. Анализ технических характеристик и принципа работы низкотемпературных лабораторных плазмотронов

В данном разделе на основе аналитических исследований технических характеристик и принципа работы низкотемпературных лабораторных плазмотронов по синтезу алмазов попытаемся определить оптимальные параметры их конструкции.

Газоразрядная плазма создается в специальных устройствах – плазмотронах. Представим основные разновидности этих устройств. Существует две разновидности плазмотронов: 1 - дуговые плазмотроны постоянного тока, 2 - высокочастотные плазмотроны.

Дуговой плазмотрон постоянного тока состоит из следующих узлов: внутреннего электрода, разрядной камеры и устройства подачи плазмообразующего вещества. Различают два типа дуговых плазмотронов - для формирования плазменной дуги и для создания плазменной струи. В устройствах первой группы (плазмотроны прямого действия) дуговой разряд горит между внутренним электродом (1) и обрабатываемым материалом, служащим анодом (2) (рис. 2.4).

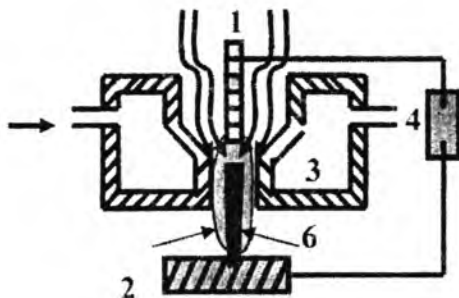


Рис. 2.4. Дуговой плазмотрон прямого действия:

1 - электрод, 2 - обрабатываемая деталь, 3 – водоохлаждаемый корпус, 4 - источник постоянного напряжения, 5 - дуговой разряд, 6 – плазменная струя

В устройствах второй группы (плазмотроны косвенного действия, рис. 2.5) плазма, создаваемая в разряде между электродом (1) и корпусом (3), истекает из разрядной камеры в виде струи. Стабилизация разряда в дуговых плазмотронах в большинстве случаев осуществляется с помощью магнитного поля.

Плазмотроны косвенного действия (плазмоструйные) используются при термической обработке как металлов, так и диэлектриков, а также для нанесения покрытий. Плазмотроны прямого действия (плазмодуговые) служат для сварки, резки, плавки электропроводных материалов. Мощности дуговых плазмотронов 102-10 7Вт. Температура струи на срезе сопла 3000-12000 К.

Комбинированные плазмотроны представляют собой симбиоз плазмодуговых и плазмоструйных плазмотронов. В них дуга зажигается одновременно между электродом (1), корпусом (3) и заготовкой (2).

Высокочастотный плазмотрон (рис. 2.6) включает: электромагнитную катушку, индуктор (1) или электроды, подключенные к источнику ВЧ-энергии, корпус плазмотрона (2), разрядную камеру (4), узел ввода плазмообразующего вещества. Мощность ВЧ-плазмотронов достигает 106 Вт, температура в центре

разрядной камеры достигает 10000 К. Частота электромагнитного поля 10-50 МГц.

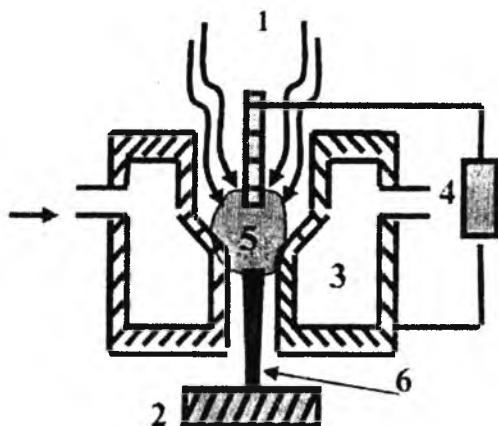


Рис. 2.5. Дуговой плазмотрон косвенного действия:

1 - электрод, 2 - обрабатываемая деталь, 3 - водоохлаждаемый корпус, 4 - источник постоянного напряжения, 5 - дуговой разряд, 6 - плазменная струя

Плазменные технологии

Газоразрядная плазма широко используется в современной технике для реализации следующих электротехнологий:

- синтез веществ,
- получение ультрадисперсных порошков,
- плавка, резка, сварка металлических изделий,
- травление и очистка поверхности,
- нанесение покрытий на изделия,
- плазмохимическое легирование поверхности.

Рассмотрим некоторые из этих технологий более подробно.

Плазменная наплавка. Это процесс нанесения на поверхность заготовки упрочняющих слоев большой толщины. В результате деталь из дешевых материалов приобретает уникальные механические свойства. Для упрочнения металлических деталей используются плазмотроны косвенного действия (рис. 2.6). На рисунке по стрелке подается, наряду с газом, наплавляемый металл

(как правило, порошок твердого сплава), Обычно толщина наплавленного за один проход слоя металла составляет 1-10 мм.

Примером плазменной наплавки является нанесение инструментальной стали на обычную углеродистую сталь. В результате деталь из дешевого металла приобретает высокие свойства, характерные для дорогих изделий. Кроме того, осуществляют эффективное восстановление коленчатых валов двигателем внутреннего сгорания, а также ремонт дорогостоящих штампов.

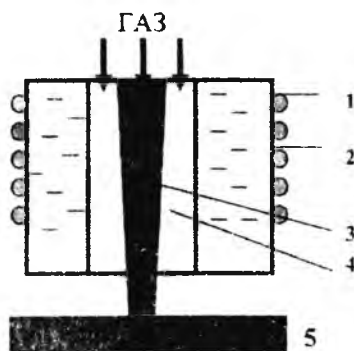


Рис. 2.6. Схема индукционного высокочастотного плазмотрона:

1 - индуктор, 2 - водоохлаждаемый корпус, 3 - плазменная струя, 4 - разрядная камера, 5 - обрабатываемая деталь

Плавление и кристаллизация. Плазменное плавление и кристаллизация материалов, как металлов, так и диэлектриков и полупроводников получило широкое распространение ввиду высокой технологичности процесса. Схема соответствующих устройств приведена на рис. 2.7. Сверху в камеру (2) вмонтирован плазмотрон (1), в плазменную струю (3) которого помещается заготовка, подлежащая расплавлению. Расплавленный материал попадает в кристаллизатор (4), где кристаллизуется, и слиток вынимается из камеры. Для предотвращения окисления плавку ведут в инертной атмосфере. В результате цикла «плавление-кристаллизация» происходит очистка материала от примесей. Данный способ позволяет плавить как металлы, так и оксиды, карбиды, нитриды, при этом температура плавления может достигать 4000°С.

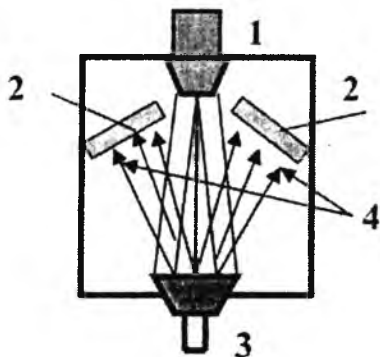


Рис. 2.7. Схема напыления в плазмотроне:

1 - плазмотрон, 2 - подложки, 3 - тигель с напыляемым материалом, 4 - потоки атомов

Плазменное напыление. Плазменное напыление является процессом нанесения покрытий с помощью высокотемпературной плазменной струи, которая обеспечивает испарение материала и перенос его атомов на подложку. Напыляемым материалом могут быть металлы, керамика, различные полупроводниковые и диэлектрические соединения. Напыление применяется для нанесения на изделие тонкого слоя другого материала с целью улучшения прочностных, коррозионных, жаропрочных, декоративных и других эксплуатационных свойств материалов и изделий. На рис. 2.8 представлена схема процесса напыления атомов на подложку с использованием плазмотрона. Распыляемый материал (3) под действием плазменной струи переходит в атомарное состояние, атомы вещества осаждаются на подложке (2), образуя прочную пленку, толщина которой определяется временем экспозиции.

Кроме плазмотронов, для напыления применяются плазменные ускорители. Это устройства для получения потоков плазмы со скоростями (10-1000) км/с, что соответствует кинетической энергии ионов от 10 эВ до 106 эВ. Наибольшее распространение получили плазменные ускорители, в которых для создания и ускорения используется энергия электрического разряда. В отличие от ускорителей заряженных частиц в канале плазменного ускорителя

находятся одновременно положительные ионы и электроны, то есть не нарушается квазинейтральность плазмы. Основной механизм ускорения плазмы состоит в следующем. Плазма рассматривается как сплошная среда. Ускорение обусловлено перепадом электронного и ионного давления и действием силы Ампера (пондеромоторные силы), возникающей при взаимодействии токов, текущих в плазме с магнитным полем. Для плазменного напыления используются как плазматроны, так и плазменные ускорители. Последние имеют несомненное преимущество, поскольку ускоренные ионы проникают в материал подложки на большую глубину, тем самым обеспечивая хорошее сцепление напыленной пленки с подложкой.

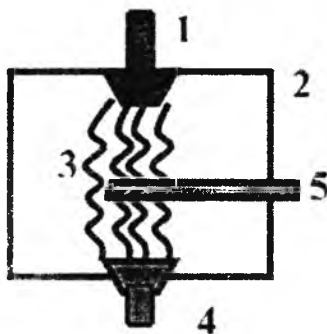


Рис. 2.8. Схема технологического процесса плазменного плавления и кристаллизации металлов:

1 - плазматрон, 2 - корпус установки, 3 - плазменная струя, 4 - кристаллизатор, 5 - заготовка расплавленного материала

Получение порошков средней дисперсности. Частицы порошков средней дисперсности имеют размеры в пределах (10-1000) мкм. Именно такие порошки наиболее интенсивно применяются в порошковой металлургии для изготовления изделий из металла, ферритов, керамики. Рис. 2.9 иллюстрирует процесс плазменного получения порошков средней дисперсности. Заготовка (5), расплавляется в струе плазматрона (1). Капли заготовки достигают вращающегося кристаллизатора, разбрызгиваются и застывают в виде монокристаллических частиц размером (10-1000) мкм. Регулируя

скорость вращения кристаллизатора, можно получать частицы порошка разной дисперсности.

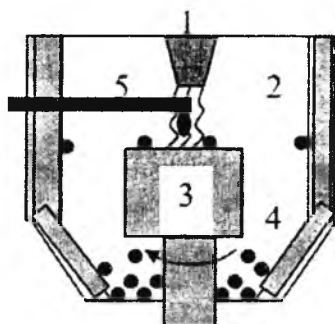


Рис. 2.9. Схема процесса плазменного получения порошков:
*1 - плазмотрон, 2 - камера, 3 - вращающийся кристаллизатор,
4 - частицы порошка, 5 – заготовка*

Получение ультрадисперсных порошков. Ультрадисперсные порошки имеют размеры частиц меньше 1 мкм, то есть относятся к категории наноразмерных порошков. Дисперсность УДП составляет (10-1000) нм. Одним из самых распространенных химических методов получения высокодисперсных порошков нитридов, карбидов, боридов, оксидов является плазмохимический синтез. Основными условиями получения высокодисперсных порошков этим методом являются: протекание реакции вдали от равновесия и высокая скорость образования зародышей новой фазы при малой скорости их роста. В реальных условиях плазмохимического синтеза получение наночастиц целесообразно осуществлять за счет увеличения скорости охлаждения потока плазмы, в котором происходит конденсация из газовой фазы. Благодаря этому уменьшается размер образующихся частиц, а также подавляется рост частиц путем их слияния при столкновениях. При плазмохимическом синтезе используется низкотемпературная (4000-8000) К азотная, аммиачная, углеводородная, аргонная плазма дугового, тлеющего, высоко- или сверхвысокочастотного разрядов. Главный недостаток плазмохимического синтеза - широкое распределение частиц по

размерам и вследствие этого наличие довольно крупных (до 3 мкм) частиц.

На рис. 2.10 представлена схема получения нанопорошков оксида циркония в плазме ВЧ-разряда. Через дозирующее устройство (1) распыляется водный раствор нитрата циркония, под действием высокой температуры (4000 К) протекает реакция $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \rightarrow \text{ZrO}_2 + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$. Твердый продукт реакции в виде ZrO_2 собирается на дне реактора. Нанопорошки используются при приготовлении нанокерамики и других материалов, необходимых для создания материальной базы новой технической отрасли - нанoeлектроники.

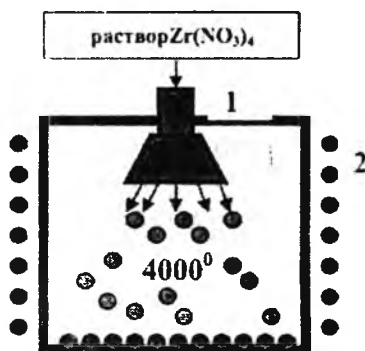


Рис. 2.10. Схема получения нанопорошков оксида циркония в плазме ВЧ-разряда

Основные параметры установки: частота ВЧ-генератора - 13.56 МГц, рабочее давление в газоразрядной камере - (103-105) Па. В качестве рабочего газа могут использоваться воздух, кислород, аргон, пары летучих жидкостей.

Установка "Плазма-600" предназначена для получения и травления диэлектрических пленок, а также для обработки поверхности материалов в плазме высокочастотного газового разряда.

Основные особенности высокочастотного разряда. Под действием ВЧ - поля электроны приобретают энергии порядка (10-100) эВ и оказываются способными эффективно ионизовать атомы и молекулы газа при соударениях. Распределение электронов по энер-

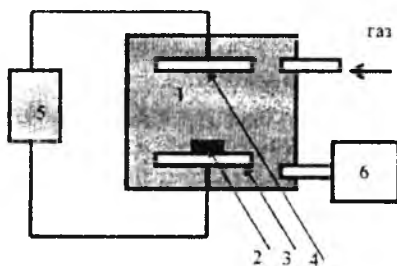


Рис. 2.11. Установка «Плазма - 600»:

1 - вакуумная камера для плазменной обработки материалов, 2 - образец, 3 - нижний электрод, 4 - верхний электрод, 5 - генератор высокочастотного поля, 6 - форвакуумный насос

гиям имеет сложный характер, отличный от распределения Максвелла. При давлениях газа близких к атмосферному между электродами возникает высокочастотная корона, которая при соответствующей мощности генератора переходит в высокочастотную дугу. При низких давлениях газа режим ВЧ-разряда близок к режиму тлеющего разряда. Высокочастотный разряд используется для образования плазмы в ионных источниках, в молекулярных лазерах для создания однородной активной среды и осуществления плазмохимических процессов.

Выводы по разделу 2.2 можно систематизировать следующим образом:

1. Газоразрядная плазма создается в специальных устройствах – плазмотронах, разделяющихся на две разновидности: 1 - дуговые плазмтроны постоянного тока, 2 - высокочастотные плазмтроны.

2. Дуговой плазмтрон постоянного тока состоит из следующих узлов: внутреннего электрода, разрядной камеры и устройства подачи плазмообразующего вещества.

3. Различают два типа дуговых плазмтронов - для формирования плазменной дуги и создания плазменной струи.

4. Комбинированные плазмтроны представляют собой симбиоз плазмодуговых и плазмоструйных плазмтронов, в которых дуга зажигается одновременно между электродом, корпусом и заготовкой.

5. Высокочастотный плазмотрон состоит из электромагнитной катушки, индуктора (или электродов), подключенные к источнику ВЧ-энергии, корпуса плазмотрона, разрядной камеры, узла ввода плазмообразующего вещества.

6. Мощность ВЧ-плазмотронов достигает 106 Вт, температура в центре разрядной камеры достигает 10000 К. Частота электромагнитного поля 10-50 МГц.

7. Газоразрядная плазма широко используется в современной технике для реализации следующих электротехнологий: синтез веществ, получение ультрадисперсных порошков, плавка, резка, сварка металлических изделий, травление и очистка поверхности, нанесение покрытий на изделия, плазмохимическое легирование поверхности и др.

2.3. Систематизация результатов аналитических исследований

Результаты аналитического исследования конструкции, технических характеристик и принципа работы низкотемпературных лабораторных плазмотронов по синтезу алмазов, а также полученные основные выводы по разделам 2.1 и 2.2 можно систематизировать следующим образом:

1. Плазмотрон – устройство для создания плотной (с давлением порядка атмосферного) низкотемпературной плазмы (с T до 10^4 К) с помощью электрических разрядов в газах и дающее плазменный поток, используемый для исследовательских и научных целей.

2. Для научных исследований и технологических целей используют плазмтроны, работающие на различных газах (воздух, аргон, азот, водород и др.).

3. На практике обычно применяются плазмтроны, работающие на дуговом разряде, Пеннинга разряде, ВЧ- и СВЧ-разрядах.

4. Мощность плазмтронов различна: от десятков Вт до десятков МВт, давление газа - от долей мм рт. ст. до десятков и сотен атмосфер.

5. Широко используемый дуговой плазмотрон постоянного тока состоит из разрядной камеры, в которой расположены электроды вдоль по оси или коаксиально, и узла подачи плазмообразующего вещества.

6. Среди безэлектродных плазмотронов наибольшее распространение получили индукционные ВЧ- и СВЧ-плазмотроны, в которых рабочий плазмобразующий газ нагревается вихревыми токами (частоты 104 - 107 Гц), состоящими из электромагнитной катушки, индуктора, разрядной камеры, узла ввода плазмобразующего вещества.

7. Возможность непрерывного поддержания разряда и генерации плотной низкотемпературной плазмы излучением лазера непрерывного действия на CO_2 , т.е. возможность создания оптического плазмотрона, была теоретически обоснована Ю.П. Райзером в 1970 г.

8. Газоразрядная плазма создается в специальных устройствах – плазмотронах, разделяющихся на две разновидности: 1 - дуговые плазмотроны постоянного тока, 2 - высокочастотные плазмотроны.

9. Дуговой плазмотрон постоянного тока состоит из следующих узлов: внутреннего электрода, разрядной камеры и устройства подачи плазмобразующего вещества.

10. Различают два типа дуговых плазмотронов – для формирования плазменной дуги и для создания плазменной струи.

11. Комбинированные плазмотроны представляют собой симбиоз плазмодуговых и плазмоструйных плазмотронов, в которых дуга зажигается одновременно между электродом, корпусом и заготовкой.

12. Высокочастотный плазмотрон состоит из электромагнитной катушки, индуктора (или электродов), подключенных к источнику ВЧ-энергии, корпуса плазмотрона, разрядной камеры, узла ввода плазмобразующего вещества.

13. Мощность ВЧ-плазмотронов достигает 106 Вт, температура в центре разрядной камеры – 10000 К. Частота электромагнитного поля – 10-50 МГц.

14. Газоразрядная плазма широко используется в современной технике для реализации следующих электротехнологий: синтез веществ, получение ультрадисперсных порошков, плавка, резка, сварка металлических изделий, травление и очистка поверхности, нанесение покрытий на изделия, плазмохимическое легирование поверхности и др.

15. В настоящее время актуальным направлением работ в области синтетических алмазов является выращивание

поликристаллических алмазных пленок и алмазных порошков на основе сублимации частиц углерода.

16. Лабораторные плазмотроны, согласно методико-технологическим характеристикам, разделены нами на следующие 10 видов: метод высокого давления; метод лазерного испарения графита; метод термического испарения графита; метод дугового контактного разряда; совершенствованный дуговой метод; MPTCVD-метод осаждения алмазной пленки; CVD-метод с нитью накала; микроволновый CVD-метод; детонационный метод синтеза алмазов и метод выращивания ювелирных синтетических алмазов.

17. Анализ собранного фактического материала показал, что около 30% лабораторных плазмотронов работает на методе дугового контактного разряда; более 20% – на методе лазерного испарения графита; около 10% – на детонационном методе синтеза алмаза; более 8 % – на методе осаждения алмазной пленки (MPTCVD-методе); также более 8 % – на методе термического испарения графита; около 7 % – на методе высокого давления; также около 7 % – на микроволновом CVD-методе; около 5 % – на CVD-методе с нитью накала; более 4 % – на методе выращивания ювелирных синтетических алмазов и около 3 % – на совершенствованном дуговом методе.

Глава 3. ЛАБОРАТОРНЫЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ P – T -РЕЖИМОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГРАФИТА В ПЛАЗМОУГЛЕРОД НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПЛАЗМОТРОНЕ

Данная глава состоит из трех разделов. Первый раздел посвящен сбору литературных материалов и данных Интернета по лабораторным и экспериментальным исследованиям P – T -режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод на низкотемпературном плазмотроне. Во втором разделе приведены результаты проведенных экспериментальных исследований P – T -режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод на низкотемпературном плазмотроне. В третьем разделе систематизированы результаты экспериментальных исследований P – T -режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод на низкотемпературном плазмотроне.

3.1. Анализ данных по лабораторным и экспериментальным исследованиям P – T -режимов превращения графита в плазмоуглерод на низкотемпературном плазмотроне

В данном разделе на основе анализа литературных материалов и данных Интернета по лабораторным и экспериментальным исследованиям P – T -режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод на низкотемпературном плазмотроне попытаемся определить оптимальные диапазоны параметров перехода графита в плазменное состояние углерода. Основная цель комплекса данных исследований заключается в том, чтобы создать новый экспериментальный лабораторный плазмотрон, превращающий твердый стержень графита в плазмоуглерод с минимальной энергетической затратой.

Нами на первом этапе исследований, проведенных в 2012 году [5, раздел 4.1], при решении данного вопроса были рассмотрены передовые технологии получения синтетических алмазов. К ним относятся: метод высокого давления, метод лазерного испарения графита, метод термического испарения графита, метод дугового контактного разряда, совершенствованный дуговой метод, MPTCVD-технология осаждения алмазной пленки, CVD-метод с нитью накала,

микроволновый CVD-метод и детонационный синтез ультрадисперсных алмазов.

При написании данного раздела мы придерживались следующего порядка: вначале дается название метода, затем ссылка на основных авторов, разработавших методические аспекты и технологические процессы данного метода, далее кратко приводятся основные полученные результаты этими методами и, наконец, каждая методика завершается с указанием основных их достоинств или недостатков. При этом, если методике присуще достоинство, то указано как оно будет использовано нами при создании нового аппарата синтеза алмаза.

Метод высокого давления. Согласно теории [164-167], алмаз представляет собой стабильную кристаллическую форму углерода уже при давлениях примерно 20 000 атм., но при давлениях в 425 000 атм. при комнатной температуре и 70 000 атм. при температуре красного каления превращение графита в алмаз не происходило. В то же время алмаз при нормальном атмосферном давлении ведет себя как вполне стабильная фаза.

Синтез алмаза проводится в камерах (например, типа "чечевица") объемом несколько кубических сантиметров. Нагревание осуществляется индукционным методом или прямым пропусканием электрического тока. При сближении пуансонов типичная шихта в реакционной камере сжимается. В результате происходит перекристаллизация гексагональной кристаллической решетки графита в кубическую структуру алмаза. Размер кристаллов алмаза зависит от времени синтеза: при времени реакции 3 мин. образуются кристаллы массой около 10 мг, а 30 мин - 70 мг. Наиболее прочные кристаллы получались размером до 0,5-0,8 мм [165, 166.].

Основными недостатками данного метода являются: во-первых, крупные энергетические затраты, возникающие при подходе по системе графит – раствор (жидкость) – алмаз и, во-вторых, получение кристаллов алмаза размером до 0,5-0,8 мм. По этим причинам мы отказались от этой методики, где переход графита в алмаз производится через компонент раствор-жидкость углерода.

Метод лазерного испарения графита. Методические аспекты и технологические процессы данного метода наиболее подробно освещены в работах [36, 37, 40, 161].

Гелий подавался импульсами на время $\approx 10^{-3}$ с. Лазер включался в середине времени истока гелия $\lambda=532$ нм, $\tau=5$ нс, 30–40 мДж. Испаряющийся материал захватывается потоком гелия, смешивается и охлаждается и затем конденсируется в кластеры. Степень кластеризации могла варьироваться изменением давления газа, моментом включения лазерного импульса, а также длиной и геометрией канала. Пик C_{60} становится более заметным, когда большее время остаётся для высокотемпературных (при комнатной температуре и выше) столкновений между кластерами. При повышенном давлении гелия вблизи C_{60} появляются заметные пики кластеров от C_{30} до C_{60} , а сам пик C_{60} менее заметен. Здесь мало количества испаряемого графита и происходит его слишком быстрое охлаждение потоком холодного газа.

Недостатками данного метода, по нашему мнению, являются: во-первых, потребность дорогостоящей лазерной аппаратуры, во-вторых, метод оптимален при производстве фуллерена. По этим причинам мы решили не использовать метод лазерного испарения графита при разработке новой аппаратуры синтеза алмаза.

Метод термического испарения графита. Технологические процессы данного метода наиболее подробно освещены в работах [36, 37, 131, 132]. Производился омический нагрев графитового стержня в гелии $p=100$ торр. Углеродный конденсат собирался на стеклянный диск. Чёрная пудра затем соскабливалась с диска в воздухе, закладывалась в небольшую ячейку из нержавеющей стали с соплом диаметром 2 мм. Ячейка помещалась в камеру с давлением 10^{-5} торр и нагревалась. При $T=500-600^{\circ}\text{C}$ из сопла истекали частички, которые собирались на тонкую вольфрамовую ленту и образовывали слой в несколько мкм. Масс-спектр этих частичек исследовался с помощью поверхностного испарения KrF лазером 60 мкДж. Это вызывало десорбцию с поверхности ленты. Затем производились ионизация Ar-F-лазером 200 мкДж и масс-спектрометрия. В качестве буферного газа использовался аргон.

Недостатками метода являются: во-первых, дорогостоящий омический нагрев графитового стержня и, во-вторых, направленность метода для получения фуллерена (производительность C_{60} до 1 г в сутки). По этим причинам мы отказались от использования метода термического испарения графита при разработке новой аппаратуры синтеза алмаза.

Метод дугового контактного разряда. Методические и технологические процессы данного метода наиболее подробно освещены в работах [36, 37, 121]. Один электрод - плоский диск, второй - заточенный стержень диаметром 6 мм, слегка прижимаемый к первому электроду с помощью пружины. Собирающая поверхность - медный водоохлаждаемый цилиндр диаметром 8 см, длиной 15 см. Буферный газ - гелий под давлением 100 торр. Через электроды пропусклся переменный ток $f=60$ гц, $I=100\div 200$ А, $U=10\div 20$ В.

Испарение графита при оптимально слабом прижиге электродов – 10 грамм в час, получение фуллеренов – 1 гр в час $C_{60}/C_{70}=10/1$. Через несколько часов сажа соскабливалась и в течение 3-х часов находилась в кипящем толуоле.

Полученная гёмно-бурая жидкость выпаривалась во вращающемся испарителе. Преимущественно C_{60} получался при обоих остро отточенных электродах $I=100\div 180$ А, $U=5\div 8$ В, $P_{He}=180$ торр, но содержание фуллерена ниже ~ 50мг/час. Сама дуга и образующие струи не исследовались. Можно предположить слишком быстрое расширение продуктов эрозии и быстрое охлаждение практически холодным, за счёт близко расположенного охлаждаемого сборника, газом, что ограничивает выход фуллеренов $\leq 10\%$.

Недостатком метода является: во-первых, крупные энергетические затраты при испарении графита и получении темно-бурой жидкости; во-вторых, направленность его для получения фуллерена. По этим причинам мы считаем нецелесообразным использование метода дугового контактного разряда при разработке новой аппаратуры синтеза алмаза.

Совершенствованный дуговой метод. Совершенствование метода, не изменяя его принципиального содержания, заключалось в оптимизации межэлектродного расстояния, давления и рода буферного газа, диаметра охлаждаемого сборника сажи, силы разрядного тока, некоторого изменения диаметра электродов, конструкции их подачи и охлаждения, придания им вращения и т.д. [16-19, 35, 120].

Оба угольных электрода имели диаметр 6 или 10 мм, подводы к ним охлаждались водой. Анод (4) медленно вращался и перемещался вдоль оси для поддержания заданного межэлектродного расстояния. Медный сборник сажи имел диаметр 52 мм (варианты 30 и 96 мм) и

охлаждался водой. Перед напуском рабочего газа производилось обезгаживание электродов пропусканием через них токов $70 \div 100$ А при их закорачивании. При увеличении температуры испарения наблюдался выход более тяжёлых кластеров. Для быстрого анализа использовалось поглощение света в растворе без его взвешивания в видимой (для C_{70}) и ультрафиолетовой (для C_{60}) области. Максимальный выход фуллеренов достигал $7 \cdot 10^{-4} \text{ г/с} \approx 2,5 \text{ г/час}$.

Недостатком метода являются: во-первых, сложность конструкции; во-вторых, потребность крупных энергетических затрат; в-третьих, направленность его для получения фуллерена. Эти веские причины заставили нас отказаться от использования данного метода при разработке новой аппаратуры синтеза алмаза.

MPTCVD-метод осаждения алмазной пленки. Рассматриваемый метод основан на высокотемпературной высокоградиентной химической транспортной реакции с селективной кристаллизацией алмазных пленок [73-75, 150]. Факел питается магнетроном непрерывной мощности $P = 0,7 \text{ кВт}$, частота колебаний $2,45 \text{ ГГц}$. Магнетрон возбуждает волну TE_{10} в прямоугольном волноводе сечением $45 \times 90 \text{ мм}$, из которого волна преобразуется в ТЕМ-волну коаксиального волновода с внутренним и наружным диаметрами 5 и 20 мм , соответственно. Внутренняя трубка на открытом конце коаксиального волновода заканчивается медным наконечником с внутренним отверстием диаметром $1,5 \text{ мм}$, через которое по трубке вверх истекает газоплазменная струя. Связь между элементами волноводно-коаксиального преобразователя осуществляется через внутренний проводник коаксиальной линии, проходящий по оси симметрии в сечении волновода. Внешняя металлическая трубка коаксиального волновода в прямоугольном волноводе удалена и заменена кварцевой трубкой, которая герметично соединена с камерой реактора для изоляции от атмосферы.

Хотя метод не требует крупных энергетических затрат, но существенным недостатком его является ограниченность лишь кристаллизацией алмазных пленок. По этой причине мы считаем нецелесообразным использование MPTCVD-метода осаждения алмазной пленки при своих исследованиях.

CVD-метод с нитью накала. При проведении метода в рабочей камере вблизи кремниевой подложки (для алмазного осадка)

устанавливается вольфрамовая нить, через которую пропускается ток. При этом она нагревается до 2000°C . Температура в камере и температура держателя подложки составляют от 700 до 1000°C . Через камеру пропускается поток газа – метан (1% об.), растворенный в водороде. Скорость потока газа составляет $10\text{--}100\text{ см}^3/\text{мин}$. Создаваемое в камере давление находится в пределах от 1 до 10 кПа .

В зависимости от состояния поверхности подложки образующийся поликристаллический алмазный осадок из кубооктаэдрических или многократно сдвоенных отдельных частиц, либо из замкнутых пленок. При указанных выше условиях линейные скорости роста алмазных частиц составляют примерно $1\text{ мкм}/\text{час}$. Это значение можно считать типичным для CVD-метода с нитью накала.

Многочисленные исследования, проведенные для выяснения, какие параметры и как влияют на скорость и качество роста поликристаллических алмазных пленок [134, 141], позволили установить следующие наиболее важные факторы [163].

Для того чтобы обеспечить быстрое формирование алмазной пленки необходима надлежащая предварительная обработка поверхности подложки, например, сверхзвуковым облучением. Максимальная скорость роста алмазной пленки достигается при температуре около 850°C . Скорость роста пленки увеличивается с повышением температуры нити накала, а также при уменьшении расстояния между подложкой и нитью. Скорость роста пленки возрастает с повышением концентрации метана. Однако при этом в получаемом продукте увеличивается содержание неалмазных углеродистых компонентов. Скорость роста алмазной пленки зависит также от давления газа и достигает максимального значения при 10 кПа .

К существенному недостатку данного метода синтеза поликристаллических алмазов следует отнести, во-первых, неизбежное внедрение в растущий алмаз примесей, исходящих от раскаленной нити, во-вторых, ограниченность процесса, где производятся в основном алмазные пленки. По этим причинам мы отказались от использования CVD-метода с нитью накала при создании новой аппаратуры синтеза алмаза.

Микроволновый CVD-метод. Сущность микроволнового CVD-метода заключается в следующем [114, 126]. В камеру микроволнового реактора вводится газовая смесь, содержащая метан. Газ, находящийся над подложкой, подвергается микроволновому

облучению. Камера реактора является, по сути, электромагнитным резонатором, поэтому геометрия камеры оказывает сильное влияние на расположение и размеры плазменного облака. Очень важно, чтобы плазма была стабильной и можно было контролировать ее состояние. Микроволновое излучение передает энергию электронам, которые в свою очередь посредством столкновений передают эту энергию всему газу [106, 122]. В результате газ нагревается. При достижении необходимой температуры начинается разложение метана с образованием свободного углерода и водорода. В присутствии водорода, при определенных значениях температуры и давления газовой смеси, преимущественным становится формирование в алмазной, а не графитовой структуры углерода.

Плазма в камере возбуждается микроволновым излучением на частотах 915 МГц (32,8 см) и 2,45 ГГц (12,2 см). Выбор именно таких частот обусловлен главным образом тем, что они свободны для использования в большинстве стран.

Хотя Микроволновый CVD-метод быстро развивается и достаточно эффективен при кристаллизации алмаза, но в нашей технологии основным компонентом при синтезе алмаза является твердый графит, а не газовая смесь, содержащая метан. По этой причине мы были вынуждены отказаться от данного метода при разработке конструкции синтеза алмаза.

Детонационный метод синтеза алмазов. Для создания давления используется взрывчатое вещество большой мощности [13, 138], с помощью которого в течение примерно миллионной доли секунды (одной микросекунды) поддерживалась температура около 1200°C и давление порядка 300 000 атм. Были получены кристаллиты размерами $100 \text{ \AA} = 10 \text{ нм}$ или одна сотысячная доля миллиметра.

В 1963 г. Фрэнсису Банди из "Дженерал электрик" удалось осуществить прямое превращение графита в алмаз при статическом давлении, превышающем 130 000 атм. [97, 102]. Такие давления были получены на модифицированной установке "белт" с большей внешней поверхностью поршней и меньшим рабочим объемом. Для создания таких давлений потребовалось увеличение прочности силовых деталей установки. Эксперименты включали искровой нагрев бруска графита до температур выше 2000° С. Нагревание осуществлялось импульсами электрического тока, а температура, необходимая для образования алмаза, сохранялась в течение нескольких миллисекунд (тысячных долей секунды), что

существенно дольше, чем в экспериментах Де-Карли и Дж. К. Джеймисона. Размеры новообразованных частиц были в 2-5 раз больше по сравнению с получающимися при ударном сжатии.

В бывшем Союзе в Институте сверхтвердых материалов АН Украины была отработана подобная технология получения искусственных алмазов. При направленном взрыве происходит мгновенное повышение давления до 200-102 МПа и температуры до 2000°C и в графите образуются мелкие (до 10-30 мкм) синтетические алмазы [24, 25].

Основным недостатком метода является то, что он, во-первых, является кратковременным, во-вторых, способствует кристаллизации лишь мелкодисперсных или мелких (до 10-30 мкм) синтетических алмазов.

Метод выращивания ювелирных синтетических алмазов. Сущность метода заключается в выращивании крупных кристаллов алмаза с использованием переноса углерода в растворе металла.

Главное препятствие попыткам получить крупные кристаллы - маленький объем, в котором можно поддерживать экстремальные условия давления и температуры. К тому же для выращивания больших кристаллов требуется длительное время.

Способы получения ювелирных алмазов не патентовались до 1967 г. [141, 142, 164, 165]. Наконец Роберт Венторф добился успеха в выращивании алмаза на затравке. Затравочный кристалл необходим для предотвращения кристаллизации графита даже тогда, когда условия опыта соответствуют области кристаллизации алмаза. Наиболее трудная проблема при выращивании крупных кристаллов алмаза высокого качества заключается в поддержании необходимых условий в области его стабильности.

В применяемой Р.Г. Венторфом методике затравочный кристалл помещался в холодную часть раствора при температуре около 1420°C, а мелкие кристаллы располагали в нижней части при температуре 1450°C. вал давлений составлял от 55 000 до 60 000 атм.

В целом, аналитические исследования технических характеристик лабораторных плазмотронов, снабженных измеряющими средствами для определения параметров перехода графита в плазменное состояние углерода, позволило нам выяснить следующие есные детали:

1. Пропустив электрическую дугу через узкое отверстие в керамической пластинке, можно повысить плотность тока в дуге. При

этом поверхность канала необходимо непрерывно омыwać водой. Снижение температуры соприкасающихся со стенками слоев столба также приводит к его сужению, в результате дуга нагревается до 30 000° С.

2. Сужение дуги стало возможным на основе плазмотронов, т.е. электродуговых нагревателей газа. Устройство самого простого из них: катод дуги – стержень из тугоплавкого металла, например вольфрама, а анод – нагреваемый материал.

3. Используя дуговые импульсы различной продолжительности, можно построить зависимость параметров плазмы, таких как температура ионов и электронов, а также ионизационное состояние, от времени. Оказалось, что дезинтеграция ионной решетки происходит значительно быстрее, чем считалось.

4. Выяснено, что в некоторых статьях не учтен существенный объем информации о нагревании графитов импульсом тока или лазера.

5. В результате сравнительного анализа установлено, что наиболее достоверной температурой плавления графита при давлениях 0,1-3 кбар является 4800-4900 К.

На основе сбора, анализа и систематизации собранных материалов, результатов фундаментальных исследований и экспериментальных данных можно сделать следующие выводы:

1. В диапазоне температур от 3000 до 4800 К монохроматическая направленная излучательная способность углерода близка к единице и не зависит от типа графита, из которого изготовлены нагреваемые образцы.

2. Значения монохроматической направленной поглощательной способности лежат в диапазоне от 0,5 до 0,8 и зависят от исходного материала нагреваемого образца. В процессе нагрева образцов имеет место монотонный рост монохроматической направленной поглощательной способности с увеличением температуры. Кроме того, если растущую зависимость монохроматической направленной поглощательной способности от температуры рассматривать как признак структурной перестройки графита приходится предположить, что такая перестройка имеет место и при температурах, значительно ниже тех (около 2600 К), которые определяют границу твердофазного перехода графит–алмаз на фазовой диаграмме углерода.

Таким образом, мы рассмотрели современные методы и перспективные технологий получения синтетических алмазов, где были указаны основные достоинства и недостатки каждой методики. Теперь, на основе анализа методических и технологических характеристик рассмотренных материалов попытаемся определить: во-первых, оптимальные диапазоны P - T -режима перехода графита в плазменное состояние углерода, во-вторых, создать новый низкотемпературный плазмотрон синтеза алмаза и, наконец, в третьих, проводить экспериментальные исследования P - T -режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод на низкотемпературной установке.

3.2. Проведение экспериментальных исследований P - T -режимов превращения графита в плазмоуглерод на низкотемпературном плазмотроне

Анализ литературных источников показал, что наиболее близкими аналогами наших работ являются исследования, проводимые доктором технических наук, профессором, заведующим Отделом физических проблем БНЦ СО РАН, заместителем председателя Президиума БНЦ СО РАН по научной работе Семеновым Александром Петровичем [60-64]. По мнению А.П. Семенова, общими свойствами всех газоразрядных источников ионов углерода являются зажигание и горение разряда в парах углерода. Среди различных способов образования паров предпочтительно распыление мишени (графита) в вакууме потоком плазменных ионов [60]. Ионы испускаются плазмой разряда и ускоряются полем проводящей мишени, имеющей отрицательный потенциал относительно плазмы. В этом случае практически нет температурных ограничений на получение паров углерода [60].

Приемлемые параметры плазмы для ионного распыления мишеней [61, 62] достигнуты при разработке источников с пучками ионов малого сечения, например, ионных источников на основе отражательного разряда с холодным полым катодом (коробчатая форма катодной полости) [63, 64]. Такие эмиттеры сочетают значительные токи ионных пучков и простоту конструкции. Коробчатая форма катодной полости обеспечивает необходимое неоднородное распределение концентрации плазмы, способствующее генерированию пучков ионов с высокой плотностью эмиссионного тока [64]. Ионный пучок обычно извлекается через отверстие в

отражательном катоде [65, 66]. Однако недостаточно сведений о том, насколько и в каких случаях необходим и существен выход ионов из отверстия в полости. Предполагается, что эмиссия ионов через отверстие в полем катоде может быть полезной для образования избыточного давления паров углерода ионным распылением мишени, обуславливая, в частности, применение отражательного разряда с холодным полым катодом в источнике ионов углерода и газов. Известно [67], что распределение ионного тока по катоду в отражательном разряде с полым катодом неоднородно. Это позволяет сосредоточить значительную долю тока эмитируемых плазмой ионов на мишени с высоким отрицательным потенциалом и существенно повысить плотность тока распыляющих мишень ионов и скорость распыления [68].

Для экспериментальной проверки литературных материалов и данных Интернета необходимо было нам не только разработать схему новой конструкции низкотемпературного плазмотрона для синтеза алмазов (рис. 3.1), но и создать принципиально новый лабораторный плазмотрон, снабженный узлами для лабораторных исследований $P-T$ -режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод (рис. 3.2).

Основными задачами экспериментальных исследований являлись:

- исследование эффективности сублимации графита на низкотемпературном («Т» 10^4 К) плазмотроне на основе индукционных импульсных искровых разрядов;
- определение взаимосвязи температуры в плазмотроне от мощности индукционных импульсных взрывов;
- выяснение характера изменения давления в плазмотроне от мощности индукционных импульсных взрывов.

Результаты экспериментальных исследований.

Экспериментальные исследования, учитывая решаемые нами задачи, были разделены на следующие три этапа.

На первом этапе экспериментальных исследований мы планировали определить зависимость температуры в плазмотроне от мощности индукционных импульсных взрывов.

При решении данного вопроса, в лабораторном плазмотроне (рис. 3.2.) узел номер 16 представлял собой термометр, основная цель

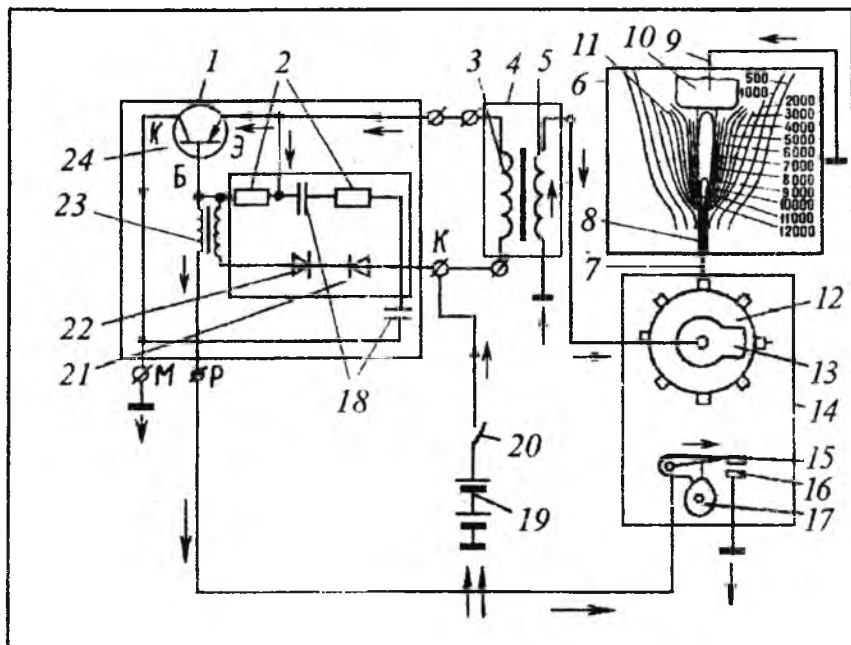


Рис. 3.1. Схема транзисторной индикационной системы лабораторного плазмогенератора (по Азимову Б.Г., 2013):

1 – транзисторный коммутатор (1), 2 – резисторы (2-3), 3 – первичная обмотка индукционной катушки (4), 4 – герметизированная индукционная катушка (5), 5 – вторичная обмотка индукционной катушки (6), 6 – корпус плазмогенератора, 7 – провод высокого напряжения к катоду, 8 – катод, 9 – провод напряжения к аноду, 10 – анод, 11 – конфигурация и значение электрической дуги, 12 – крышка генератора импульсов (8), 13 – бегунок распределения высокого напряжения (9), 14 – корпус генератора импульсов (10), 15 – подвижный контакт прерывателя (11), 16 – неподвижный контакт прерывателя (12), 17 – кулачок (13), 18 – конденсаторы (15-21), 19 – аккумуляторная батарея (17), 20 – выключатель (18), 21 – стабилитрон (19), 22 – диод (20), 23 – импульсный трансформатор (22), 24 – германиевый транзистор (23), 25 – электроды транзистора (К, Б, Э).

которого было измерение температурных режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод.

При исследованиях мощность индукционных импульсных взрывов определялась в зависимости от напряжения индукционной катушки, измеряемой до 6 000 В и силы тока.

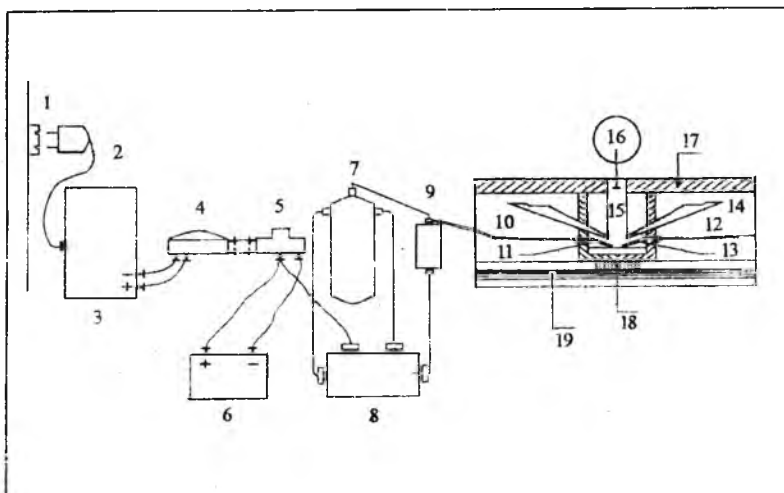


Рис. 3.2. Принципиальная схема транзисторного экспериментального плазмотрона, снабженного узлами для лабораторных исследований P - T -режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод (по Азимову Б.Г., 2013):

1 – электросеть (220 В), 2 – провод включения с вилкой от сети, 3 – понижающий трансформатор (с 220 до 12 В), 4 – выпрямительное устройство, 5 – пусковая кнопка включения устройства, 6 – аккумуляторная батарея, 7 – герметизированная индукционная катушка, 8 – транзисторный коммутатор, 9 – генератор импульсов 10 – провод высокого напряжения к аноду, 11 – анод, 12 – провод к катоду, 13 – катод, 14 – бункер для сырья (шихты), 15 – направляющая труба, 16 – узел для лабораторных исследований P - T -режимов (в зависимости от задачи термометр или манометр), 17 – крышка плазмогенератора, 18 – водоотвод, 19 – подсоединение плазмогенератора к установке.

Статистическое измерение температуры в плазмотроне в зависимости от мощности индукционных импульсных взрывов проводилось не менее пяти раз. Полученные усредненные единицы температур приведены в табл.1 (строка 2).

Таблица 3.1.

**Зависимость температуры в плазмотроне
от мощности индукционных импульсных взрывов**

W, кВт	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
T, °C	50-100	225	300	415	530	675	815	955	1095	1235

С целью визуального анализа результатов экспериментального исследования температурного режима превращения твердого графита в плазмоуглерод на низкотемпературном плазмотроне нами был составлен график, на котором по одной оси координат откладывалась параметры температуры, а по другой мощность индукционных импульсных взрывов (рис. 3.3). На основе анализа данных табл. 3.1 построенного графика можно сделать следующие выводы:



**Рис. 3.3. График зависимости температуры в плазмотроне
от мощности индукционных импульсных взрывов**

1. Кривая, характеризующая температурный режим превращения твердого графита в плазмоуглерод, плавно растет в зависимости от увеличения мощности индукционных импульсных взрывов;

2. Средняя кинетическая энергия сублимационных частиц углерода, зависит, прежде всего, от абсолютной температуры, создаваемой на плазмотронах.

На втором этапе экспериментальных исследований нами планировалось определение зависимости изменения давления в плазмотроне от мощности индукционных импульсных взрывов.

При решении данного вопроса в экспериментальном плазмотроне (рис.3.2) узел номер 16 был заменен манометром, основная цель которого было измерение режима давления превращения твердого графита в плазмоуглерод.

При исследованиях мощность индукционных импульсных взрывов также определялась в зависимости от напряжения индукционной катушки, которой соответствовали диапазон до 6000 В и сила тока.

С целью статического определения измерения давления в плазмотроне в зависимости от мощности индукционных импульсных взрывов эксперименты проводились не менее пяти раз. Полученные усредненные единицы давления приведены в табл.3.2 (строка 2).

Таблица 3.2.

**Параметры изменения давления в плазмотроне
от мощности индукционных импульсных взрывов**

W, кВт	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
P, Па	0,85	3,11	4,14	5,73	7,31	9,32	11,25	13,20	15,11	17,04

Для визуального анализа результатов экспериментального исследования, целью которого являлось определение режима давления при превращении твердого графита в плазмоуглерод на низкотемпературном плазмотроне, нами также был составлен график, на котором по одной оси координат откладывались параметры давления, а по другой – мощность индукционных импульсных взрывов (рис. 3.4).

Как видно из рис. 3.4, при изменении мощности индукционных импульсных взрывов от 0,1 до 0,2 кВт давление резко увеличивается от 0,85 до 3.11 Па. Далее кривая, характеризующая режим давления превращения твердого графита в плазмоуглерод, также плавно растет, как и температурный режим, в зависимости от увеличения мощности индукционных импульсных взрывов.

На третьем этапе экспериментальных исследований нами планировалось определение зависимости изменения давления в плазмотроне от мощности индукционных импульсных взрывов.

При решении данного вопроса в лабораторном плазмотроне узел номер 16 был заменен манометром, основная цель которого было измерение режима давления превращения твердого графита в плазмоуглерод.



Рис. 3.4. График изменения параметров давления в плазмотроне от мощности индукционных импульсных взрывов

При исследованиях мощность индукционных импульсных взрывов также определялась в зависимости от напряжения индукционной катушки, которой соответствовали диапазон до 6000 В и сила тока.

С целью статического определения измерения давления в плазмотроне в зависимости от мощности индукционных импульсных взрывов эксперименты проводились не менее пяти раз. Полученные усредненные единицы давления приведены в табл.3.2 (строка 2).

Таблица 3.3

Закономерности изменения параметров температуры и давления в зависимости от мощности индукционных импульсных взрывов

W, кВт	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
T, °C	50-100	225	300	415	530	675	815	955	1095	1235
P, Па	0,85	3,11	4,14	5,73	7,31	9,32	11,25	13,20	15,11	17,04

Таким образом, разработанная схема транзисторной индикационной системы лабораторного плазмогенератора (рис. 3.1), а также упрощенный его вариант (рис. 3.2), снабженный узлами для измерения давления и температуры плазмотрона, позволили нам экспериментально проверить результаты собранных литературных материалов и данных Интернета по лабораторным исследованиям P – T -режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод, а также систематизировать их.

3.3 Систематизация результатов экспериментальных исследований

По теме «Лабораторные и экспериментальные исследования P – T -режимов превращения графита в плазмоуглерод на низкотемпературном плазмотроне», проведенных нами во II квартале 2013 года планировалось выполнение следующих видов работ:

1. Сбор литературных материалов и данных Интернета по лабораторным и экспериментальным исследованиям P – T -режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод на низкотемпературном плазмотроне;

2. Проведение экспериментальных исследований P – T -режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод на низкотемпературном плазмотроне;

3. Систематизация результатов экспериментальных исследований P – T -режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод на низкотемпературном плазмотроне.

По пункту 1 выполнены следующие виды работ:

1.1. Были собраны основные литературные материалы и данные Интернета по лабораторным и экспериментальным исследованиям P – T -режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод на низкотемпературном плазмотроне;

1.2. На основе анализа собранного материала установлено, что на существующих плазмотронах при сублимации графита используются источники энергии более 350 В [60].

Согласно пункта 2 выполнены следующие виды работ:

2.1. Разработана новая конструкция плазмотрона для синтеза алмазов при низкотемпературных плазменных условиях, где источником энергии является обычная аккумуляторная батарея 12 В (рис. 3.1).

2.2. Разработана принципиальная схема лабораторного плазмотрона, снабженного узлами для лабораторных исследований P – T -режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод (рис. 3.2).

2.3. Разработана система экоэлектроэнергетического аккумулятора сбора энергии для плазмотрона синтеза алмазов [8].

2.4. Усовершенствована система экоэлектроэнергетического аккумулятора сбора энергии для плазмотрона синтеза алмазов [9].

2.5. Были проведены опытные экспериментальные исследования P – T -режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод на низкотемпературном плазмотроне, основными результатами которых являются:

- в исследованиях впервые был использован новый способ формирования индукционного дугового разряда в плазмотроне бесконтактным транзистором;

- исследована эффективность сублимации графита на низкотемпературном ($T = 10^4$ К) плазмотроне на основе индукционных импульсных искровых разрядов;

- определена взаимосвязь температуры в плазмотроне от мощности индукционных импульсных взрывов;

- выяснен характер изменения давления в плазмотроне от мощности индукционных импульсных взрывов.

Согласно пункта 3 выполнены следующие виды работ:

3.1. Основные результаты, полученные при экспериментальных исследованиях P – T -режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод, были систематизированы в виде следующих таблиц:

- график зависимости температуры в плазмотроне от мощности индукционных импульсных взрывов;
- график изменения параметров давления в плазмотроне от мощности индукционных импульсных взрывов;
- Закономерность изменения параметров температур и давлений в зависимости от мощности индукционных импульсных взрывов.

3.2. С целью визуального анализа результатов экспериментальных исследований P – T -режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод на низкотемпературном плазмотроне был составлен буклет фазовых диаграмм, на которых по одной оси координат откладывались параметры температуры, а по другой – давление. Системный и сравнительный анализ построенных диаграмм позволил установить следующие закономерности:

- средняя кинетическая энергия сублимационных частиц углерода, зависит, прежде всего, от абсолютной температуры, создаваемой на плазмотронах;
- давление на плазмотроне прямо пропорционально концентрации сублимационных частиц углеводорода и абсолютной температуры.

Глава 4. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОНСТРУКЦИИ, ТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ПРИНЦИПА РАБОТЫ СРЕДНЕ- И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ ПЛАЗМОТРОНОВ ПО СИНТЕЗУ АЛМАЗОВ

Данная глава состоит из трёх разделов. В первом разделе приведен краткий обзор собранных литературных материалов и данных Интернета, характеризующих конструкцию и технические характеристики средне- и высокотемпературных лабораторных плазмотронов по измерению P – T -режимов перехода графита в плазменное состояние углерода. Во втором разделе рассматриваются результаты аналитических исследований литературных материалов и данных Интернета, характеризующих средне- и высокотемпературные лабораторные плазмотроны по измерению P – T -режимов перехода графита в плазменное состояние углерода. В третьем разделе систематизированы результаты аналитических исследований.

4.1. Анализ конструкции и технических характеристик средне- и высокотемпературных лабораторных плазмотронов

Целенаправленный сбор литературных материалов и данных Интернета по конструкции и техническим характеристикам аппаратов, контролирующим измерение P – T - режимов перехода графита в плазменное состояние углерода и предварительный анализ их показали, что процесс синтеза искусственных кристаллов алмаза из графита происходит в присутствии металлов растворителей при высоких давлениях и температурах. Для создания таких условий применяются обычно аппараты высокого давления различных конструкции [59]. Наиболее широко известны три типа аппаратов высокого давления: 1) наковальни с углублениями; 2) цилиндрические аппараты, известные как аппараты «белт»; 3) многопуансонные конструкции.

Имеющиеся данные об аппаратах высокого давления различных конструкции, способствующие переходу графита в плазменное состояние углерода, подробно изложены в обзорах [5, 629, 630,].

Поэтому ниже мы кратко опишем основные полученные результаты, уделяя основное внимание сведениям, касающимся возможного измерения P – T –режимов при графитоалмазных превращениях.

Существует достаточно примеров искусственного получения алмазов в метастабильной области. Широко известен процесс нарастания алмазов на затравках в вакууме [31, 32, 49, 54]; опубликованы данные о получении алмазов при атмосферном давлении [112, 145]. Особенно распространено получение алмазных пленок вне термодинамической области стабильного существования алмаза с помощью методов ионной или атомной высокоэнергетических (до 1000 эВ) бомбардировок, которые позволяют углероду кристаллизоваться в структуре алмаза [29, 52, 87, 155]. Предполагается, что при этом создаются локальные давления, достигающие сотен килобар (десятков ГПа), а локально выделяемая тепловая энергия создает температуры в несколько тысяч градусов [76].

Особый интерес представляет получение алмазных пленок путем осаждения ионов углерода из низкоэнергетических пучков, что не имело до последнего времени экспериментальных аналогов, или теоретического обоснования. Пленки со свойствами алмаза были получены в условиях сверхвысокого вакуума из ионных пучков с энергиями 30-100 эВ [76, 83]. Образование алмазной фазы происходило в начальной стадии процесса при толщине пленок несколько десятков нанометров, размер зерен кристаллитов составлял до 10 нм. По мнению Э.Ф. Чайковского и Г.Х. Розенберга [82, 83], образование алмазной фазы в таком случае происходит в результате локального нагрева. С учетом известных экспериментальных данных эти исследователи теоретически оценили возможность получения алмаза при низких давлениях, введя в фазовую диаграмму углерода, помимо температуры и давления, третий параметр – размер и форму кристаллитов. При размере эффективного радиуса основания кристаллита (r) новообразующегося алмаза более 100 нм фазовая диаграмма углерода имеет обычный вид с полем устойчивости алмаза в области $P > 5\text{--}6$ ГПа при $T > 2000$ К. Однако при $r \leq 10$ нм поверхность фазового равновесия приобретает существенно иной характер, а при $r \sim 1$ нм алмаз оказывается стабильным при отсутствии внешнего давления в области $T \leq 2000$ К. При таких условиях может идти новообразование алмазной фазы, если выполняется основное кинетическое условие – достаточно высокая

температура кристаллизации. Она может быть достигнута в результате локального прогрева под воздействием даже низкоэнергетических пучков, либо иных факторов.

В природе также известны случаи алмазообразования в метастабильной области. О первом из них сообщил Дж.А. Брегер в 1964 г. [104]. Исследуя ураноносные углистые мезозойские и кайнозойские породы плато Колорадо, он обнаружил в них алмазоподобные кластеры, образование которых объяснил влиянием радиоактивного излучения. В бывшем Союзе В.Т. Дубинчук с соавторами [654] в ряде образцов ураноносных пород (керогены, кериты, бурые угли и т.п.) весьма широкого возрастного вала (от докембрия до олигоцена) обнаружили на контакте с активными центрами новообразования алмазы размером до 1 мкм (100 нм). В одном из образцов керита вместе с алмазом было диагностировано новообразование муассанита. Для этих находок также было сделано заключение об образовании алмазных частиц в результате радиационного воздействия на органическое вещество в условиях нормальных температур и давлений, характерных для рыхлых осадочных толщ.

Не исключено, что в данных случаях наблюдались начальные стадии образования карбонадо, которые обладают такой же размерностью кристаллитов. Согласно расчетам [115], энергии осажденного иона $E \geq 10$ эВ достаточно для локального нагрева области из 100 атомов до $T \sim 4000$ К и образования алмазоподобной пленки. В таком случае энергии радиационного воздействия было достаточно для образования субмикронных кластеров алмаза, дальнейшее нарастание на которых алмазной фазы приводило к формированию кристаллитов. Благодаря длительности процесса могла происходить консолидация кристаллитов с образованием поликристаллических агрегатов – карбонадо, которые наследовали исходный изотопный состав углерода, значительно отличающийся от изотопного состава углерода кристаллов алмаза в кимберлитах. Повышенные температуры могли способствовать этому процессу и ускорять его.

В 1963 г. Фрэнсису Банди из "Дженерал электрик" удалось осуществить прямое превращение графита в алмаз при статическом давлении, превышающем 130 000 атм. [97, 102]. Такие давления были получены на модифицированной установке "белт" с большей внешней поверхностью поршней и меньшим рабочим объемом. Для

создания таких давлений потребовалось увеличение прочности силовых деталей установки. Эксперименты включали искровой нагрев бруска графита до температур выше 2000°C . Нагревание осуществлялось импульсами электрического тока, а температура, необходимая для образования алмаза, сохранялась в течение нескольких миллисекунд (тысячных долей секунды), что существенно дольше, чем в экспериментах П.С. Де-Карли и Дж.С. Джеймисона. Размеры новообразованных частиц были в 2-5 раз больше по сравнению с получающимися при ударном сжатии.

В бывшем Союзе в Институте сверхтвердых материалов АН Украины была отработана подобная технология получения искусственных алмазов. При направленном взрыве происходит мгновенное повышение давления до 200-102 МПа и температуры до 2000°C и в графите образуются мелкие (до 10-30 мкм) синтетические алмазы [24, 25].

Основным недостатком метода является то, что он, во-первых, является кратковременным, во-вторых, способствует кристаллизацию лишь мелкодисперсных или мелких (до 10-30 мкм) синтетических алмазов.

Таким образом, в настоящее время для синтеза алмазов используются наковальни с углублениями разлитой формы (сферической, конусоподобной и др.), рабочий ресурс которых составляет от нескольких десятков до тысяч рабочих циклов.

В реакционной ячейке аппарата высокого давления, подвергнутой всестороннему сжатию до высокого давления и нагреву, происходят фазовые превращения, кристаллизация веществ и синтез новых соединений. Одним из основных параметров, определяющих качество и количество полученных кристаллов алмаза, является температурный режим в реакционной ячейке высокого давления. Температура в реакционной ячейке может быть определена непосредственным измерением при помощи термпар или по точкам плавления металлов, помещенных в ячейку [32].

Метод измерения температуры ячейки по точкам плавления металлов является достаточно трудоемким, так как требует проведения многочисленных экспериментов. Точность данного метода невысокая из-за того, что измерение температуры и проведение процесса синтеза осуществляются последовательно, а значит, нет гарантии, что условия останутся неизменными.

Метод измерения температуры реакционной ячейки при помощи термопар также вызывает затруднения из-за сложности ввода термопар в ячейку. Точность такого метода недостаточна, так как температура внутри ячейки распределяется неравномерно, а следовательно, для увеличения точности измерения одной термопары недостаточно. Температура в реакционной ячейке может быть определена косвенным путем, исходя из потребляемой мощности в соответствии с методами, описанными ниже.

Процесс синтеза порошков алмаза весьма чувствителен к начальным параметрам материала шихты, а также к изменению сопротивления спека от температуры, давления и времени синтеза [112]. Нагрев реакционной смеси, состоящей из порошков графита и металла-растворителя, осуществляется путем пропускания электрического тока через эту смесь.

Обычно синтез алмаза ведут при стабилизации либо напряжения, либо мощности. В начальный период сопротивление электрическому току состоит из сопротивления реакционной смеси и сопротивления токоподводящих частей R_7 .

Основные выводы, изложенные в обзорах 5, 26, 27, а также по разделу 4.1. данной монографии можно сформулировать следующим образом:

1. По данным [60] при ускоряющем напряжении до 10 кВ и токе разряда 0,2-0,5 А плотность потока распыляющих ионов из катодной плазмы достигает 100 мА/см². Осаждение части распыленных паров мишени на внутренней стенке полого катода свидетельствует о важной роли процесса вторичного распыления в повышении эффективности ионизации паров углерода.

2. В стационарном режиме горения разряда при устойчивой высоковольтной дуге до 20 кВ и эксплуатационном ресурсе катодной вставки - 250-300 ч доля ионов углерода в извлекаемом пучке составляет 0,05-0,10 [69].

3. Свойства выращенных слоев углерода: теплопроводность - $(1,18-1,19) \cdot 10^3$ Вт/(м·К), удельное электрическое сопротивление - 10^{12} Ом·м, коэффициент трения по стали - 0,08, термостойкость в инертной среде - 1673 К, шероховатость R_z - 6,425 нм, микро-твердость - $\sim 10^{10}$ кг/м², работа выхода - 0,332 эВ.

4.2. Анализ принципа работы средне- и высокотемпературных лабораторных плазмотронов

Основной целью данной монографии является разработка новой теории P – T -режимов превращения нанопорошков графита в плазмоуглерод на основе аналитических исследований лабораторных и экспериментальных работ. Учитывая это, при написании данного раздела, мы исходили из следующих основных положений.

Во-первых, наиболее важной особенностью новой, нами предлагаемой теории P – T -режимов перехода графит – сублимационные ионы углерода – десублимация ионов углерода на поверхности зародыша – рост кристаллов природного алмаза является индукционный электровзрыв. По этой причине нами проведено аналитическое исследование не только теории физических аспектов формирования синтетического алмаза в процессе электровзрыва, но и экспериментальных результатов.

Во-вторых, все исследователи, сторонники технологии синтеза алмаза по классической теории P – T -режимов перехода графит–алмаз, опираются на фазовые диаграммы углерода, поэтому к этой проблеме мы уделили особое внимание.

В-третьих, в технологии синтеза алмаза по классической теории P – T -режимов перехода графит – раствор – алмаз решающим фактором считается определение границы тройной точки – твердое тело-жидкость -пар, по этой причине к аналитическим исследованиям нами были включены и результаты экспериментальных исследований в окрестности тройной точки.

Ниже мы рассмотрим доступные теоретическую и экспериментальную информации, имеющие отношение к проблеме разработки новой теории P – T -режимов превращения графита в плазмоуглерод.

Аналитические исследования теории физических аспектов формирования синтетического алмаза в процессе электровзрыва

Прогнозирование результата воздействия импульсов тока на вещество является важной научно-технической проблемой, решение которой может быть направлено на исследование условий и разработку новых методов синтеза алмазов.

Физические методы получения наноматериалов (электродуговой, лазерный, детонационный, электронные пучки,

каталитический пиролиз и др.) как известно, основаны на испарении и конденсации веществ. Применение указанных методов для синтеза углеродных наноматериалов (УНМ) – наноалмаза, фуллеренов, нанотрубок, графита и др. – позволяет получать только один, реже два конкретных класса аллотропных модификаций нанокohlenstoff [37, 38].

Использование электронных пучков, электродуги и лазерного испарения не обеспечивает равномерного воздействия потока энергии на весь объем материала. Основные недостатки электродугового и лазерного методов получения алмазов и фуллеренов связаны с трудоемкостью, многостадийностью и малым выходом фуллеренов, поэтому совершенствование методов синтеза фуллеренов остается актуальным направлением [81].

Получение наноалмазов детонационным методом [33] является наукоемкой технологией утилизации боеприпасов и позволяет вернуть значительную часть средств, затраченных на их создание. Однако взрывные технологии имеют ряд существенных недостатков, главные из которых – обеспечение соответствующей дорогостоящей инфраструктуры и необходимость создания специальных условий для использования взрывчатых веществ. По этим причинам разработка „невзрывных“ технологий синтеза наноалмазных материалов имеет важное прикладное и фундаментальное значение [86].

Электровзрыв, как процесс быстрого превращения энергии электрического поля во внутреннюю энергию вещества проводников, по своим удельным характеристикам является одним из мощнейших источников импульсного воздействия на материалы. Нагрев графитового проводника мощным импульсом тока приводит к ряду фазовых превращений углерода (сублимация или плавление и испарение). Существенная нестационарность процесса связана с быстрым изменением электрических характеристик и фазовыми превращениями графита, однако существуют однородные режимы электровзрыва, при которых до начала испарения величины температуры, тока, плотности и электрической проводимости в каждый момент времени одинаковы по радиусу проводника [46].

Электровзрывной метод позволяет получать весь спектр УНМ [46, 147]. Проведенные экспериментальные исследования электровзрыва графитовых проводников и фазового состава продуктов электровзрыва показали, что существует корреляция между величинами удельных введенной в проводник энергии w и

энергии сублимации графита w_s ($w_s = 59.7 \text{ MJ/kg}$) [46, 143]. При низкоэнергетических режимах электровзрыва ($w < w_s$) УНМ содержат фуллереноподобные кластеры ($10 < w < 20 \text{ MJ/kg}$) и нанотрубки ($8 < w < 10 \text{ MJ/kg}$), а при высокоэнергетических ($w > 60 \text{ MJ/kg}$) – алмазную фазу [46, 147]. Однако использование только энергетических характеристик электровзрыва графитовых проводников недостаточно для получения новых углеродных наноструктур в процессе электровзрыва, поскольку для этого также требуются создание в веществе экстремальных условий (давление, температура) и соблюдение определенных условий синтеза и закалки для каждой из углеродных фаз [46].

Получение алмаза при высокоэнергетических режимах электровзрыва связано с двумя стадиями. Первая стадия – быстрое сжатие графита за счет пинч-эффекта, плавление центральной части проводника и образование жидкого углерода ($P > 1010 \text{ Pa}$, $T > 500 \text{ K}$, $(dP/dT)_2 > 2 \cdot 10^6 \text{ Pa/K}$) [46]. Введенная в проводник энергия должна быть больше энергии плавления. На второй стадии при быстром остывании (закалке) происходит кристаллизация жидкого углерода в алмаз.

Приведенные ограничения (сверху и снизу) для скорости изменения давления dP/dT позволяют найти зависимость фазового состава получаемых УНМ от скорости нарастания и плотности тока в проводнике.

При однородном нагреве твердого цилиндрического проводника мощным импульсом тока скорости изменения максимального давления P (на оси проводника) и температуры T можно определить из следующих выражений [46]:

$$\frac{\partial P}{\partial t} \approx \frac{l}{2} a^2 \mu j \frac{\partial j}{\partial t} = \frac{\mu}{2\pi} j \frac{dI}{dt}, \quad (1)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} \approx \frac{j^2}{\sigma \rho c}, \quad (2)$$

где t – время; a – радиус проводника; μ – магнитная проницаемость; I – ток; $j = I/\pi a^2$ – плотность тока; σ – удельная электрическая проводимость; ρ – плотность; c – удельная теплоемкость.

Из выражений (1) и (2) получим

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\mu \sigma \rho c}{2\pi j} \frac{dI}{dt}, \quad (3)$$

Исходя из приведенных условий синтеза новых углеродных фаз (P , T) и выражения (3) получим необходимые для синтеза алмаза (4) соотношения между плотностью и скоростью нарастания тока:

$$j < k_1 \sigma \rho c \mu \frac{dI}{dt}, \quad (4)$$

где

$$k_1 = 2\pi \left(\frac{dI}{dt} \right)^{-1}_{1,2}. \quad (5)$$

Так как синтез алмазной фазы из графита обусловлен высоким давлением, то, как видно из (4), определяющую роль играет скорость нарастания тока в проводнике, тогда как с ростом плотности тока (в тонких проводниках) увеличивается интенсивность конкурирующего процесса – нагрева проводника, приводящего при низком давлении к сублимации графита.

Подставив в (4) и (5) значения для графита, получим следующие условия синтеза алмаза:

$$j < k_3 \left(\frac{dI}{dt} \right), \quad \text{где } k_3 \approx 0.1 \text{ s/m}^2; \quad (6)$$

Из выражения (6) можно получить также приближенное соотношение между радиусом проводника a и электрическими параметрами (емкостью конденсаторной батареи C и индуктивностью L). Используя выражение для временной зависимости тока

$$I \approx U_0 \sqrt{C/L} \sin(t/\sqrt{LC}), \quad (7)$$

которое выполняется до начала фазового перехода, можно найти как j , так и

$$dI/dt = (U_0/L) \cos(t/\sqrt{LC}),$$

а также их отношение

$$\frac{j}{dI/dt} = \frac{\sqrt{LC}}{\pi a^2} \operatorname{tg} \frac{t}{\sqrt{LC}}, \quad (8)$$

имеющие такую же размерность, как коэффициент k_3 .

Так как режимы электровзрыва для реализации структурно-фазовых превращений углерода выбраны такими, что плавление или сублимация начинаются при $t/\sqrt{LC} \approx \pi/4$, то значение $\operatorname{tg}(t/\sqrt{LC}) \approx 1$. Тогда имеет место условия синтеза алмаза:

$$\sqrt{LC} < k_3 \pi a^2, \quad (9)$$

аналогичный неравенству (6) позволяющий выбрать проводник необходимого диаметра, не прибегая к осциллографированию процесса электровзрыва.

Анализ результатов экспериментальных исследований формирования синтетического алмаза в процессе электровзрыва

В работах [46, 86] на основе интервалов значений скорости нарастания и плотности тока, удовлетворяющие неравенства (6), а также известных величин удельных запасаемых энергий были рассчитаны оптимальные размеры графитовых проводников, режимы электровзрыва, в процессе которых могут быть получены наноалмазы. Реализация этих режимов позволила получить и исследовать УНМ [47]. Диагностику электровзрыва осуществляли путем осциллографирования токов I и напряжений U . Получены характерные осциллограммы для режимов электровзрыва, при которых происходят сублимация графитового проводника и пробой газа после паузы тока (рис. 4.1, *a*) или плавление центральной части проводника и пробой поверхностного испарившегося слоя (рис. 4.1, *b*). Величины скорости нарастания dI/dt и плотности тока j оценивали в момент фазовых переходов (плавление или сублимация), когда ток достигает максимального значения (первый максимум тока).

Результат исследования масс-спектрального состава порошков, полученных электровзрывным методом в этаноле при скорости нарастания и плотности тока, найденных из осциллограмм тока (рис. 4.1, *a*) – $dI/dt = 10^9$ А/с, $j = 5 \cdot 10^{11}$ А/м², удовлетворяющих неравенству (7) (микросекундный режим), показал наличие в них фуллеренов C_{60} .

На рис. 4.2 приведен фрагмент дифрактограммы полученных УНМ, свидетельствующий о том, что они представляют собой фуллереносодержащую сажу. Позиции дифракционных максимумов

близки позициям, свойственным для смеси полимеризованных фуллеритов C_{60} и C_{70} , подвергнутых воздействию высоких температур и давлений [7].

Показано, что в процессе электровзрывной обработки графита при $dl/dt \sim 10^9$ A/s, $j = 5 \cdot 10^6$ A/m² (миллисекундный режим) в ароматических углеводородах можно синтезировать фуллерены. На рис. 4.3 приведен характерный масс-спектр продуктов электровзрыва графита в толуоле при температуре эмиттера 463 К

Экспериментально показано, что синтез алмазоподобной фазы происходит в процессе электровзрыва графита (рис. 4.1, *b*) при плотности тока $j \approx 109$ A/m² и скорости нарастания тока $dl/dt \approx 1010$ A/s, удовлетворяющих условию (6).

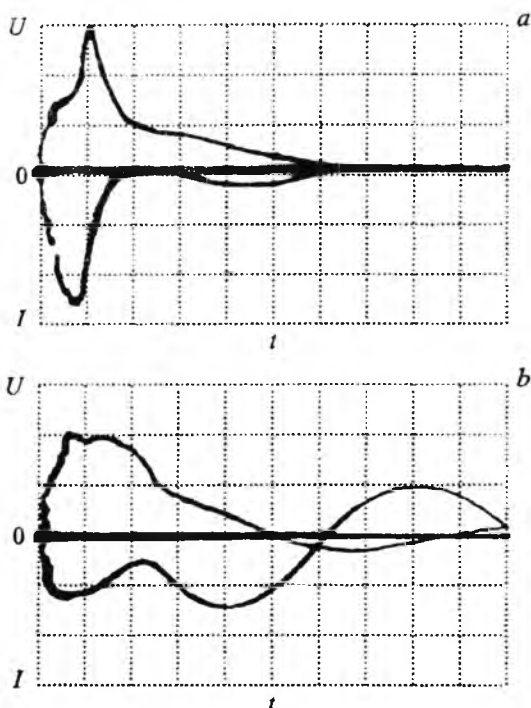


Рис. 4.1. Осциллограммы тока и напряжения для разных режимов электровзрыва графитовых проводников:

a – $U_0 = 30.5$ kV, $a = 0.15$ mm; $m_t = 10$ μ s/point, $m_u = 10$ kV/point, $m_i = 10.8$ kA/point; *b* – $U_0 = 45$ kV, $a = 1$ mm; $m_t = 0.2$ μ s/point, $m_u = 10$ kV/point, $m_i = 8.7$ kA/point.

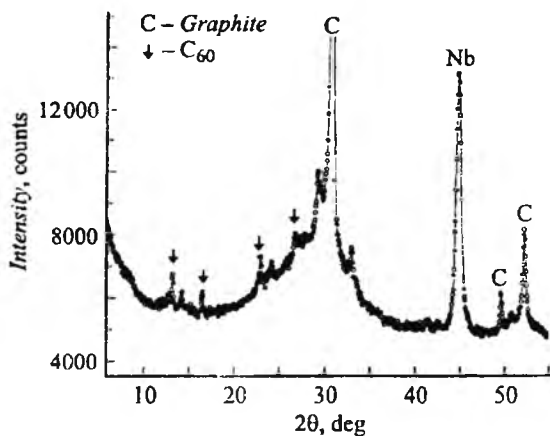


Рис. 4.2. Фрагмент дифрактограммы продуктов взрыва графита в этаноле:

CuKα-излучение, Nb — подложка, $w = 20$ MJ/kg.

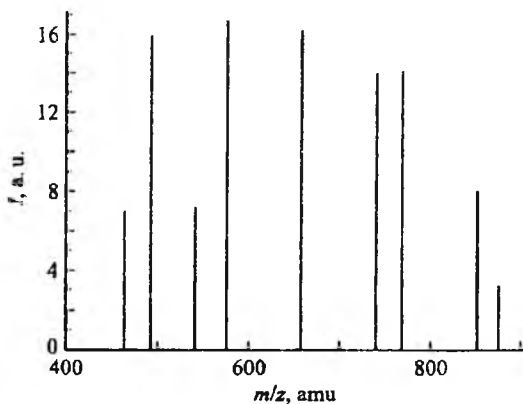


Рис. 4.3. Масс-спектр продуктов электровзрыва графита в толуоле при температуре эмиттера 463 К.

На рис. 4.4 представлена дифрактограмма продуктов электровзрыва графитовых проводников в гексане при высокоэнергетических режимах. Из рис. 4.4 хорошо видно, что наряду с дифракционными пиками, свойственными высокодисперсному графиту (пространственная группа $P6_3/mmc$), присутствуют дифракционные максимумы, принадлежащие кубическому алмазу (пространственная группа $Fd\bar{3}m$).

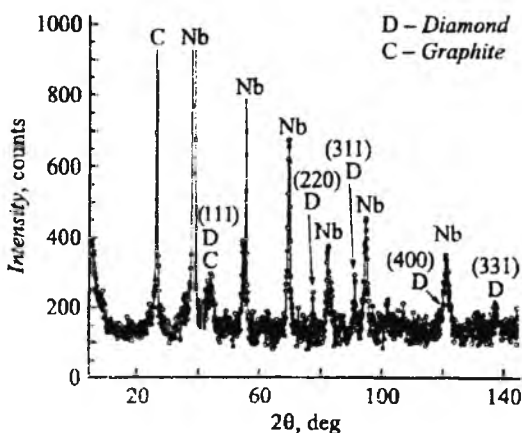


Рис. 4.4. Фрагмент дифрактограммы продуктов электровзрыва
Cu K α – излучение, Nb – подложка, $w = 100 \text{ MJ/kg}$

Данные структурных исследований хорошо согласуются с результатами анализа ИК спектров УНМ (для сравнения получен также спектр синтетических ультрадисперсных алмазов; рис. 4.5). Полоса при 3413 cm^{-1} соответствует валентным колебаниям групп воды $\nu(\text{OH})$, физически адсорбированной на поверхности. Области 2967 и 2925 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям $(-\text{CH})$ -групп, в которых углерод находится в состоянии sp^3 -гибридизации, свойственной алмазу. Об этом же свидетельствуют полосы 1046 , 1091 и 1251 cm^{-1} $\nu(\text{C}-\text{C})$, которые определяются наличием sp^3 -гибридизированных связей. Полосы 1416 и 1384 cm^{-1} возникают за счет деформационных колебаний связей $\delta(\text{C}-\text{H})$. Таким образом, реализация режимов электровзрыва, для которых имеет место

выполнение полученного соотношения (6) между скоростью роста и плотностью тока, обеспечивает синтез алмазной фазы, что подтверждено экспериментальными данными.

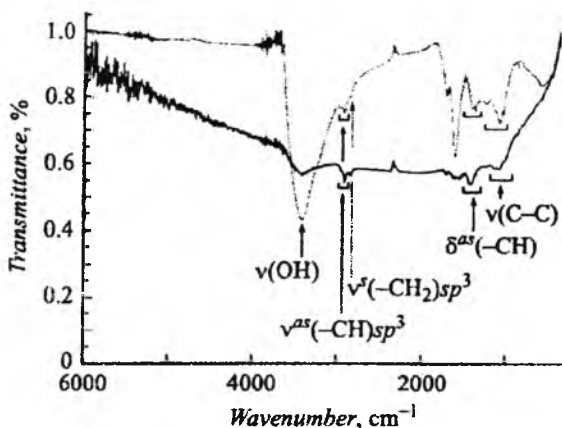


Рис. 4.5. Инфракрасные спектры синтетических ультрадисперсных алмазов (тонкая кривая) и углеродных материалов, полученных электровзрывным методом (жирная кривая)

Для исследования условий закалки алмазной фазы углерода в качестве закалочных сред применяли три разные диэлектрические жидкости (керосин, гексан и этанол). На основании анализа дифрактограмм углеродных материалов, полученных при одинаковых режимах электровзрыва, энергиях и размерах графитовых проводников, установлено, что из перечисленных жидкостей только гексан, имеющий наибольшую теплоемкость, обеспечивает необходимые для закалки алмазной фазы условия. Кроме того, установлено, что необходима прерывистая закалка продуктов электровзрыва – сначала в жидкости, затем в воздухе, что достигается при использовании тонкостенной одноразовой оболочки, заполненной гексаном.

На рис. 4.6, а представлена электронограмма продуктов электровзрыва графитовых проводников в тонкостенной емкости, заполненной гексаном, при высокоэнергетическом режиме. Хорошо

видно, что наряду с дифракционными пиками, свойственными высокодисперсному графиту (пространственная группа $P6_3mc$), присутствуют дифракционные максимумы, принадлежащие кубическому алмазу (пространственная группа $Fd3m$). Причем приведенная микродифракционная картина характерна для монокристаллического зерна кубической алмазной фазы.



Рис. 4.6. Электронно-микроскопические изображения и данные по микродифракции продуктов электровзрыва графитового проводника:

а — в оболочке, б — в разрядной камере

Несоблюдение условий, необходимых для закалки, приводит к обратному фазовому превращению алмаз→графит. В этом случае основная составляющая образца (ее содержание по объему не менее 90%) — это дисперсные частицы графита пластинчатой формы

(диапазон размеров частиц от 5 до 15 nm), находящиеся главным образом в форме рыхлых хлопьевидных образований (рис. 4.6, b).

В случае электровзрыва графитовых проводников с введенной удельной энергией $20 < w < 60$ MJ/kg фазовый состав продуктов синтеза представляет смесь графита и гексагональной модификации алмаза (лонсдейлита, пространственная группа $P6_3mc$) или их смеси с кубической модификацией алмаза.

Аналитическое исследование фазовых диаграмм углерода при высоких давлениях

Данные о фазовой диаграмме углерода подробно изложены в обзорах [99, 109]. Поэтому ниже мы кратко рассмотрим основные полученные результаты.

На рис. 4.7 приведена фазовая диаграмма углерода, предложенная Ф.П. Банди [99] на основании различного рода аналогий и имеющихся экспериментальных данных. Наиболее резким отличием фазовой диаграммы углерода является существование фазы графита (γ) – квазидвумерной кристаллической модификации углерода. Линия равновесия между α и γ -фазами выяснена очень хорошо как экспериментально [101, 128], так и из термодинамических расчетов [49, 94, 146]. Вблизи этой линии находится область промышленного каталитического синтеза алмаза из графита (заштрихована на рис. 4.7). Кривая плавления графита исследовалась экспериментально различными методами Ф.П. Банди [97], а также Фатеевой и Верещагиным [80]. Эта кривая имеет максимум при давлении ~ 70 кбар и заканчивается в тройной точке фазового равновесия α -, γ - и I -фаз [80, 94, 97, 101, 128]. Плавление алмазной фазы углерода при давлениях несколько выше тройной точки как будто наблюдалось Ф.П. Банди [97], однако эти данные имеют качественный характер и из них нельзя получить даже знак начального коэффициента наклона кривой плавления алмаза. Особый интерес представляют полученные Ф.П. Банди [97] данные о прямых переходах из графита в алмаз (треугольники на рис. 4.7) и алмаза в графит (квадраты на рис. 4.7).

Соответствующие этим результатам линии претировались как границы абсолютной неустойчивости γ - и α - фаз соответственно. Согласно [97], механизм этих быстрых $\gamma \rightarrow \alpha$ и $\alpha \rightarrow \gamma$ -превращений включает псевдоплавление метастабильной фазы, а затем кристалли-

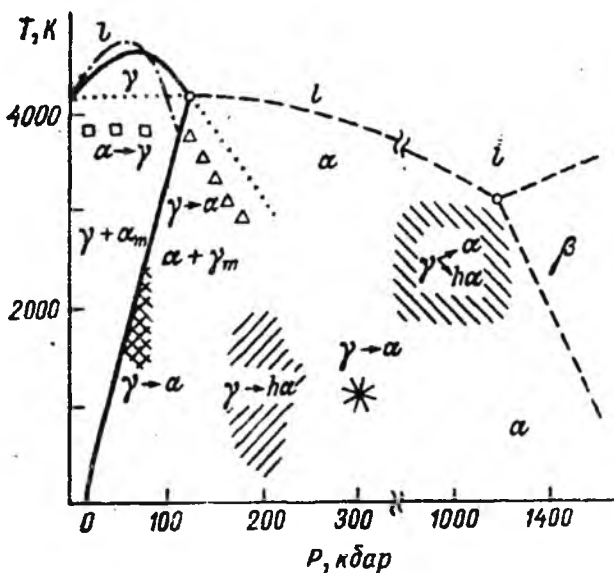


Рис. 4.7. Фазовая диаграмма атомарного углерода по [97, 99]:

обозначения: α , γ , β , l - области стабильности алмазной, графитовой, металлической и жидкой фаз, α_m и γ_m - метастабильные алмазная и графитовая фазы; 1 - предполагаемые кривые плавления фаз γ_m и α_m (пояснения в тексте); 2 - кривая плавления графита по данным [80] 3 - предполагаемые границы между фазами α , β , l ; 4 - границы между фазами α , γ , l [97]; 5 - область промышленного каталитического синтеза алмаза; 6 - область образования гексагонального алмаза из графита в статических экспериментах [89, 96]; 7 - образование алмазной фазы в динамических экспериментах [111]; 8 - область образования алмазных фаз в динамических экспериментах [140].

зацию в стабильную для данной точки P - T диаграммы фазу. Поэтому данные о псевдоплавлении фазы (графитизации алмаза) дают некоторое представление о ходе кривой плавления алмазной фазы при давлениях выше тройной точки. Из них можно предположительно сделать вывод о практически нулевом начальном коэффициенте наклона кривой плавления алмаза.

При давлениях ~200 кбар и температурах от комнатной до 2000 °С (рис. 4.7) метастабильная в этой области P - T диаграммы фаза графита, по данным [37, 120], переходит в новую форму углерода. Нагревание до 1000°C и выше позволяет сохранить ее после снятия давления. Рентгеноструктурные исследования показали [96], что новая фаза углерода является гексагональным алмазом (лонсдейлит). Эта фаза, вероятнее всего, метастабильная модификация и не имеет места на равновесной P - T диаграмме.

Алмазные фазы углерода могут быть получены также в результате динамических экспериментов и, кроме того, были найдены в метеоритах [120].

Из анализа обширной литературы, посвященной динамическим экспериментам с графитом [56, 77, 78, 88, 111, 117, 140, 149, 151], следует, что их результаты чрезвычайно сильно зависят от условий проведения эксперимента, таких, как начальные плотность и температура образца, его структура и ориентация, материал, из которого сделан ударник, параметры температурной закалки при разгрузке и др. Поэтому многие полученные результаты не могут интерпретироваться однозначно, что и порождает различные спекулятивные варианты фазовой диаграммы углерода при сверхвысоких давлениях и температурах. Первоначально фазовая диаграмма углерода в области давлений, превышающих 100 кбар, строилась с учетом результатов динамических экспериментов Б.Дж. Алдера и Р.Х. Кристиана [88], которые сообщили об открытии при давлениях выше 500 кбар новой, на 15% более плотной, чем алмаз, фазы углерода, предположительно металлической жидкости. Поскольку при нарушении тетраэдрической координации атомов у ближайших структурных аналогов алмаза наблюдается очень близкий по величине скачок объема. В работе [97] предложена фазовая диаграмма алмаза, аналогичная известным фазовым диаграммам Si, Ge, InSb и других соединений A₃B₅ со структурой цинковой обманки. В соответствии с этим Ф.П. Банди [97] интерпретировал данные динамических экспериментов с графитом разной начальной плотности [88] как наблюдение за плавлением α -фазы углерода и предположил существование при давлениях выше 600 кбар твердой металлической «фазы III». Автору настоящего обзора не совсем ясно, как была получена оценка давления I (α) $\rightarrow$ III- превращения. Однако аналогичная величина критического давления перехода (~650 кбар) получается в предположении, что приведенное давление перехода

P_c/K , где K — модуль объемной упругости, постоянно для всех кристаллов, испытывающих $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение при высоких давлениях. Тройная точка фазового равновесия фаз α , I и «фазы III» в этой тервой, предложенной Банди фазовой диаграмме углерода, оказывалась расположенной при 650 кбар, 1200 К. Джейраман и др. предложили расположить тройную точку при $P \approx 600$ кбар и $T \approx 2700$ К, поскольку коэффициент наклона кривой плавления фазы α в варианте Ф.П. Банди представляется слишком большим (-6 К/кбар) и не коррелирует с аналогичными коэффициентами других веществ. При этом обсуждаемый выше скачок объема в эксперименте Б.Дж. Алдера и Р.Х. Кристиана [88] интерпретировался как $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение.

Ескоре был проведен целый ряд повторных динамических экспериментов с графитом [56, 78, 93, 117], которые показали ошибочность результатов многократно цитируемой работы Б.Дж. Алдера и Р.Х. Кристиана, относящихся к возникновению металлического состояния углерода. В связи с этим предполагаемое превращение алмаза в более плотную металлическую фазу отодвинулось в сторону больших давлений.

Дж.С. Джемисон [123] получил эмпирическое соотношение $P_c \Delta V = \Delta E/2$, связывающее параметры переходов полупроводниковых соединений A^4 и A^3B^5 в металлическое состояние с шириной их запрещенной зоны. В этой работе, по-видимому, впервые отмечалось, что углерод выпадает из общего ряда, и было дано этому качественное объяснение (отсутствие р-электронов в ионном остове). М.Дж. Мюсгрейв [139] вывел аналогичные оценочные соотношения, исходя из того, что главным движущим механизмом $\alpha \rightarrow \beta$ -превращений является дестабилизация электронной конфигурации в алмазной структуре.

Ван Вехтен [153], используя информацию об электронной структуре тетраэдрически координированных полупроводников типа A^4 и A^3B^5 , рассчитал их фазовые диаграммы в прекрасной согласии с экспериментом, предполагая, что твердые металлические фазы этих соединений имеют структуру белого олова.

Результаты расчета фазовой диаграммы углерода, являющегося по существу более сложным вариантом применения гипотезы подобия с использованием таких данных о рассматриваемых соединениях, как ионность, температура плавления при нулевом давлении, электронная зонная структура и т. д. Фазовое превращение

$\alpha \rightarrow \beta$ предсказывается при давлении $\sim 1,7$ Мбар, а тройная точка равновесия α -, β -, l - фаз в окрестности 1,2 Мбар, 3000 К. Положение этой точки было взято Ф.П. Банди [99] для построения второго варианта фазовой диаграммы углерода (рис. 4.7).

Таким образом, тетраэдрическая конфигурация атомов углерода оказывается чрезвычайно устойчивой. Стабильность алмазной структуры углерода при сверхвысоких давлениях подтверждает также весь опыт работы с алмазными наковальнями в мегабарном диапазоне давлений [30, 93, 103, 118, 119, 133, 162].

Анализ результатов экспериментальных исследований в окрестности тройной точки графит – жидкий углерод – пар

Проведенный анализ показал, что в последние годы наметилось значительное расхождение экспериментальных данных, относящихся к температуре плавления графита [58, 116]. В работах [136, 152] "предсказываются параметры тройной точки, заметно отличные от принятых в настоящее время: давление $P_T \sim 1$ бар, температура $T_m \approx 4000$ К" [116, с. 931]. Главное отличие результата, приведенного в [152], от других многочисленных измерений последних лет – низкое значение регистрируемой температуры плавления графита (3700 и 4000 К), фактически совпадающее с данными [142].

В табл. 4.1 систематизированы результаты ряда экспериментальных работ [20, 23, 41-44, 90-94, 108, 125, 130, 144] для температуры плавления графита в зависимости от времени нагрева с указанием метода нагрева.

Анализ данных [20, 23, 41-44, 90-94, 108, 125, 130, 144], систематизированных в табл. 4.1. показывает, что имеются две группы измерений: с быстрым нагреванием, которые дают температуру плавления графита 4530-5080 К, и с медленным нагреванием (в течение нескольких минут и более), которые дают 3700 или 4000 К. Различие в результатах этих двух групп связано с разными возможностями температурных измерений на образцах графита, которые начинают сублимировать еще в твердой фазе при низком давлении внешней среды [58].

В 1981 г. был опубликован подробный обзор [85] экспериментальных работ (за 1914-1981 гг.) по нагреву графитовых образцов. В этом обзоре приводятся свидетельства о трудностях различных авто-

Таблица 4.1.

Систематизация результатов экспериментальных работ по температуре плавления графита в зависимости от времени нагрева с указанием метода нагрева (составлена по данным 20, 23, 41, 42, 44, 84, 90, 91, 108, 125, 130, 138, 144)

Время нагрева	Скорость нагрева, $K c^{-1}$	Температура плавления, T, K (метод)	Давление P , бар	Литература
Несколько секунд	1×10^3	4650(1963 г.) (ток) 4040(1968 г.) (ток)	100 (в газе, с использованием твердотельного световода); 100 (при заправке образца в прозрачную соль NaCl)	[23]
10 с	5×10^2	5000 ± 200 (лазер)	100	[41, 42]
8 нс $\times$ 1000 (усреднено за 1000 импульсов)	$\geq 4,8 \times 10^4$	$(4765 \pm 5000) \pm 200$ (лазер)	Сумма измеренных парциальных давлений дает -100 бар при 4979 К	[125]
20-30 мс	$1,6 \times 10^5$	4800 ± 150 (лазер)	110-2500	[138]
15 мс	3×10^5	4530 ± 150 (ток)	140-200	[108]
2 мс	$2,3 \times 10^6$	> 4700 (ток)	1000	[84]
1,7 мс	3×10^6	5080 ± 70 (ток)	1000 - 2000	[90]
0,7 мс	$6,8 \times 10^6$	4750 ± 150 (лазер)	150	[20, 91]
~ 20 мкс	$2,4 \times 10^5$	4900 ± 200 (ток)	3000	[144]
1 мкс	$4,8 \times 10^9$	4800 ± 200 (ток)	> 1000	[44, 130]

ров "... в измерении температур, близких к плавлению, из-за появления пара углерода, существенно занижавшего температуру" [85, с. 637].

Авторы работы [70] считают, что "количество пара резко возрастает при приближении к температуре сублимации графита, т.е. при $T > 3000$ К. Ослабление в слое конденсированного пара приводит к трудно учитываемому занижению яркостной температуры, которое возрастает с ростом температуры" [70, с. 796].

В [42] указывается, что "надежно следы расплава удавалось обнаружить при давлениях выше 150 бар" [42, с. 704]. В работах [20, 91] после опыта наблюдались затвердевшие кристаллы размером до 200 мкм и только для давлений, больших 100 бар. Для меньших давлений такие кристаллы переплавленного графита не наблюдались.

В [14] приводятся аргументы в пользу тройной точки при низком давлении, в частности, обнаружение затвердевших капель переплавленного графита в опытах с электрической дугой при атмосферном давлении. Такие капли наблюдались также при электрических разрядах в вакууме [49]. Исследование отмеченного факта в [53, 97] показало, что высокое давление (вплоть до 400 бар) формируется в прикатодной зоне еще в твердом графите. "Условия для плавления графита создаются не только в эмиссионной зоне, но и на расстоянии в десятки микрон от этой зоны" [53, с. 106]. Оценка температуры графитового катода [53, 97] в данной зоне дает 5500 К. Очевидно, что затвердевшие капли графита могут появиться и при низком давлении окружающей среды. Подобные капли были обнаружены при низком давлении также в опытах [159] при нагреве лазерным излучением сбоку вращающегося стержня графита. Термоупругие напряжения в стержне могли создать (по аналогии с [43, 53]) в отдельных точках давление более 100 бар.

Анализируя результаты работ [22, 26, 44, 45, 48, 90, 94, 102, 129, 130, 131], приведенных в табл. 4.2, можно заключить, что удельная введенная энергия ($10,4\text{--}10,5$ кДж г⁻¹), соответствующая началу плавления графита, надежно установленная в экспериментальных исследованиях величина. Принимая среднюю теплоемкость твердого графита при высоких температурах $C_p \sim 3,0 - 3,2$ Дж г К⁻¹ (табл. 3.2) и зная, что энтальпии $6,3$ кДж соответствует температура 3500 К или $7,1$ кДж г⁻¹ соответствует 3800 К (стационарные данные института НИИГрафит) [22], можно рассчитать температуру плавления графита.

Таблица 4.2

СИСТЕМАТИЗАЦИЯ ДАННЫХ ОБ ЭНТАЛЬПИИ И ТЕПЛОЕМКОСТИ
ТВЕРДОЙ ФАЗЫ ГРАФИТА В ТОЧКЕ ПЛАВЛЕНИЯ

Автор, год, ссылка. Метод, вид графита, плотность	Энтальпия в начале плавления $H_{\text{мел}}$, кДж г ⁻¹	Давление, кбар	Температура плавления, К. Теплоемкость
1	2	3	4
Bundy, 1963 [98]. Импульс тока (несколько миллисекунд); спектроскопический; 1,6 г см ⁻³	10,45 12,2 ($H_{\text{мел}}$ определено по падению электро- сопротивления в начале плавления)	9-31 и 67-97 50 - 60	Не определены
Бучнев и др., 1984 [22]. Стационарное исследование графита марки УТВ-1Т и стеклоуглерода	7,1 ($T = 3800 \text{ K}$)	0,1	4890 (оценка) Температура измерялась эталоном оптическим пирометром ЭОП-66 до 3818 К в аргоне при атмосферном давлении. $C_p(3800 \text{ K}) = 2,5 \text{ Дж г}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (измерение); $C_p(4500 \text{ K}) = 3,3 \text{ Дж г}^{-1} \text{ K}^{-1}$ (экстраполяция)
Лебедев и др., 1986 [48]. Импульс тока (десять мкс); УТВ-1Т (2,26 г см ⁻³) и пиролитический (~ 2 г см ⁻³).	10 (оценка) Опыты в воде, канифоли и в кварцевых капиллярных трубках. Выполнен анализ однородного нагрева графита различной плотности. Для введенной энергии 18 кДж г ⁻¹ расширение образца составило 68 %	~ 1	

1	2	3	4
Шейдлин и др., 1988 [84]. Импульс тока (1,2 мс); пиролитический, плотность ~ 2 г см ⁻³ [84]; предположительно УПВ-IT 2,14-2,17 г см ⁻³ [26]	9,1 (T = 4500 K). Пирометр фокусировался на плоскость "с" анизотропного образца квадратного сечения.	1	При 4700 К графит еще не плавится (5 опытов). Получена зависимость энтальпии (погрешность 2,5 %) от температуры. $C_p = 3,1 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ (для 4500 K)
Baitin et al., 1990 [90]. Импульс тока (2 мс); графит УПВ-ITMO, плотность 2,26 г см ⁻³	10,4 Начало температурного плато плавления фиксировалось (на плоскости "а")	1-2	5080 ± 70 K (измерено при излучательной способности жидкого графита 0,6)
Коробенко и др., 1998 [45]; Коробенко et al., 1999 [131]. Импульс тока (1,5 мкс); графит УПВ-IT	а) 12 (неточное значение) пирометром на плоскости "а". б) 10,5. Фиксация плато плавления пирометром на плоскости "с".	~ 1 Десятки килобар	5000 ± 500 $C_p(\text{тверд.}) = 3,2 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$; $C_p(\text{жидк.}) = 4 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ (измерено)
Kerley et al., 2001 [129]. Создано уравнение состояния графита при температуре от 0 до 10 ⁶ K	9 (Оценка, полученная при моделировании различных экспериментов)	Давление в тройной точке 170 бар (оценка)	Температура в тройной точке 4660 K (оценка)
Коробенко. 2001 [44]. Импульс тока (1,5 мкс); графит УПВ-IT	а) 10,5 Фиксация плато плавления пирометром на плоскости "а" (введена поправка на охлаждение поверхностного слоя при плотном контакте со стеклом) б) Плавающая модель графитового черного тела с калибровкой по плавлению модели черного тела вольфрама при 3690 K (запрессовано в смоле)	~ 1	$C_p(\text{жидк.}) = 4,2 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ (измерено) $T_{\text{пл}} = 4800 \pm 200 \text{ K}$ (измерено)

Получим $T_{пл}=4900-4600$ К, но не $3700-4000$ К, как утверждается в работах [14, 15].

В работах [44, 45, 130, 131] получен результат по температуре плавления с применением твердотельных световодов (4800 ± 200 К), энтальпии в начале плавления ($10,5$ кДж $г^{-1}$), теплоте плавления (10 кДж $г^{-1}$), теплоемкости ($4,2$ Дж $г^{-1}$ К $^{-1}$) жидкого углерода. Измерено также удельное электросопротивление жидкого углерода: 730 мкОм см (± 7 %) для плотности $1,8$ г см $^{-3}$ (давление – десятки килобар). По оценкам разных авторов тепловое расширение графита при плавлении составляет 70% [130] (давление $P < 1$ кбар), 45 % [131], 50 % [129].

Весьма квалифицированно выполненная работа [92] по импульсному лазерному нагреву графитов показала отсутствие плато плавления в стадии нагрева образца графита низкой плотности- $1,55$ г см $^{-3}$ (имеется только точка перегиба на растущем сигнале пирометра). Чтобы получить температурное плато при нагреве необходимо использовать лазер с очень равномерным тепловыделением по пятну нагрева. В [92] эта равномерность выдерживалась в пределах 5% , а в [20, 91] она еще выше. В этих работах температурное плато было получено при нагреве высоко ориентированного графита (плотность $2,25$ г см $^{-3}$), причем после опыта наблюдался пологий кратер с плоским дном, что свидетельствует об однородном тепловыделении по площади пятна нагрева.

На рис. 4.8. построенный по данным [113], на равновесной фазовой диаграмме показан путь нагрева высокоориентированного пиролиитического графита (НОРГ) при нагреве фемтосекундным лазерным импульсом, при воздействии которого отсутствует расширение, а следовательно, давление растет от момента начала нагревания. Получение равновесных теплофизических свойств углерода при таком быстром лазерном нагреве остается проблематичным с точки зрения не только равновесности процесса нагрева, но и однородности состояния.

По данным [44, 45, 130, 131] при нагреве графита НОРГ импульсом электрического тока реализуется объёмное тепловыделение, что выгодно отличает его от лазерного нагрева с поверхности. Известно, что время передачи энергии от электронной подсистемы к решетке металла составляет ~ 1 пс (теоретические оценки [104] совпали с результатами эксперимента [105]). Электросопротивление жидкого углерода при высоком давлении

составляет около 600 мкОм см [45, 113], что близко к электро-сопротивлению расширенных жидких металлов при высоком давлении [148]. Поэтому импульсный нагрев графита электрическим током (при времени воздействия значительно больше 1 пс) может соответствовать равновесной фазовой диаграмме. При микросекундном времени нагрева графита НОРГ импульсом электрического тока (плавление при давлении 5-15 кбар) путь нагрева углерода в экспериментах [44, 45, 130, 131] был близок тому, который указан на рис. 4.8.

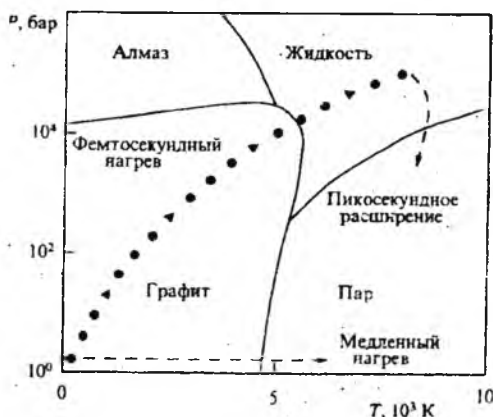


Рис. 4.8. Равновесная фазовая P - T -диаграмма углерода и путь фемтосекундного лазерного нагрева высокоориентированного графита НОРГ

Таким образом, проанализированный материал показывает, что начиная с 1963 г. из 10 научных центров разных стран только в двух (А.Г. Whittaker [159, 160]; Э.И. Асиновский и др. [14, 15]) получена низкая температура плавления графита (3700-4000°K) (если исключить работу Л.Ф. Верещагина [23] как неопределенную по своему двойному результату). В большинстве других обоснованно представлена температура плавления 4530-5080°K. Это различие, по мнению [58], больше, чем экспериментальная погрешность, и выводы авторов статьи [14, 15] (основанные на неполной информации) могут создать неправильное представление о плавлении графита.

Основные выводы по разделу 4.2. можно систематизировать следующим образом:

1. Наличие твердофазного перехода графит→карбин приводит к тому, что на поверхности углерода не выполняется закон Кирхгофа.

2. В диапазоне температур от 3000 до 4800 К монохроматическая направленная излучательная способность углерода близка к единице и не зависит от типа графита, из которого изготовлены нагреваемые образцы.

3. Значения монохроматической направленной поглотительной способности лежат в диапазоне от 0,5 до 0,8 и зависят от исходного материала нагреваемого образца. В процессе нагрева образцов имеет место монотонный рост монохроматической направленной поглотительной способности с увеличением температуры.

4. Теоретически получены соотношения между скоростью роста и плотностью тока, а также между радиусом проводника и электрическими параметрами цепи (емкость и индуктивность), определяющие условия синтеза фуллеренов и нанодиама в процессе электровзрыва цилиндрических графитовых проводников.

5. Экспериментально подтверждено, что фазовый состав углеродных наноматериалов, синтезированные электровзрывным методом, зависят от введенной удельной энергии, скорости нарастания и плотности тока, а также от теплофизических свойств закалочной среды.

6. В последние годы наметилось значительное расхождение экспериментальных данных, относящихся к температуре плавления графита, в частности в работах [14, 15] "предсказываются параметры тройной точки, заметно отличные от принятых в настоящее время: давление $P_t \sim 1$ бар, температура $T_m \approx 4000^\circ\text{K}$ ".

7. Экспериментально установлено, что количество пара резко возрастает при приближении к температуре сублимации графита, т.е. при $T > 3000$ К. Ослабление в слое конденсированного пара приводит к трудно учитываемому занижению яркостной температуры, которое возрастает с ростом температуры [70, с. 496].

8. Методологический подход синтеза алмаза и по классической теории P - T -режимов перехода графит – раствор – алмаз требует колоссальных энергетических затрат, которые серьезно влияют на стоимость искусственных алмазов и, соответственно, намного повышает их по сравнению с природным алмазом.

4.3 Систематизация результатов аналитических исследований

Рассмотренные нами в разделах 4.1 и 4.2 результаты аналитических исследований конструкции, технических характеристик и принципа работы средне- и высокотемпературных лабораторных плазмотронов по синтезу алмазов, а также процессов кристаллообразования в окрестности тройной точки твердое тело-жидкость-пар, проведенные с целью определения оптимальных диапазонов P - T -режимов перехода графита в плазменное состояние углерода на лабораторных плазмотронах можно систематизировать следующим образом:

1. Прогнозирование результата воздействия импульсов тока на вещество является важной научно-технической проблемой, решение которой может быть направлено на исследование условий и разработку новых методов синтеза алмазов.

2. Первоначально фазовая диаграмма углерода в области давлений, превышающих 100 кбар, строилась с учетом результатов динамических экспериментов Б.Дж. Алдера и Р.Х. Кристиана [94], которые сообщили об открытии при давлениях выше 500 кбар новой, на 15% более плотной, чем алмаз, фазы углерода, предположительно металлической жидкости.

3. Основным методом производства синтетических алмазов и алмазных порошков остается преобразование графита в алмаз, в которых оптимальными диапазонами P - T -режимов являются: температура до 1600°C , давление около 6 ГПа в присутствии катализаторов – high-pressure-high-temperature, HPHT-метод.

4. По данным [60] при ускоряющем напряжении до 10 кВ и токе разряда 0,2-0,5 А плотность потока распыляющих ионов из катодной плазмы достигает 100 mA/cm^2 . Осаждение части распыленных паров мишени на внутренней стенке полого катода свидетельствует о важной роли процесса вторичного распыления в повышении эффективности ионизации паров углерода.

5. В стационарном режиме горения разряда при устойчивой высоковольтной дуге до 20 кВ и эксплуатационном ресурсе катодной вставки - 250-300 ч доля ионов углерода в извлекаемом пучке составляет 0,05-0,10 [69].

6. Свойства выращенных слоев углерода: теплопроводность - $(1,18-1,19) \cdot 10^3 \text{ Вт/(м}\cdot\text{K)}$, удельное электрическое сопротивление - $10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{м}$, коэффициент трения по стали - 0,08, термостойкость в инертной среде - 1673 К, шероховатость R_z - 6,425 нм, микротвердость - $\sim 10^{10} \text{ кг/м}^2$, работа выхода - 0,332 эВ.

7. Альтернативными методами получения синтетических алмазов являются детонационный синтез из взрывчатых веществ

(ультрадисперсные алмазы) и химическое осаждение из паровой (газовой) фазы – Chemical Vapour Deposition, CVD-метод.

8. При ускоряющем напряжении до 10 кВ и токе разряда 0,2-0,5 А плотность потока распыляющих ионов из катодной плазмы достигает 100 мА/см².

9. В стационарном режиме горения разряда при устойчивой высоковольтной дуге до 20 кВ и эксплуатационном ресурсе катодной вставки - 250-300 ч доля ионов углерода в извлекаемом пучке составляет 0,05-0,10.

10. Свойства выращенных слоев углерода: теплопроводность - $(1,18-1,19) \cdot 10^3$ Вт/(м·К), удельное электрическое сопротивление – 10^{12} Ом·м, коэффициент трения по стали - 0,08, термостойкость в инертной среде – 1673 К, шероховатость R_z - 6,425 нм, микротвердость - $\sim 10^{10}$ кг/м², работа выхода - 0,332 эВ.

11. В последние годы наметилось значительное расхождение экспериментальных данных, относящихся к температуре плавления графита, в частности в работах [14, 15] "предсказываются параметры тройной точки, заметно отличные от принятых в настоящее время: давление $P_t \sim 1$ бар, температура $T_m \approx 4000$ К".

12. Экспериментально установлено, что количество пара резко возрастает при приближении к температуре сублимации графита, т.е. при $T > 3000$ К. Ослабление в слое конденсированного пара приводит к трудно учитываемому занижению яркостной температуры, которое возрастает с ростом температуры [70, с. 496].

13. Методологический подход синтеза алмаза и по классической теории P – T –режимов перехода графит – раствор – алмаз требует колоссальных энергетических затрат, которые серьезно влияют на стоимость искусственных алмазов и, соответственно, намного повышает их по сравнению с природным алмазом.

14. Результаты динамических экспериментов с графитом [56, 77, 78, 88, 111, 117, 140, 149, 151] сильно зависят от условий проведения эксперимента, таких, как начальные плотность и температура образца, его структура и ориентация, материал, из которого сделан ударник, параметры температурной закалки при разгрузке и др.

15. Многие полученные результаты динамических экспериментов с графитом [95] не могут интерпретироваться однозначно, что и порождает различные спекулятивные варианты фазовой диаграммы углерода при сверхвысоких давлениях и температурах.

Глава 5. РАЗРАБОТКА ТЕОРИИ P – T –РЕЖИМОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГРАФИТА В ПЛАЗМОУГЛЕРОД

Данная глава состоит из трёх разделов. В первом разделе приведен краткий обзор собранных литературных материалов и данных Интернета по теории P – T -режимов превращения нанопорошков графита в плазмоуглерод и даны результаты их аналитического исследования. Второй раздел посвящен проведению экспериментальных исследований результатов теоретического прогноза P – T -режимов превращения нанопорошков графита в плазмоуглерод. В третьем разделе систематизированы результаты исследования и раскрывается новый подход при разработке теории P – T -режимов превращения нанопорошков графита в плазмоуглерод.

5.1 Анализ данных по теории P – T -режимов превращения графита в плазмоуглерод

Процесс сбора и аналитическое исследование литературных материалов и данных Интернета по теории P – T -режимов перехода нанопорошка графита в плазменное состояние углерода базировались на следующие важные моменты.

Во-первых, на основе целенаправленного сбора и анализа существующих литературных материалов и данных Интернета необходимо было определить состояние вопроса синтеза искусственных алмазов (см. раздел 1).

Во-вторых, требовалось целенаправленное аналитическое исследование конструкции, технических характеристик и принципа работы низкотемпературных лабораторных плазмотронов по синтезу алмазов (см. раздел 2).

В-третьих, создать низкотемпературный экспериментальный плазмогенератор и провести лабораторные и экспериментальные исследования P – T -режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод (см. раздел 3).

В-четвертых, с целью определения оптимальных диапазонов P – T -режимов перехода нанопорошка графита в плазменное состояние углерода необходимо было провести аналитическое исследование конструкции, технических характеристик и принципа

работы средне- и высокотемпературных лабораторных плазмотронов по синтезу алмазов (см. раздел 4)

В-пятых, вся традиционная технология синтеза алмаза опирается на принципах классического теоретического прогноза P - T -режимов перехода графита в алмаз, разработанного проф. О.И. Лейпунским. Учитывая, что нами разрабатываемая новая теория синтеза алмаза из графита существенным образом отличается от теории проф. О.И. Лейпунского, мы уделили особое внимание материалам журнала «Государственное управление ресурсами» № 9/51/2009, где приведено научное открытие "Закономерность образования алмазов (создание искусственных алмазов из графита)".

Формула открытия: "Теоретически установлена неизвестная ранее закономерность кристаллизации (синтеза) алмаза из углерода – образование алмаза в области его стабильности в жидкой среде, растворяющей углерод или вступающей с ним в нестойкие химические соединения, при давлении и температуре, большей 1400°K, отвечающих условию:

$$P > 5,5 + 26,4 \cdot 10^{-3} T^{\circ}\text{K тыс. атм. "}$$

Автор: О.И. Лейпунский.

Номер и дата приоритета: № 101, август 1939 г.

Дата подачи заявки: 5 января 1971 г.

Как известно [166], в тридцатых годах прошлого века ученые уже начали понимать, что попытки получить алмаз из графита не удавались, потому что все значения температуры и давления, то есть точки фазовой диаграммы, в которых проводились опыты, находились в области устойчивости графита. В то время еще не могли получить давление выше 50 килобар при температурах более 1500 К (1200°С). Поэтому не было известно экспериментальной фазовой диаграммы для углерода в области столь высоких температур и давлений. Но уже были известны термодинамические потенциалы и константы для алмаза и графита вплоть до 1400 К.

Описание открытия. Профессор О.И. Лейпунский теоретически определил условия образования искусственных алмазов. Он продолжил расчеты в области более высоких температур, чтобы дойти до области, в которой оказалась бы устойчивой алмазная и неустойчивой графитовая фаза. О.И. Лейпунский провел экстраполяцию методом интегрирования термодинамического

потенциала углерода при температурах от 1400 до 3400°K и в конечном счете нашел формулу перехода «алмаз — графит» в этой области:

$$P > 5,5 + 26,4 \cdot 10^{-3} T^{\circ}\text{K тыс. атм. (температура – в кельвинах, давление – в килобарах)}.$$

Погрешность была не более 10–12%, что вполне приемлемо для практических целей синтеза алмаза. Теперь можно было выбирать пары значений P , T , при которых кристаллизуется алмаз, а графит неустойчив. Вывод О.И.Лейпунского был таким: «Перестройки в решетке алмаза начинаются с 1700–1800°С. Поэтому температура в 2000°K (1727°С) является минимальной для получения алмаза из графита в твердой фазе, причем опыт должен производиться при таком давлении, когда алмаз при этой температуре устойчивее графита, то есть при давлении порядка 60 000 атм.».

Вместе с тем он подчеркивал, что этих двух условий недостаточно. Третье условие – подбор среды нахождения углерода, в которой можно было бы, не теряя в его подвижности, одновременно понизить температуру и давление кристаллизации алмаза, поддерживая эти параметры в подходящей области в течение хотя бы нескольких минут. В качестве такой среды, играющей роль катализатор О.И. Лейпунский предложил жидкие металлы: железо, платину, родий. Хотя давно уже было известно о хорошей растворимости углерода в железе (до 3,5% при 1500°K), но никто пока не додумался использовать это свойство при синтезе алмазов.

Построив количественную теорию синтеза алмазов, О.И. Лейпунский дал следующий прогноз: «Техника высоких давлений в настоящее время позволяет поддерживать в течение длительного времени давление в 50 000 атм. Дальнейшее увеличение этого предела до 60 000–70 000 атм. по-видимому, осуществимо, хотя оно потребует очень большого труда при подборе соответствующих твердых сплавов. Нагрев графитовой массы до 2000°С при большом давлении представляет меньшие трудности и может быть осуществлен изнутри. Но всё же, опыт при 60 000–70 000 атм. является опытом будущего, хотя, может быть, и весьма недалекого».

В 1939 году научная статья О.И. Лейпунского о перспективах получения искусственных алмазов с формулами, графиками и таблицами была опубликована в журнале «Знание – сила».

Дальнейшая судьба открытия. Теоретический расчет О.И. Лейпунского через 15 лет был подтвержден экспериментальными работами. Но, без участия самого автора открытия.

Первыми алмаз синтезировали шведы. 17 февраля 1953 года это удалось специалистам фирмы ASEA (Allmanna Svenska Elektriska Aktiebolaget). Шведы изучили статью О.И. Лейпунского 1939 года и использовали все три необходимых условия: давление, температуру и среду-растворитель (железо). Сначала получились крошечные алмазы в сотые доли миллиметра, но они уже были пригодны для промышленного использования. Фирма получила заказы и развернула производство абразивного алмазного порошка. Одновременно она начала поиск условий выращивания более крупных кристалликов.

В 1954 году американская компания «Дженерал электрик» («ДжЭ») также синтезировала свои первые алмазы. В их опытах давление достигало 86 000 атмосфер при температуре 1560°C. Американцам удалось получить кристаллики размером почти в миллиметр.

К 1970 году американцы научились выращивать крупные кристаллы алмаза весом до одного карата (объем кубика со стороной примерно 0,4 см). В расплавленном железе при 1400°C и давлении 57 килобар, при скорости роста от 1 до 2,5 м/ч процесс занимал несколько дней.

К началу 1960-х в бывшем Союзе лаборатория сверхвысоких давлений, наконец, смогла получить искусственные алмазы. Лаборатория была преобразована в Институт физики высоких давлений (ИФВД) под Москвой в пос. Красная Пахра. Одновременно в Киеве был создан Институт сверхтвердых материалов, который разрабатывал технологию и инструментарий для применения алмазов в промышленности (шлифовально-полировальные диски, алмазные пилы, резцы, буровые коронки и т.д.).

В настоящее время в основе промышленного синтеза алмазов во всех странах лежат теоретические результаты, опубликованные О.И. Лейпунским в 1939 г. Из синтетических алмазов изготавливается множество разнообразных алмазно-абразивных инструментов: круги, отрезные диски, пилы, надфили и др. Еще одно перспективное направление дальнейшей разработки открытия О.И. Лейпунского – синтезирование алмазов заранее заданной формы.

Таким образом, мы рассмотрели основные моменты классического прогноза P - T – режимов перехода графита в алмаз

О.И. Лейпунского. Теперь на основе сопоставления основных теоретических положений и технических возможностей синтеза алмазов, разработанных проф. О.И.Лейпунским и нами (см. таблицу 5.1), отметим отличительные черты новой теории синтеза алмазов.

5.2 Проведение экспериментальных исследований результатов теоретического прогноза P - T -режимов превращения графита в плазмоуглерод

Ранее было отмечено, что вся традиционная технология синтеза алмаза опирается на принципах классического теоретического прогноза P - T -режимов перехода графита в алмаз, разработанного проф. О.И. Лейпунским. По этой причине при рассмотрении теоретического открытия О.И. Лейпунского рассмотрим его основные моменты, использованные при синтезе искусственных алмазов и методом сопоставления с новыми теоретическими положениями, разработанными нами, мы попытаемся раскрыть принципиальные возможности нового теоретического прогноза, способствующего синтезу крупных алмазов.

Основа новой теории синтеза алмаза. С целью разработки новой теории синтеза алмазов в табл. 5.1 нами систематизирован материал теоретических данных и результатов экспериментов по плазменным процессам получения ионов углерода следующим образом.

В первой и во второй графах таблицы даны, соответственно, порядковый номер, авторы и методика работ. В третьей графе приведена система, примененная специалистами при получении искусственных алмазов. В четвертой графе указаны основные недостатки технологических процессов этих исследований. И, наконец, в пятой графе отмечены важные моменты, которые будут использованы нами при разработке новой теории синтеза искусственных алмазов в данном разделе.

В целом, основными различиями новой теории, предлагаемой нами, от классической теории синтеза алмаза из графита заключается в следующем.

Во-первых, классическую теорию синтеза алмаза из графита представляет система графит – жидкость (раствор)– алмаз, а предлагаемая нами новая теория состоит из системы графит – сублимация частиц углерода – алмаз.

Таблица 5.1
Сопоставление основных теоретических положений и технических возможностей синтеза алмазов, разработанных проф. О.И.Лейпунским и доц. Б.Г.Азимовым

Необходимые условия для разрушения структуры графита и подвижности углерода	По О.И. Лейпунскому		По Б.Г. Азимову	
	параметры	технология выполнения	параметры	технология выполнения
Температура	Минимальный 2000 К (1727°C)	Внутренний подогрев от источников питания 350-380 В	от 6 000°K до 30 000°K	«Электрический взрыв» внутри плазмогенератора на основе индукционной катушки от источника аккумуляторной батареи 12 В
Давление	Порядка 60 000 атм.	Гидравлический пресс	от атмосферного до 10 атм	Индукционная катушка и распределитель генератора импульсов
Среда, способствующая подвижности углерода	Расплав металлов, (катализатор - растворители)	Внутренний подогрев от источников питания 350-380 В	инертные газы и ионы углерода	Внутренний «электрический взрыв» от источника аккумуляторной батареи 12 В
Время поддержки T-P-режимов	Несколько минут	Гидравлический пресс	от несколько суток до нескольких недель	Требуемое давление формируется при сублимации графита
Система	Графит - расплав металлов - алмаз	Производство алмазов размерами 0,1-0,6 мм.	графит - сублимация углерода - алмаз	Графит - сублимация частиц углерода - выращивание природного кристалла

Во-вторых, для синтеза алмаза из графита по системе О.И. Лейпунского (графит – жидкость – алмаз) требуется температура не менее 2000 К (1727°C), а давление порядка 60 000 атм. По предлагаемой нами системе (графит – сублимация частиц углерода – алмаз) температура и давление создаются с помощью индукционной катушки.

Таким образом, в новом теоретическом прогнозе P - T -режимов перехода графита в алмаз решающим фактором является индукционная катушка (ИК). Она позволяет внутри плазмогенератора создавать электрическую дугу от 6 000 К до 30 000 К. Если учесть, что параметры детонационной волны – давление 20–30 ГПа, температура 3000 – 4000 К, то легко понять, что с помощью ИК можно создавать внутри плазмогенератора минимум от двух до десяти раз превышающий температуру по сравнению с взрывом мощных твердых взрывчатых веществ. И эта индукционная катушка питается от автомобильной батареи напряжением всего 12 В и усиливает их от 6 000 В до 30 000 В. Она может работать также от сети 220 В при использовании понижающего трансформатора с 220 до 12 В (рис. 5.1).

Другими словами, под воздействием высокого напряжения внутри плазмогенератора в принципе можно создавать «электрический взрыв» столько раз, сколько необходимо. При каждом «электрическом взрыве» (т.е. индукционном взрыве) происходит сублимация графитового электрода и образуются ионы углерода. Важно учесть, что этот процесс начинается при атмосферном давлении. Уровень давления, необходимый для подвижности ионов углерода, создается в процессе сублимации графита. Давление можно контролировать с помощью распределителя генератора импульсов (рис. 5.2).

В-третьих, по системе О.И. Лейпунского, кроме двух факторов T - P требуется третий фактор – среда, т.е. жидкие металлы, способствующая подвижности углерода. Среда, по мнению О.И. Лейпунского, должна способствовать понижению температуры и давления кристаллизации алмаза, а также поддерживать эти параметры в подходящей области в течение хотя бы нескольких минут.

В новой системе средой подвижности ионов углерода могут служить инертные газы (гелий, неон, аргон).

Таблица 5.2

Систематизация теоретических данных и результатов экспериментов по плазменным процессам получение ионов углерода с целью разработки новой теории синтеза алмазов

Литература	Метод работы	Использованная система	Основные недостатки	Важные моменты для новой теории
[23, 46, 52]	Метод высокой температуры и высокого давления	Графит-жидкость- алмаз	Колоссальные затраты энергии, производство мелкозернистого алмаза	—
[111, 112]	Метод лазерного испарения графита	Графит-сублимация С - алмаз	Огромные затраты энергии, производство фуллерена	Сублимация С
[113, 114]	Метод термического испарения графита	Графит-сублимация С - алмаз	Огромные затраты энергии, производство фуллерена	Сублимация С
[110, 111, 115]	Метод дугового контактного разряда	Графит-сублимация С - алмаз	Производство алмазной пленки	Сублимация С
[116-121]	Совершенствованный дуговой метод	Графит-сублимация С - алмаз	Производство алмазной пленки	Сублимация С
[122-129]	МРТСVD-метод осаждения алмазной пленки	Графит-сублимация С - алмаз	Производство алмазной пленки	Сублимация С
[130-133]	CVD-метод с нитью накала	Графит-сублимация С - алмаз	Производство алмазной пленки	Сублимация С
[134-137]	Микроволновый CVD-метод	Графит-сублимация С - алмаз	Производство алмазной пленки	Сублимация С
138	Детонационный метод синтеза алмазов	Графит-сублимация С - алмаз	Производство мелкодисперсных алмазов	Сублимация С
23, 37, 39, 43, 46, 52, 107	Метод выращивания ювелирных синтетических алмазов	Графит-сублимация С - алмаз	Колоссальные затраты энергии	Сублимация С

Необходимо отметить следующий наиболее важный момент: среда - жидкие металлы по теории О.И. Лейпунского способствует поддержанию параметров P - T -режимов в течение лишь нескольких минут, что позволяет выращивать искусственные алмазы размерами до 0,1-0,3 мм. Предлагаемая нами среда инертного газа, а также непрерывно-прерывистый «электрический взрыв» внутри плазмогенератора (рис. 5.3), создаваемый индукционной катушкой, контроль давления на основе распределителя генератора импульсов способствуют поддержанию внутри плазмогенератора параметров P - T -режимов от несколько суток до нескольких недель.



Рис. 5.1. Вид плазмотрона: а) сбоку; б) сверху

В целом, разницы основных моментов классического прогноза P - T -режимов перехода графита в алмаз О.И. Лейпунского и новой теории, разработанной нами, наглядно иллюстрируют рис. 5.4 и 5.5.

Как видно из рис. 5.2, если подойти к синтезу искусственных алмазов по классической теории О.И. Лейпунского, используя систему: графит – жидкость – алмаз, то требуется давление порядка более 60 000 атм., поддержать которого может современная технология в течение лишь нескольких минут, что недостаточно для выращивания крупного алмаза.

Новая теория и нетрадиционный подход выращивания синтетических алмазов, предлагаемые нами по системе: графит – сублимация частиц углерода – наращивание алмаза десублимацией ионов углерода (см. рис. 5.3), требуются лишь до 10 атм., что способствует поддержанию параметров P - T -режимов от нескольких суток до нескольких недель. Если требуется поддержание параметров прогноза P - T -режимов на более длительный срок, например, месяц и

Р, ат

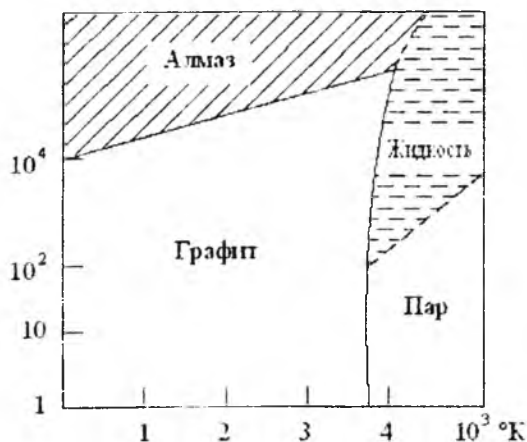


Рис. 5.2. Фазовая диаграмма углерода по классической теории О.И. Лейпунского:
(система: графит – жидкость – алмаз)

Р, ат

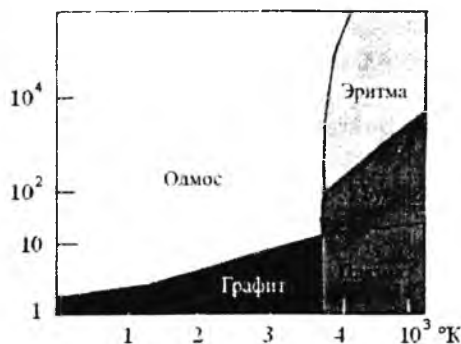


Рис. 5.3. Фазовая диаграмма углерода по теории Б.Г.Азимова:
(система: графит – сублимация частиц углерода – алмаз)

более, то вопрос решается без проблем с помощью плазмотрона (рис. 5.1) и плазмогенераторов (рис. 3.1, 3.2, 5.5, 5.6), разработанные нами.

Таким образом, на основе нового теоретического прогноза P - T – режимов перехода графита в алмаз по системе графит – сублимация частиц углерода – наращивание алмаза десублимацией ионов углерода, разработанного авторами, можно выращивать искусственные алмазы размерами 1-3 каратов [1–3].

Решение проблем при создании экспериментального плазмогенератора. В предыдущем разделе мы рассмотрели основные моменты теоретического открытия О.И. Лейпунского, составляющие основу промышленного синтеза алмазов во всех странах. Используя метод сопоставления с новыми теоретическими положениями, разработанными нами, мы отметили принципиальные возможности нового теоретического прогноза, способствующего синтезу крупных алмазов [1, 2, 4, 11, 12].

Теперь кратко охарактеризуем основные проблемы, которые были решены нами при подготовке нового аппарата, работающего по принципу сублимации графита – десублимация ионов углерода до проведения лабораторного эксперимента.

Первая проблема заключалась в том, что во всех существующих конструкциях плазмотронов, работающих по принципу сублимации графита (табл. 5.2), используются, в основном, источники энергии не менее 350 В. Эти виды конструкции отличаются не только сложностью строения и выполнения процесса сублимации графита, но и требуют колоссальных энергетических затрат. В итоге получаемые искусственные алмазы стоят дороже, чем природные.

Для решения этой сложной задачи нам необходимо было при разработке новой конструкции плазмогенератора (рис. 3.1) найти оптимальный агрегат, который способствовал бы, не только используя наименьшую энергию создавать наибольшую электрическую дугу, но и воспроизвести «электрический взрыв». После целенаправленного поиска был найден этот агрегат – герметизированная индукционная катушка, отвечающая всем нашим требованиям (рис. 3.1, элемент 4).

Основной задачей индукционной катушки является преобразование тока низкого напряжения (12 в) в ток высокого напряжения (от 6 000 да 30 000 в). Она представляет собой трансформатор с высоким коэффициентом трансформации, причем с повышением коэффициента трансформации увеличивается напряжение во вторичной обмотке. Вторичная обмотка индукционной катушки имеет такие характеристики, которые

обеспечивают требуемые пиковое напряжение, силу тока и продолжительность искрового разряда.

Когда индукционная катушка работает в плазмогенераторе с одним электродом, изменяющийся ток в первичной обмотке позволяет получить импульс искры на отдельном электроде в точно установленный момент времени (рис. 5.4). Дополнительные разрядники или высоковольтные диоды применяются для предотвращения положительных высоковольтных импульсов тока (1-2 кВ), которые могут привести к преждевременному искровому разряду.

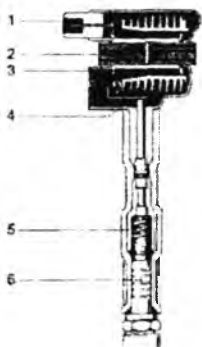


Рис. 5.4. Принципиальная схема индукционной катушки для одного электрода:

1 – внешняя клемма подачи низкого напряжения; 2 – пластинчатый сердечник; 3 – первичная обмотка; 4 – вторичная обмотка; 5 – высоковольтное соединение через пружинный контакт; 6 – графитовый электрод

Индукционная катушка имеет следующее устройство. Она объединяет две обмотки – первичную (W_1) и вторичную (W_2). Первичная обмотка содержит от 100 до 150 витков толстой медной проволоки. Для предупреждения скачков напряжения и короткого замыкания проволока изолирована. Первичная обмотка имеет два низковольтных вывода на крышке индукционной катушки.

Вторичная обмотка имеет от 15 000 до 30 000 витков тонкой медной проволоки. Вторичная обмотка находится внутри первичной обмотки. Один конец вторичной обмотки соединен с отрицательной клеммой первичной обмотки, другой – с центральной клеммой на крышке, обеспечивающей вывод высокого напряжения.

Основной характеристикой индукционной катушки является сопротивление обмоток, которое для каждой модели индивидуальное. Например, сопротивление первичной обмотки составляет порядка 3-3,5 Ом, вторичной обмотки – 5000-9000 Ом. Отклонение величины сопротивления обмотки от нормативного значения свидетельствует о неисправности катушки.



Рис. 5.5. Внутренний вид понижающего трансформатора с 220 В до 12 В, сила тока 50 А (по Азимову Б.Г. и др., 2012)

Работа индукционной катушки плазмогенератора основана на возникновении во вторичной обмотке высокого напряжения (рис. 3.1, элемент 5) при прохождении по первичной обмотке импульса тока низкого напряжения (рис. 3.1, элемент 3). При прохождении через первичную обмотку тока создается магнитное поле. При отсечке тока магнитное поле наводит во вторичной обмотке ток высокого напряжения, который выводится через центральную клемму катушки и с помощью распределителя подается к электродам плазмогенератора.

При разработке новой конструкции плазмогенератора, работающего по принципу сублимации графита, вторую проблему составлял подбор оптимального варианта источника энергии, создающие 12 в. Этими источниками могут быть обыкновенная аккумуляторная батарея (рис. 3.1, элемент 19; рис. 3.2, элемент 6) или же электрическая сеть, где напряжение с помощью понижающего

трансформатора понижается от 220 в до 12 в (рис. 3.2, элементы 1-3, рис. 5.5).

Третья проблема в новой конструкции плазмогенератора заключалась в определении оптимального технического элемента, контролирующего не только количество и частоту подачи «электрического взрыва», т.е. прерывателя тока, но и распределителя тока высокого напряжения. В качестве прерывателя тока и распределителя тока высокого напряжения мы выбрали один прибор, который называется генератором импульсов (рис. 3.1, элемент 19).

Четвертая проблема, возникшая в процессе создания новой конструкции плазмогенератора, выяснялась следующим образом. Как известно, для получения высокого напряжения во вторичной цепи необходимо было нам, прежде всего, создавать в индукционной катушке сильное электромагнитное поле, а затем путем резкого прерывания тока в первичной цепи быстро убирать его. В начальном этапе использование нами контактной системы плазмогенератора оказалось неудачным, так как наличие контактного узла сильно понижал надежность работы системы плазмогенератора и ограничивал силу тока в первичной цепи (W_1), а следовательно, магнитный поток индукционной катушки и вторичное напряжение (W_2).

На следующем этапе вместо контактной системы плазмогенератора нами был использован транзисторный коммутатор (рис. 3.1, элемент 1). Он дал возможность облегчить работу контактов прерывателя, поскольку через них проходит не весь ток первичной цепи, а лишь малый ток управления транзистором (до 1 А). Прерывание тока в первичной цепи с помощью транзистора дало возможность повысить вторичное напряжение за счет увеличения тока первичной цепи и долговечность работы контактов прерывателя.

Таким образом, в системе конструкции нами разработанного нового транзисторного индикационного лабораторного плазмогенератора (рис. 3.1) имеется цепь низкого напряжения (первичная цепь) и цепь высокого напряжения (вторичная цепь). В цепь низкого напряжения входят источники тока низкого напряжения (аккумуляторная батарея или электрическая сеть с понижающим трансформатором), выключатель, добавочные резисторы, первичная обмотка (W_1 индукционной катушки), прерыватель тока, конденсаторы и соединительные провода низкого напряжения. В цепь высокого напряжения входят вторичная обмотка (W_2)

индукционной катушки, распределитель тока высокого напряжения, электроды и провода высокого напряжения.

Подготовка к проведению лабораторного эксперимента. Основной целью II этапа работ, проведенных нами в 2013 г., являются лабораторные и экспериментальные исследования и разработка теории P – T -режимов превращения нанопорошков графита в плазмоуглерод. Для решения данного вопроса требовалось усовершенствование плазмотрона, снабдив его необходимыми измерительными устройствами P – T -режимов превращения нанопорошков графита в плазмоуглерод.

Таким образом, для достижения поставленной цели нами была разработана принципиальная схема транзисторного экспериментального плазмотрона, снабженного узлами для лабораторных исследований P – T -режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод (рис. 3.2).

Процесс проведения эксперимента. При включенной системе и замкнутых контактах прерывателя по первичной цепи плазмогенератора проходит ток низкого напряжения: вывод «+» понижающий трансформатор – выключатель – добавочные резисторы – первичная обмотка индукционной катушки – замкнутые контакты прерывателя – масса – вывод «–» понижающий трансформатор (рис. 3.1).

Ток, проходя по первичной обмотке индукционной катушки 3, создает вокруг ее витков магнитное поле, в котором оказываются витки вторичной обмотки 5. При размыкании контактов прерывателя ток в первичной цепи 3 прекращается, вследствие чего исчезает магнитное поле индукционной катушки. Исчезая (сворачиваясь), магнитные силовые линии пересекают витки вторичной обмотки 5 и индуцируют в каждом из них небольшую электрическую движущую силу (ЭДС). Поскольку число витков вторичной обмотки 5 большое (порядка 15–20 тыс.), то напряжение на концах вторичной обмотки индукционной катушки достигает 15–20 кВ и более. Через центральный провод, распределитель тока и провод электрода ЭДС высокого напряжения подводится к электродам плазмотрона 8, между которыми и происходит искровой разряд, создавая необходимую электрическую дугу 11.

В бесконтактной системе плазмогенератора (рис. 3.1) управление транзистором (элемент 1) в режимах «открыт», «закрыт» осуществляется с помощью генератора импульсов (элемент 14),

который представляет собой генератор переменного тока малых размеров. Ротор датчика (постоянный многополюсный магнит) получает привод, как и кулачок прерывателя 17, от мотора (рис. 5.6).

При вращении ротора датчика на базу транзистора подаются сигналы, в соответствии с которыми транзистор открывается и закрывается. При подаче положительного потенциала транзистор типа *n-p-n* открывается и при включенном зажигании по первичной цепи идет ток. При подаче на базу транзистора отрицательного потенциала транзистор закрывается и ток в первичной цепи прерывается. Подача импульсов на базу транзистора происходит в строго определенные моменты.

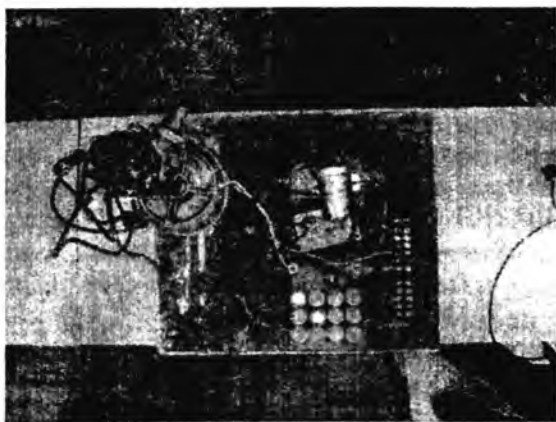


Рис. 5.6. Вид сверху основного блока плазмогенератора
(по Азимову Б.Г. и др., 2012)

При открытии и закрытии транзистора (рис. 3.1, элемент 1) в системе плазмогенератора протекают те же процессы, что и в контактной системе плазмогенератора при замыкании и размыкании контактов прерывателя.

Применение бесконтактного датчика импульсов дало возможность исключить наиболее слабый контактный узел вышерассмотренных систем плазмогенератора. Поэтому бесконтактная транзисторная система плазмогенератора полностью лишена недостатков, характерных для контактных и контактно-транзисторных систем плазмогенератора. Она дает возможность

значительно повысить вторичное напряжение за счет увеличения тока в первичной цепи и является наиболее надежной и долговечной в работе.

Решение проблем при проведении экспериментальных работ. При проектировании проекта фундаментальных работ мы предполагали, что использование нанопорошков графита не только облегчит проблему превращения их в плазмоуглерод, но и существенно уменьшит энергетические затраты. Первые же экспериментальные опыты показали, что в процессе «электрических взрывов» нанопорошки графита больше распыляются в виде твердых частиц, чем переход их в плазменное состояние, и главный недостаток этого метода заключался в том, что они заполняют направляющую трубу (рис. 3.2, элемент 15), соединяющую плазмогенератор с ячейкой, снабженной зародышем природного алмаза. В данном случае распыленные твердые нанопорошки графита, проникая в направляющую трубу, сильно понижали температурные параметры плазмотрона и заметно искажали характеристики давления.

Таким образом, в дальнейших экспериментах мы были вынуждены заменить нанопорошки графита на стержень графита диаметром 6 мм.

На рис. 5.7 представлена принципиальная упрощенная схема процесса сублимации графитового стержня и выращивания природного кристалла алмаза осаждением (десублимацией) ионов углерода.

«Электрический взрыв» напряжением 12–24 кВ, создаваемый заостренным графитовым катодом 1, распыляет графитовую мишень, т.е. происходит сублимация анода 2 диаметром 6 мм. Сублимационные ионы углерода 10 и 11 через эмиссионный канал 5 проходят в специальную ячейку 6 и десублимируются (осаждаются)

на зародыше-матрицы 7, состоящей из природного алмаза величиной 0,05–0,1 карат. Нарастивание кристаллов алмаза объясняется следующим образом. При приближении десублимационных ионов углерода кристаллы алмаза частично электризуются. Если поверхность кристалла алмаза приобретает минусовое значение, то она отталкивает минусовые ионы углерода 11 и притягивает плюсовые 10, а в следующий момент происходит обратный процесс, т.е. десублимированные плюсовые ионы 10 на

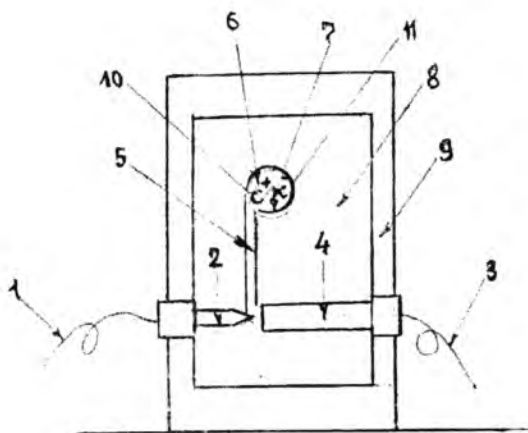


Рис. 5.7. Принципиальная упрощенная схема процесса сублимации графитового стержня и выращивания природного кристалла алмаза десублимацией ионов углерода:

1 – провод высокого напряжения к катоду, 2 – заостренный графитовый катод диаметром 3 мм, 3 – провод напряжения к аноду, 4 – графитовый стержень анода диаметром 6 мм, 5 – эмиссионный канал, 6 – ячейка диаметром 10 мм, 7 – зародыш-матрица, состоящая из природного алмаза с параметрами 0,05-0,1 каратов, 8 – заполнитель, 9 – корпус плазматрона, 10 – ионы углерода с плюсовым знаком C^+ , 11 – ионы углерода с минусовым знаком C^-

поверхности кристалла отталкивают плюсовые ионы углерода 10, но притягивают минусовые ионы углерода 11 и т.д. Другими словами, механизм роста зародыша-матрицы, состоящей из природного кристалла, происходит ионным способом и приобретает именно структуру матрицы, т.е. заданного кристалла.

Таким образом, наращивание зародыша-матрицы происходит при сублимационно-десублимационных процессах воздействия углеродных ионов 10 и 11 на электризованную поверхность кристалла алмаза.

Разработка новой теории P – T –режимов превращения графита в плазмоуглерод

Целенаправленно проведенный комплекс работ показывает, что классическая теория синтеза алмаза из графита опирается на теоретических разработках О.И. Лейпунского, использующего систему: графит – жидкость – алмаз (рис. 5.2, 5.8). Для реализации данной теории в практике требуется давление порядка более 60 000 атм., поддержать которого может современная технология в течение лишь нескольких минут, что, естественно, недостаточно для выращивания крупного алмаза.

Для предлагаемой нами новой теории выращивания синтетических алмазов по системе: графит – сублимация частиц углерода – наращивание алмаза на основе десублимации ионов углерода (рис. 5.3, 5.9) требуется лишь несколько десятков атмосфер. Наиболее важной является практическая реализация данной теории с помощью плазмогенераторов, разработанных нами (рис. 3.1, 3.2, 5.5–5.7). Они способствуют поддержанию параметров P – T –режимов от нескольких суток до нескольких недель (табл. 5.1–5.2).

В целом, технологические условия плазмогенераторов, разработанных нами, определяют сущность теоретических положений новой теории синтеза алмаза из графита по системе P – T –переходов графит–сублимация ионов углерода–выращивание зародыша природного кристалла алмаза на основе десублимации ионов углерода [1–3, 7]. Подобный нетрадиционный подход, отличающийся принципиально новой технологией и теорией синтеза алмаза, требует построения новых фазовых диаграмм углерода.

Обычно классическая теория синтеза алмаза традиционно иллюстрируются на основе полных фазовых диаграмм углерода (рис. 1.1, 1.2, 5.8).

В отличие от традиционных построений нами была разработана принципиально новая фазовая диаграмма углерода, опирающаяся на методе сублимационно–десублимационных процессов (рис. 5.9).

Таким образом, в соответствии с технологическими условиями новосозданных плазмогенераторов и на основе сущности теоретических положений новой теории по системе P – T –переходов графит–сублимация ионов углерода–выращивание зародыша природного кристалла алмаза десублимацией ионов углерода была

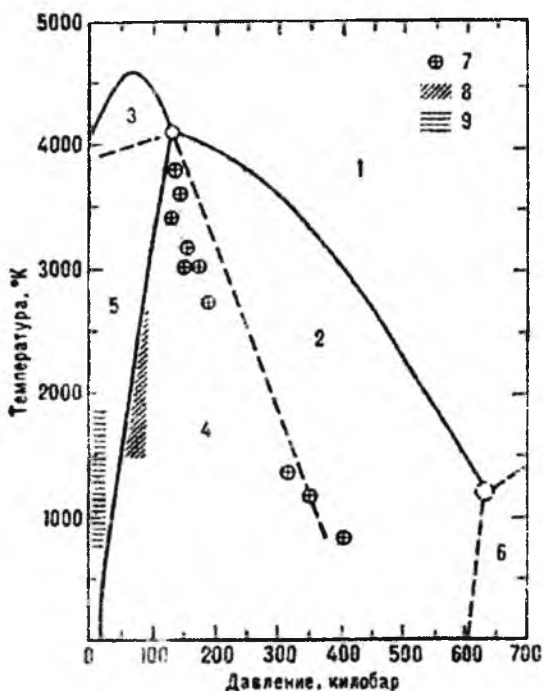


Рис. 5.8. Фазовая диаграмма углерода с участками синтеза алмазов (наверху) и их кристаллических структур (внизу):

1 – расплав; 2 – стабильный алмаз; 3 – стабильный графит; 4 – поле устойчивости алмаза и термодинамически неустойчивого графита; 5 – поле устойчивости графита и термодинамически неустойчивого алмаза; 6 – углерод III (металлическая фаза).

Участки синтеза алмаза: 7 – по De Carli, Samieson, 1960; Alder, Christian, 1961; Bundy, 1963; 8 – по Джэненерэл Электрик АСЕА; 9 – по ВНИИСИМС.

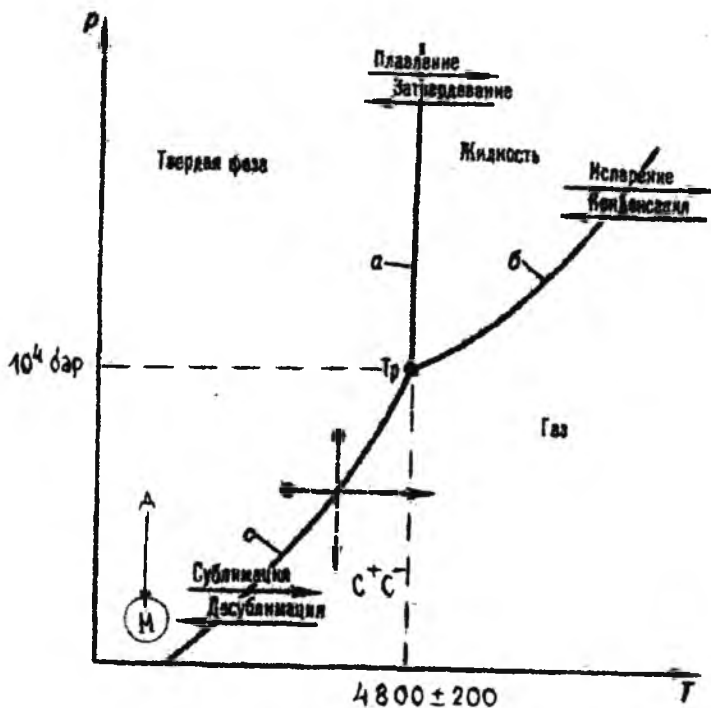


Рис. 5.9. Фазовая диаграмма синтеза алмаза из графита способом сублимации-десублимации ионов углерода (по Азимову Б.Г., 2013):

а – кривая давления пара при плавлении графита, *б* – кривая давления пара над жидкой фазой графита, *с* – кривая давления пара при сублимации графита (переход твердой фазы углерода в плазму), *д* – камера плазмотрона для десублимации ионов углерода, *м* – матрица-зародыш (кристалл природного алмаза, закрепленный в специальной ячейке плазмотрона), C^+ и C^- – ионы углерода, *Тр* – тройная точка. Параметры *P–T*-режимов даны по Савватимскому, [58]; *P*-давление; *T*-абсолютная температура.

построена принципиально новая фазовая диаграмма синтеза алмаза из графита способом сублимационных-десублимационных процессов ионов углерода.

5.3 Систематизация результатов исследований и разработка теории P – T -режимов превращения графита в плазмоуглерод.

Собранный литературный материал и данные Интернета по теории P – T -режимов превращения графита в плазмоуглерод и их аналитическое исследование (раздел 5.1), а также результаты проведенных экспериментальных исследований (раздел 5.2) можно систематизировать следующим образом:

1. Традиционная технология синтеза алмаза опирается на принципах классического теоретического прогноза P – T -режимов перехода графита в алмаз, разработанного проф. О.И. Лейпунским.

2. Формула открытия О.И. Лейпунского сформулирована следующим образом: "Теоретически установлена неизвестная ранее закономерность кристаллизации (синтеза) алмаза из углерода – образование алмаза в области его стабильности в жидкой среде, растворяющей углерод или вступающей с ним в нестойкие химические соединения при давлении и температуре, большей 1400°K , отвечающих условию:

$$P > 5,5 + 26,4 \cdot 10^{-3} T^{\circ}\text{K тыс. атм.}$$

3. Основные различия новой теории, предлагаемой нами, от классической теории синтеза алмаза из графита заключается в следующем.

– классическую теорию синтеза алмаза из графита представляет система графит – жидкость (раствор)– алмаз, а новая теория состоит из системы графит – сублимация частиц углерода – алмаз без жидкой фазы;

– для синтеза алмаза из графита по системе О.И.Лейпунского (графит – жидкость – алмаз) требуется температура не менее 2000 K (1727°C), а давление порядка $60\,000\text{ атм.}$, а в новой теории (по системе графит – сублимация частиц углерода – алмаз) даже при атмосферном давлении с помощью индукционной катушки можно сублимировать графит, т.е. температура сублимации не имеет ограничение;

– необходимые условия для среды по теории О.И. Лейпунского, состоящей из раствора металлов, где давление создается высокостоящим гидравлическим аппаратом можно поддерживать в течение лишь нескольких минут, что позволяет выращивать

искусственные алмазы размерами до 0,1-0,3 мм. В новой нашей теории требуемые условия для среды, возникающей из сублимационных ионов углерода, создаваемой индукционной катушкой методом непрерывно-прерывистым «электрическим взрывом» внутри плазмогенератора, можно поддержать от несколько суток до нескольких недель, а при необходимости несколько месяцев, что позволяет выращивать природные алмазы до размеров до 1-3 карат и более.

4. Во всех существующих в настоящее время конструкциях плазмотронов, работающих по принципу сублимации графита, используются источники энергии не менее 350 В.

5. Существующим аппаратам синтеза алмаза, основанным на процессах сублимации и конденсации ионов углерода характерны не только сложность конструкции строения, но и выполнение процесса сублимации графита, а также колоссальные энергетические затраты, вследствие чего получаемые искусственные алмазы стоят дороже, чем природные.

6. В новой конструкции плазмогенератора оптимальным агрегатом является индукционная катушка, представляющая собой трансформатор с высоким коэффициентом трансформации, которая использует наименьшую энергию, создает наибольшую электрическую дугу и воспроизводит «электрический взрыв».

7. Основной задачей индукционной катушки в новой конструкции является преобразование тока низкого напряжения (12 в) в ток высокого напряжения (от 6000 до 30000 в).

8. Индукционная катушка позволяет внутри плазмогенератора создавать электрическую дугу температурой от 6 000 К до 30 000 К, параметры которого по сравнению с детонационной волной (давление 20–30 ГПа, температура 3000–4000 К) превышают от двух до десяти раз.

9. В качестве источника питания индукционной катушки можно использовать автомобильную батарею напряжением 12 В, или же обыкновенную электрическую сеть с понижающим трансформатором с 220 до 12 В.

10. Применение транзисторного коммутатора в плазмогенераторе дало возможность облегчить работу контактов прерывателя, поскольку через них проходит не весь ток первичной цепи, а лишь малый ток управления транзистором (до 1 А).

11 Прерывание тока в первичной цепи индукционной катушки с помощью транзистора дало возможность повысить вторичное напряжение за счет увеличения тока первичной цепи.

12 Экспериментальные опыты показали ошибочность выбора нами нанопорошков графита для синтеза алмаза, т.к. в процессах «электрических взрывов» они больше распыляются в виде твердых частиц, чем переход их в плазменное состояние. Главный их недостаток заключается в том, что они заполняют направляющую трубу, соединяющую плазмогенератор с ячейкой, снабженной зародышем природного алмаза.

13. В системе конструкции нового транзисторного индикационного лабораторного плазмогенератора (рис. 3.1) имеется цепь низкого напряжения (первичная цепь) и цепь высокого напряжения (вторичная цепь). В цепь низкого напряжения входят источники тока низкого напряжения (аккумуляторная батарея или электрическая сеть с понижающим трансформатором), выключатель, добавочные резисторы, первичная обмотка (W_1 индукционной катушки), прерыватель тока, конденсаторы и соединительные провода низкого напряжения. В цепь высокого напряжения входят вторичная обмотка (W_2) индукционной катушки, распределитель тока высокого напряжения, электроды и провода высокого напряжения.

14. В соответствии с технологическими условиями новосозданных плазмогенераторов и на основе сущности теоретических положений новой теории по системе P - T -переходов графит-сублимация ионов углерода-выращивание зародыша природного кристалла алмаза десублимацией ионов углерода была построена принципиально новая фазовая диаграмма синтеза алмаза из графита способом сублимационных-десублимационных процессов ионов углерода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных аналитических исследований, а также исходя из вышеизложенных лабораторных и экспериментальных данных, можно сформулировать следующие выводы:

1. Аналитическое исследование конструкции, технических характеристик и принципа работы аппаратов показало, что около 30% плазмотронов работает по методу дугового контактного разряда; более 20% – по методу лазерного испарения графита; около 10% – на детонационном методе синтеза алмаза; более 8 % – по методу осаждения алмазной пленки (MPTCVD–методе); также более 8 % – по методу термического испарения графита; около 7 % – по методу высокого давления; также около 7 % – по микроволновом CVD-методе; около 5 % – по CVD-методе с нитью накала; более 4 % – по методу выращивания ювелирных синтетических алмазов и около 3 % – по совершенствованному дуговому методу.

2. Комплексный анализ конструкций и принципа работы плазмотронов, согласно методико-технологическим характеристикам, позволил разделить их на следующие 10 видов: метод высокого давления; метод лазерного испарения графита; метод термического испарения графита; метод дугового контактного разряда; совершенствованный дуговой метод; MPTCVD-метод осаждения алмазной пленки; CVD-метод с нитью накала; микроволновый CVD-метод; детонационный метод синтеза алмазов и метод выращивания ювелирных синтетических алмазов.

3. Установлено, что на существующих плазмотронах при сублимации графита используются источники энергии более 350 В [60].

4. Нами разработана новая конструкция плазмотрона для синтеза алмазов при низкотемпературных плазменных условиях, где источником энергии является обычная аккумуляторная батарея 12 В (Патент на полезную модель FAR 20110086 от 21.11.2011. Плазмохимическая установка для синтеза алмазов).

5. Разработана принципиальная схема лабораторного плазмотрона, снабженного узлами для лабораторных исследований *P–T*-режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод.

6. Проведены опытные экспериментальные исследования *P–T*-режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод на

низкотемпературном плазмотроне, основными результатами которых являются:

- в исследованиях впервые был использован новый способ формирования индукционного дугового разряда в плазмотроне бесконтактным транзистором;

- исследована эффективность сублимации графита на низкотемпературном ($T = 10^4$ К) плазмотроне на основе индукционных импульсных искровых разрядов;

- определена степень изменения параметра температуры в плазмотроне от мощности индукционных импульсных взрывов:

- выяснен характер изменения давления в плазмотроне от мощности индукционных импульсных взрывов.

7. Основные результаты, полученные при экспериментальных исследованиях P – T -режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод, систематизированы в виде следующих таблиц:

- зависимость температуры в плазмотроне от мощности индукционных импульсных взрывов;

- параметры изменения давления в плазмотроне от мощности индукционных импульсных взрывов;

- закономерность изменения параметров температур и давлений в зависимости от мощности индукционных импульсных взрывов.

8. С целью визуального анализа результатов экспериментальных исследований P – T -режимов превращения твердого графита в плазмоуглерод на низкотемпературном плазмотроне был составлен буклет фазовых диаграмм, на которых по одной оси координат откладывались параметры температуры, а по другой – давление. Системный и сравнительный анализ построенных диаграмм позволил выявить следующие закономерности:

- средняя кинетическая энергия сублимационных частиц углерода, зависит, прежде всего, от абсолютной температуры, создаваемой на плазмотронах;

- давление на плазмотроне прямо пропорционально концентрации сублимационных частиц углеводорода и абсолютной температуры.

9. Установлено, что при традиционном подходе основным методом производства синтетических алмазов и алмазных порошков остается преобразование графита в алмаз, в которых оптимальными диапазонами P – T -режимов являются: температура до 1600°C ,

давление около 6 ГПа в присутствии катализаторов – high-pressure-high-temperature, HPHT-метод.

10. Выяснено, что при ускоряющем напряжении до 10 кВ и токе разряда 0,2-0,5 А плотность потока распыляющих ионов из катодной плазмы достигает 100 мА/см². Осаждение части распыленных паров мишени на внутренней стенке полого катода свидетельствует о важной роли процесса вторичного распыления в повышении эффективности ионизации паров углерода.

11. В стационарном режиме горения разряда при устойчивой высоковольтной дуге до 20 кВ и эксплуатационном ресурсе катодной вставки - 250-300 ч доля ионов углерода в извлекаемом пучке составляет 0,05-0,10.

12. Свойства методов по аналогии нашим исследованиям выращенных слоев углерода: теплопроводность - $(1,18-1,19) \cdot 10^3$ Вт/(м·К), удельное электрическое сопротивление - 10^{12} Ом·м, коэффициент трения по стали - 0,08, термостойкость в инертной среде - 1673 К, шероховатость R_z - 6,425 нм, микротвердость - $\sim 10^{10}$ кг/м², работа выхода - 0,332 эВ.

13. Альтернативными методами получения синтетических алмазов являются детонационный синтез из взрывчатых веществ (ультрадисперсные алмазы) и химическое осаждение из паровой (газовой) фазы – Chemical Vapour Deposition, CVD-метод.

14. При ускоряющем напряжении до 10 кВ и токе разряда 0,2-0,5 А плотность потока распыляющих ионов из катодной плазмы достигает 100 мА/см².

15. Экспериментально установлено, что количество пара резко возрастает при приближении к температуре сублимации графита, т.е. при $T > 3000$ К. Ослабление в слое конденсированного пара приводит к трудно учитываемому занижению яркостной температуры, которое возрастает с ростом температуры [70, с. 496].

16. Методологический подход синтеза алмаза и по классической теории P - T -режимов перехода графит – раствор – алмаз требует колоссальных энергетических затрат, которые серьезно влияют на стоимость искусственных алмазов и, соответственно, намного повышает их по сравнению с природным алмазом.

17. Традиционная технология синтеза алмаза опирается на принципах классического теоретического прогноза P - T -режимов перехода графита в алмаз, разработанного проф. О.И. Лейпунским.

18. Формула открытия О.И. Лейпунского сформулирована следующим образом: "Теоретически установлена неизвестная ранее закономерность кристаллизации (синтеза) алмаза из углерода – образование алмаза в области его стабильности в жидкой среде, растворяющей углерод или вступающей с ним в нестойкие химические соединения, при давлении и температуре, большей 1400°K, отвечающих условию:

$$P > 5,5 + 26,4 \cdot 10^{-3} \text{ Т}^\circ\text{К тыс. атм. "}$$

19. Основные различия новой теории, предлагаемой нами, от классической теории синтеза алмаза из графита заключаются в следующем:

- классическую теорию синтеза алмаза из графита представляет система графит – жидкость (раствор)– алмаз, а новая теория состоит из системы графит – сублимация частиц углерода – алмаз, без жидкой фазы;

- для синтеза алмаза из графита по системе О.И.Лейпунского (графит – жидкость – алмаз) требуется температура не менее 2000 К (1727°С), а давление порядка 60 000 атм., а в новой теории (по системе графит – сублимация частиц углерода – алмаз) даже при атмосферном давлении с помощью индукционной катушки возможно сублимировать графит, т.е. температура сублимации не имеет ограничение;

- необходимые условия для среды по теории О.И. Лейпунского, состоящей из раствора металлов, где давление создается дорогостоящим гидравлическим аппаратом возможно поддержать в течение лишь нескольких минут, что позволяет выращивать искусственные алмазы размерами до 0,1-0,3 мм. В новой нашей теории требуемые условия для среды, возникающей из сублимационных ионов углерода, создаваемой индукционной катушкой методом непрерывно-прерывистым «электрическим взрывом» внутри плазмогенератора, можно поддержать от несколько суток до нескольких недель, а при необходимости несколько месяцев, что позволяет выращивать природные алмазы до размеров до 1-3 карат и более.

20. Традиционным аппаратам синтеза алмаза, основанным на процессах сублимации и конденсации ионов углерода, характерны не только сложность конструкции строения, но и выполнение процесса сублимации графита, а также колоссальные энергетические затраты,

вследствие чего получаемые искусственные алмазы стоят дороже, чем природные алмазы.

21. В новой конструкции плазмогенератора оптимальным агрегатом является индукционная катушка, представляющая собой трансформатор с высоким коэффициентом трансформации, которая использует наименьшую энергию, создает наибольшую электрическую дугу и воспроизводит «электрический взрыв».

22. Основной задачей индукционной катушки в новой конструкции является преобразование тока низкого напряжения (12 в) в ток высокого напряжения (от 6000 до 30000 в).

23. Индукционная катушка позволяет внутри плазмогенератора создавать электрическую дугу с температурой от 6 000 К до 30 000 К, параметры которого по сравнению с детонационной волной (давление 20-30 ГПа, температура 3000–4000 К) превышают от двух до десяти раз.

24. Источником питания индукционной катушки можно использовать автомобильную батарею напряжением 12 В или же обыкновенную электрическую сеть с понижающим трансформатором с 220 до 12 В.

25. Использование транзисторного коммутатора в плазмогенераторе дало возможность облегчить работу контактов прерывателя, поскольку через них проходит не весь ток первичной цепи, а лишь малый ток управления транзистором (до 1 А).

26. Прерывание тока в первичной цепи индукционной катушки с помощью транзистора дало возможность повысить вторичное напряжение за счет увеличения тока первичной цепи.

27. Экспериментальные опыты показали ошибочность выбора нами нанопорошков графита для синтеза алмаза, т.к. в процессах «электрических взрывов» они больше распыляются в виде твердых частиц, чем переход их в плазменное состояние. Главный их недостаток – они заполняют направляющую трубу, соединяющую плазмогенератор с ячейкой, снабженной зародышем-матрицей природного алмаза.

28. В системе конструкции нового транзисторного индикационного лабораторного плазмогенератора имеются цепь низкого напряжения (первичная цепь) и цепь высокого напряжения (вторичная цепь). В цепь низкого напряжения входят источники тока низкого напряжения (аккумуляторная батарея или электрическая сеть с понижающим трансформатором), включатель, добавочные

резисторы, первичная обмотка (W_1 индукционной катушки), прерыватель тока, конденсаторы и соединительные провода низкого напряжения. В цепь высокого напряжения входят вторичная обмотка (W_2) индукционной катушки, распределитель тока высокого напряжения, электроды и провода высокого напряжения.

29. В соответствии с технологическими условиями, новосозданных плазмогенераторов и на основе сущности теоретических положений новой теории по системе P - T -переходов графит–сублимация ионов углерода–выращивание зародыша природного кристалла алмаза десублимацией ионов углерода была построена принципиально новая фазовая диаграмма синтеза алмаза из графита способом сублимационных-десублимационных процессов ионов углерода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азимов Б.Г. Новая технология синтеза крупных алмазов // Респ. межв. науч. сборник «Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук». –Ташкент, 2011. С.289-291.

2. Азимов Б.Г. Новый подход в решении проблемы синтеза алмазов // Респ. межв. науч. сборник «Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук». –Ташкент, 2011. С.291-292.

3. Азимов Б.Г. и др. Патент на полезную модель FAR 20110086 от 21.11.2011. Двухкамерная плазмохимическая установка для синтеза крупных алмазов.

4. Азимов Б.Г. Анализ и систематизация оптимальных диапазонов $P-T$ -режимов перехода графита в плазменное состояние углерода на лабораторных плазмотронах // Респ. межв. науч. сборник «Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук». –Ташкент, 2013. С.327-328.

5. Азимов Б.Г. Основы теоретического прогноза $P-T$ -режимов перехода графита в плазменное состояние углерода. –Ташкент, ТашГГУ. 2014. 134 с.

6. Азимов Б.Г. Мини-устройство для плазменного синтеза крупного алмаза. tdtu.uz/dl/nurmurodov/1.htm.

7. Азимов Б.Г., Адизов А. О., Усмонов А. Г., Азимов З.Б. Плазмохимическая установка для синтеза крупных алмазов /// Респ. межв. науч. сборник «Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук». –Ташкент, 2012. С.314-315.

8. Азимов Б.Г., Исоков И.С., Абдуллаев Х.Г., Абдураимов С.М. ва б. Олмос ўстириш плазмотронига зарур энергияни йиғувчи экоэлектрэнергия тўплагич // Респ. межв. науч. сборник «Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук». – Ташкент, 2013. С.233-234.

9. Азимов Б.Г., Абдуллаев Х.Г., Исоков И.С., Юсуфжонов Ё.Ю. ва б. Олмос ўстириш плазмотронининг экоэлектрэнергия тўплагичини такомиллаштириш // Респ. межв. науч. сборник «Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук». –Ташкент, 2013. С.225-226.

10. Азимов Б.Г., Абидханов А., Абдураимов С.М., Каримов Р.Ш. Основные механизмы графитоалмазных превращений и развитие

новых теоретических положений синтеза искусственных алмазов // Респ. межв. науч. сборник «Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук». –Ташкент, 2013. С.328-330.

11. Азимов Б.Г., Абдуллаев Х.Г., Самадов А.У., Юсуфжонов Ё.Ю. Систематизация результатов аналитических исследований генезиса, структуры и свойств синтетических алмазов // Респ. межв. науч. сборник «Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук». –Ташкент, 2013. С.330-331.

12. Азимов Б.Г., Абидханов А., Абдуллаев Х.Г., Абдураимов. Исследование оптических характеристик углерода в окрестности тройной точки – твердое тело-жидкость-пар // Респ. межв. науч. сборник «Актуальные вопросы в области технических и социально-экономических наук». –Ташкент, 2013. С.332-333.

13. Андреев В.Д. О механизме образования алмаза при ударном нагружении // Синтетические алмазы, 1976. Вып.5 (47), С.12-20.

14. Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В. Экспериментальное исследование термических свойств углерода при высоких температурах и умеренных давлениях // УФН. 2002. Т. 172. № 8. С. 931-944.

15. Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В., Фортон В.Е. О параметрах плавления углерода // ТВТ. 1998. Т. 36. № 5. С. 740-745.

16. Афанасьев Д., Блинов И., Богданов А., Дюжев Г. и др. Образование фуллеренов в дуговом разряде // ЖТФ, 1994, Т.64. Вып.10. С. 76-90.

17. Афанасьев Ф.В., Дюжев Г.А., Каратаев В.И. Влияние заряженных частиц на процесс образования фуллеренов / Письма в ЖТФ. 1999, Т.25, Вып.5, С. 35-40.

18. Афанасьев Ф.В., Богданов А.А., Дайлингер Д., Дюжев Г.А. и др. Образование фуллеренов в присутствии водорода и кислорода // ЖТФ, 1999, Т.69. Вып.12. С.48-51.

19. Афанасьев Ф.В., Дюжев Г.А., Кругликов А.А. Потоки углерода из дугового разряда в режимах, оптимальных для получения фуллеренов // ЖТФ, 2001. Т.71, Вып.5. С.134-135.

20. Башарин А.Ю., Брыкин М.В., Марин М.Ю. и др. Пути повышения точности измерений при экспериментальном определении температуры плавления графита // ТВТ. 2004. Т. 42. № 1. С. 64-71.

21. Безруков В.А., Безруков Г.Н., Бутузов В.П. и др. Морфология кристаллов алмаза, синтезированных в широком интервале температур и давлений // Записки ВМО, 1966. ч. 95, вып. 1.
22. Бучнев Л.М., Смыслов А.И., Дмитриев И.А. и др. Экспериментальное исследование энтальпии квазимонокристалла графита // ДАН. 1984. Т.278. С.1109.
23. Верещагин Л.Ф. Твердое тело при высоких давлениях. –М., Наука, 1981. 286 с.
24. Верещагин Л.Ф., Калашников Я.А., Фекличев Е.М. и др. К вопросу о механизме полиморфного превращения графита в алмаз // ДАН. 1965. Т.162. № 5. С. 1027-1029.
25. Верещагин Л.Ф., Фатеева Н.С. Кривые плавления графита, вольфрама и платины до 60 кБар // ЖЭТФ. 1968. Т.55. Вып. № 4. С. 1145.
26. Виргильев Ю.С. Конструкционные углеродные материалы для установок термоядерного синтеза //Неорганические материалы. 1994. Т.30. № 7. С. с. 903- 916.
27. Галевский Г.В. Профессор Т. Холл и технология синтеза алмазов // Изв. ВУЗов, Цветная металлургия, 2010. №5. С.59-63.
28. Глазов А.А., Кузмяк М., Новиков Д.Л. и др. Ионный источник протонного ускорителя на 1 МэВ // ПТЭ. 1964. №1. С.34-36.
29. Голянов В.М., Григорьев В.Б. // ДАН, 1985. Т.215. № 6. С. 1485.
30. Гончаров А.Ф., Макаренко И.Н., Стишов С.М. Графит при давлении до 55 ГПа: оптические свойства и комбинационное рассеяние света, аморфный углерод // ЖЭТФ 1989 Т.96. Вып.2. № 8. С.670-673.
31. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В., Лукьянович В. М. и др. О нитевидных кристаллах алмаза // ДАН. 1968. Сер. физ.-мат., 181. № 5.
32. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. –М.: Наука, 1977. 115 с.
33. Долматов В.Ю., Веретенникова М.В., Марчуков В.А., Сушев В.Г. Современные промышленные возможности наноалмазов // ФТТ. 2004. Т.46. Вып. 4. С. 596–600.
34. Дюжев Г.А., Акимов Н.И. Дуговой разряд с испаряющим электродом (почему род буферного газа влияет на процесс образования фуллеренов) // ЖТФ. 2001. Т.71. Вып.10. С.41-47.
35. Дюжев Г.А., Каратаев В.И. Где в дуговом разряде образуется фуллерены? / ФТТ, 1994. Т.36. №9. С.2795-2798.

36. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены // УФН, 1993. Т.163. №2. С. 33-60.
37. Елецкий А.В., Смирнов Б.М. Фуллерены и структуры углерода // УФН. 1995. Т.165. №9. С. 977-985.
38. Иванова В.С., Фолманис Г.Э. От наноматериалов – к интеллектуальным нанотехнологиям // Металлургия машиностроения. 2007. № 1. С. 2-10.
39. Использование плазмы в химических процессах. Под ред. Р.Ф.Баддура и Р.С.Тимминса. – М., Мир, 1970. 256 с.
40. Керл Р.А. Истоки открытия фуллеренов: эксперимент и гипотеза (нобелевские лекции по химии – 1996) // УФН. Т.168. №3. с.331-342. 1998. H.W.Kroto, et al “C₆₀ –buckminster fullerene”. Nature. V. 318, 1985, p.162-163.
41. Кириллин А.В., Малышенко С.П., Шейндлин М.А., Евсеев В.П. Исследование фазовых превращений конденсированная фаза-газ углерода в окрестности тройной точки графит-жидкость-пар до давлений 400 бар. // ДАН, 1981, Т. 257, №6, С.1356.
42. Кириллин А.В., Шейндлин М.А., Коваленко М.Д., Живописцев В.С. Экспериментальное исследование давления пара углерода в области температур 5000-7000 К с использованием стационарного лазерного нагрева // ТВТ. 1985. Т. 23. Вып. № 4. С. 699-706.
43. Коваль Б.А., Проскуровский Д.И., Трегубов В.Ф., Янкелевич Е.Б. О величине давления на катод при взрывной электронной эмиссии. / Письма в ЖТФ. 1979. Т.5, №5, С.603.
44. Коробенко В.Н. Экспериментальное исследование свойств жидких металлов и углерода при высоких температурах. Автореф. дисс. физ.-мат. наук. –М.: ОИВТ РАН, 2001.
45. Коробенко В.Н., Савватимский А.И. Удельное электросопротивление жидкого углерода // ТВТ. 1998. Т. 36. № 5. С. 725.
46. Кускова Н.И., Рудь А.Д., Уваров В.Н., Ивашук Л.И. и др. Электровзрывные методы синтеза углеродных наноматериалов // Металлофизика и новейшие технологии. 2008. Т.30. № 6. С. 833-847.
47. Кускова Н.И., Рудь А.Д., Бакларь В.Ю., Ивашук Л.И. Физические аспекты формирования различных аллотропных форм наноразмерного углерода в процессе электровзрыва // ЖТФ. 2010. Т.80. вып. № 9. С. 57-62.

48. Лебедев С.В., Савватимский А.И. Электросопротивление графита в широкой области конденсированного состояния // ТВГ, 1986, Т.24, №5. С.892.
49. Лейпунский О.И. Об искусственных алмазах // Успехи химии, 1939. Вып. 8. С. 1519-1534.
50. Лукаш В.А. и др. Методы синтеза сверхтвердых материалов с помощью взрыва // Синтетические алмазы, 1976. Вып. 5(47), С.21-26
51. Масайтис В.Л., Селивановская Т.В. Ударно-метаморфизованные породы и импактиты Попигаевского метеоритного кратера. // Записки ВМО, 1972. Ч.101. Вып. 4.
52. Матюшенко Н.Н., Стрельницкий В.Е., Романов А.А и др. Кинетика и механизм гомогенной графитации углерода / Докл. АН УССР, 1976. Сер. А, № 5. С. 459-461.
53. Месяц Г.А., Проскуровский Д.И. Импульсный электрический разряд в вакууме. –Новосибирск: Наука, 1984. 256 с.
54. Новиков Н.В., Богатырева Г.П., Волошин М.Н. Дегонационные алмазы в Украине // ФТТ: 2004. Вып.4. Т.46. С.585-590.
55. Орлов Ю.Л. Минералогия алмаза. –М.: Наука, 1984. 264 с.
56. Павловский М.Н., Дракин В.П. К вопросу о металлической фазе углерода // Письма ЖЭТФ. 1966. Т. 4. № 5. С. 169-172.
57. Садуллаев А.Ш., Акбаров Р.Ф., Азимов Б.Г. Состояние технологии синтеза алмазов и новый способ их наращивания // Техника юлдузлари. –Ташкент, 2011. №1-2. С.145-148.
58. Савватимский А.И. Плавление графита и жидкий углерод / УФН 2003. Т. 173. №12. С. 1371-1379.
59. Сверхтвердые материалы. Получение и применение: в 6 т. - Т 1: Синтез алмаза и подобных материалов / В.З. Туркевич и др.; под ред. А.А. Шульженко. –Киев: ИСМ им. В.Н. Бакуля, ИПЦ «Алкон» НАНУ, 2003. 320 с.
60. Семенов А.П., Семенова И.А. Плазменный источник ионов газов, паров и ионов углерода на основе отражательного разряда с полым катодом и получение наноструктурированных слоев углерода со свойствами алмаза // Химическая физика и мезоскопия. 2011. Т.13, №1. С. 126-133.
61. Семенов А.П. Техника нанесения тонких пленок распылением ионным пучком (обзор) // ПТЭ. 1990. №4. С. 26-42.

62. Семенов А.П. Выращивание тонких пленок высокотемпературных сверхпроводников распылением ионным пучком (обзор) // ПТЭ. 1993. №2. С. 11-27.

63. Семенов А.П. Источники распыляющих ионных пучков на основе разрядов с холодным катодом (обзор) // ПТЭ. 1996. №4. С. 3-14.

64. Семенов А.П. Эмиссия ионов из разряда с полым катодом в режиме проникновения плазмы в высоковольтный ускоряющий промежутки // ЖТФ. 2005. Т.75, вып. 4. С. 42-47.

65. Семенов А.П. Плазменный источник ионов // ПТЭ. 1984. №5. С. 23-24.

66. Семенов А.П., Мохосоев М.В. Ионный ток на выходе катодной полости ячейки Пеннинга // ТВТ. 1984. Т.22. №1. С. 164-165.

67. Семенов А.П. Характеристики отражательного разряда с коробчатой катодной полостью и эмиссионные свойства плазмы разряда // ЖТФ. 2007. Т.77. Вып.2. С. 131-135.

68. Семенов А.П. Пучки распыляющих ионов: получение и применение. – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 1999. 207 с.

69. Семенов А.П., Семенова И.А., Троян Г.В. Плазменный источник ионов газов и металлов на основе разряда низкого давления с полым катодом // Тр. III Междунар. Крейнделевского семинара «Плазменная эмиссионная электроника». – Улан-Удэ: Изд-во БНЦ СО РАН, 2009. С. 100-104.

70. Сенченко В.Н., Шейндлин М.А. Экспериментальное исследование калорических свойств вольфрама и графита в окрестности их точек плавления // ТВТ. 1987. Т. 25, № 3. С. 492-496.

71. Сергейчев К.Ф., Лукина Н.А., Большаков А.П., Ральченко В.Г. и др. // Прикладная физика. 2008. № 6. С. 39-43.

72. Сергейчев К.Ф., Лукина Н.А., Большаков А.П., Арутюнян Н.Р. и др. Рост поликристаллического алмаза в плазме СВЧ-факела // Прикладная физика. 2009. № 6. С. 108–113.

73. Спицын Б.В., Алексенко А.Е. Развитие работ по химической кристаллизации алмаза в ИХФ РАН / Современные проблемы физической химии. – М.: Граница, 2005. С. 350-368.

74. Спицын Б.В., Алексенко А.Е., Ботев А.А., Буйлов Л.Л. и др. Алмазные пленки, пластины и монокристаллы: синтез из газовой фазы, свойства, применение: Сб. Исследование углерода – успехи и проблемы. – М.: Наука, 2007. 206 с.

75. Спицын Б.В. Химическая кристаллизация алмаза. Автореф. дисс. доктора химических наук в форме науч. докл. –М: 1993. 53 с.
76. Стрельницкий В.Е., Падалка В.Г., Вакула С.И. Некоторые свойства алмазоподобных углеродных пленок // ЖТФ, 1978. № 48, С. 377.
77. Трефилов В.И., Саввакин Г.И., Скороход В.В., Солонин Ю.М. и др. Особенности структуры ультрадисперсных алмазов, полученных высокотемпературным синтезом в условиях взрыва // ДАН. 1978. Т.239. № 4. С. 838-841.
78. Трунин Р.Ф., Подурец М.А., Моисеев Б.Н., Симаков Г.В., Попов Л.В. // ЖЭТФ. 1969. Т.56. С.1172–1174.
79. Фатеева Н.С., Верещагин Л.Ф. К вопросу о кривой плавления графита до 90 кбар // Письма ЖЭТФ. 1971. Т.13. С. 157.
80. Фатеева Н.С., Верещагин Л.Ф., Кривые плавления графита, вольфрама и платины до 60 кБар // ЖЭТФ. 1968. Т.55. № 4. С. 1145.
81. Ходорковский М.А., Артамонова Т.О., Мурашов С.В., Шахмин А.Л. и др. Исследование состава высших фуллеренов при абляции углеродсодержащих материалов // ЖТФ. 2005. Т.75. Вып. 10. С.51–54.
82. Чайковский Э.Ф., Розенберг Г.Х. Фазовая диаграмма углерода и возможность получения алмаза при низких давлениях // ДАН, 1985, Т.279, № 6. С. 1372-1375.
83. Чайковский Э.Ф. Пузиков В.М., Семенов А.В. Осаждение алмазных пленок из ионных пучков углерода // Кристаллография. 1981. Т. 26, № 1. С. 219-222.
84. Шейндлин М.А., Сенченко В.Н, Экспериментальное исследование термодинамических свойств графита в окрестности точки плавления // ДАН. 1988. Т. 298, № 6. С. 1383-1386.
85. Шейндлин М.А. Диаграмма состояния углерода в области высоких температур // ТВТ. 1981. Т. 19. № 3. С. 630-648.
86. Яфаров Р.К. Самоорганизация наноалмазных кристаллитов в неравновесной СВЧ-плазме низкого давления // ЖТФ. 2007. Т.77. Вып.1. С. 79-84.
87. Aisenberg S., Chabot R. Ion-beam deposition of diamondlike carbon film // J. Appl. Phys. 1971. V.42. No.7. P.2953-2958.
88. Alder B.J., Christian R.H. Behavior of strongly shocked carbon. // Phys. Rev. Lett., 1961, V. 7. P. 367
89. Aust R.B. and Drickamer H.G. (U.S.A.) – Carbon: A new crystalline phase // Science, 1963, V. 140, No. 3568. P. 817-819.

90. Baitin A.V., Lebedev A.A., Romanenko S.V., Senchenko V.N., Sheindlin V.F. The melting point and optical properties of solid and liquid carbon at pressures of up to 2 kbar // High Temperatures - High Pressures. 1990. V. 21. No. 1. P.157-170

91. Basharin A.Yu., Fortov V.E., in 14th Symposium on Thermophysical Properties, June 25-30, 2000, Boulder, CO USA. Abstracts (Eds W M Haynes, B A Stevenson) (Boulder, CO: National Institute of Standards and Technology, 2000). P. 159

92. Basset J. Fusion du graphite sous pression d'argon de 1 a 11500 kg/cm² // J. de Physique. 1939. No 5. P. 217-228.

93. Bell P.M., Mao H.K., Goettel K.A. // Science. 1984. V. 226. –P. 542.

94. Berman R., Simon F. On the graphite – diamond equilibrium. // Zs. Electrochem.. 1955. Bd. 59, N 5. S. 335.

95. Biswas R., Martin R. M. Needs R. J., Nielsen O. H. // Ibidem, P. 3210.

96. Bundy F.P, Kasper J.S. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. –P. 3437

97. Bundy F.P. Direct conversion on graphite to diamond in static pressure apparatus // Science. 1962. 137, P. 3535.

98. Bundy F.P. Melting of Graphite at Very High Pressure // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. P. 618-630.

99. Bundy F.P. Pressure-temperature phase diagram of elemental carbon// Physica A. 1989. V. 156. P. 169-178.

100. Bundy F.P., Hall H.T., Strong H.M., Wentorf R.H. Press release, USA, February, 1955.

101. Bundy F.P., Bovenkerk H. P., Strong H. M., Wentorf R. H., Jr. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. –P. 383.

102. Bundy F.P., Basset W.A., Weathers M.S. et al. The Pressure-Temperature Phase and Transformation Diagram for Carbon; Updated Through 1994 // Carbon. 1996. V. 34, № 2. P. 141–153.

103. Boppart, H., van Straaten, J. & Silvera, I.F. Raman spectra of diamond at high pressures // Phys. Rev. Ser. B. 1985ю V. 32. P. 1423–1425.

104. Breger J.A. Formation of uranium ore deposits. –Vienna, 1974. –P. 99.

105. Brorson S. D. et al. Femtosecond room-temperature measurement of the electron-phonon coupling constant λ in metallic superconductors. // Phys. Rev. Lett. 1990. V. 64. P. 2172-2175.

106. Capitelli M., Colonna G., Hassouni K., Gicquel A. Plasma. // Chem. Proc., 1996, V. 16, p. 153
107. Chang K.I., Cohen M.L. / Ibidem. 1984. V. 30. P. 5376; 1985. V. 31. –P. 7819.
108. Cezairliyan A., Müller A.P. Radiance Temperature (at 653 nm) of Tungsten at Its Melting Point // Int. J. of Thermophysics. 1982. V. 3, № 1. P.89-99.
109. Clarke R., Uher C. // Adv. Phys. 1984. V. 33. P. 346.
110. Corrigan F.R., Bundy F.P. // Ibidem. 1975. V. 63. P. 3812.
111. Decarli P.S., Jamieson J.C. Formation of diamond by explosive shock // Science. 1961. V. 133, № 3467. P. 1821-1822.
112. Diehl R. - Z. Deutsch. gemmol. Ges., 1977, Bd. 26, № 3, S. 128.
113. Downer M.C., Ahn H., Reitze D.H., Wang X.Y. Electrical Resistivity of Liquid Carbon Determined by Femtosecond Spectroscopy // Int. J. Thermophys. 1993. V.14. –P. 361-370.
114. Funer, M. Wild C. and Koidl P. Novel microwave plasma reactor for diamond synthesis // Appl. Phys. Lett. 1998 v. 72(10) P. 1149-1151.
115. Furuse T., Suzuki T. et al // Appl.Phys. Lett., 1978. V. 33. P. 317.
116. Go S., Bilz H., Cardona M. // Phys. Rev. Lett. 1975. V. 34. P. 580.
117. Gust W.H. Phase transition and shock compression parameters at 120 GPa for three types of graphite and amorphous carbon // J. Phys Rev. B. 1980. V. 22. No 10. P. 4744-4756.
118. Hanfland M., Syassen K., Fahy S., Louie S.G., Cohen M.L. // Ibidem. Rev. Ser. B. 1985. V. 31. P. 6896.
119. Hanfland, M., Syassen, K. A Raman-study of diamond anvils under stress // J. Appl. Phys. 1985. V. 57. P. 2752-2756.
120. Hanneman R.E., Strong H.M., Bundy F.P. Hexagonal diamonds in meteorites // Science, 1967, V. 155. N 995. P. 3765.
121. Haufler R.E. // J. Phys. Chem. 1990, V. 94, P. 8694.
122. Human T., Nsang K., Drobot A., Lane B., Casey J., Post R. // J. Vac. Sci. Technol., 1994. V. 12. P. 1474.
123. Jamieson J.C. Crystal Structures at High Pressures of Metallic. Modifications of Silicon and Germanium // Science, 1963. V.139. P. 845-847
124. Jin Q., Yang W., Liang F., Zhang H. et al. // J. of Analyt. Atomic Spectrom. 1998. V. 13. P. 377-384.

125. Joseph M., Sivakumar N. and Manoravi P. // Carbon 2002. V. 40 P. 2031
126. Kamo M., Sato Y., Matsumoto S., Setaka N. Diamond synthesis from gas phase in microwave plasma // J. Crystal Growth. 1983. V. 62. P. 642
127. Kawai, //1971; реф. в журнале IDR, v. 30, №360, November, 1970.
128. Kennedy C.S., Kennedy G.C. The equilibrium boundary between transformation an diammond //J. Geophys. Res., 1976. V. 81. No. 14. P. 2467-2470.
129. Kerley G.I., Chhabildas L. // Sandia Report Sand 2001-2619 (2001) P. 50
130. Korobenko V.N., Savvatimskiy A.I. In Temperature. Its Measurement am // Control in Science and Industry V. 7 (AIP Conf. Proc., V. 684, Ed. D C Ripple) (Melville, NY: AIP, 2003) P. 783.
131. Korobenko V.N., Savvatimski A.I., Chert R. Graphite melting and Properties of liquid carbon //Int. J. Termophys. 1999. V. 20, N 4. P. 1247-1256.
132. Kratschmer W. et. al. // Chem. Phys. Let., 1990, V. 190, P.167.
133. Mao H.K., Bell P.M. //Science. 1978. V. 200. P. 1145.
134. Matsubara H., Sakuma T. // J. Mater. Sci., 1990. V. 25, P. 4472.
135. Matsumoto S., Sato Y., Tsutsumi M., Setaka N. Growth of Diamond Particles from Methane-Hydrogen Gas // J. Mater. Sci. 1982. V 17. P. 3106-3112.
136. McSkimin H. J., Andreatch P. // J. Appl. Phys. 1972. V. 43. P. 2944.
137. Meijer G.J. and Bethune D.S. Laser – New Approach to the Study of Fullerenes. // J. Chem. Phys., 1990. V 93, P 7800-7802.
138. Musella M., Ronchi G., Brykin M., Sheindlin M. The molten state of graphite: an experimental study // J. Appl. Phys. 1998. V. 84. No. 5 . P. 2530-2537.
139. Musgrave M. // J. P.Proc. Phys. Soc. 1964. V. 84. P. 585.
140. Netherlands Patent Release No. 6506395, Nov. 22, 1965. – E. I. Du Pont de Nemours and Co.
141. Okoli S., Haubner R., Lux B. // J. Physique, 1991, VI, –P.923.
142. Parsons B. // J. Proc. Roy. Soc. Ser. A. 1977. V. 352. P. 397.
143. Pierson O.H. Hand book of Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications. Park Ride, New Jersey. USA: Noes Publications, 2003. 419 p.

144. Pottlacher G., Hixson R., Melnitzky S., Kashnitz E., Winkler M., Jager H. Thermophysical properties of POCO AXF-5Q graphite up to melting // *Thermochimica Acta*, 1993. V. 218, P. 183-193.

145. Putel A.R., Oterian K.A. Overgrowths on diamond at atmospheric pressure // *J. Cryst. Growth*, 1979, V. 46, № 5, P. 706-708.

146. Rossini F.D., Jessup R.S. Heat and free energy of formation of carbondioxide and of the transition between graphite and diamond // *J. Res. National Bur. Stand. USA*. 1938. V. 21. P. 491-513.

147. Rud A.D., Perekos A.E., Ogenko V.M. // *J. Non-Crystalline Solids*. 2007. V. 353. P. 3550-3654.

148. Savvatimski A.I., Fortov V.E. and Cheret R. Thermophysical properties of liquid metals and graphite, and diamond. // *High Temp -High Press*. 1998. V. 30. P. 1-18.

149. Shaner J. W., Brown J.M. et al. Sound Velocity of Carbon at High Pressures // *J. De Phys*. 1984. V. 45. No. 235-237.

150. Spitsyn B.V., Bouilov L.L. and Derjaguin B.V. Growth of diamond on diamond and another surfaces // *J.Cryst. Growth*. 1981. V. 52. P. 219-226

151. Trueb L.F. Microstructural Study of Diamonds and Monderate Explosive Shock Pressure. // *J. Appl. Phys*. 1971. V. 42, № 2. P. 503-510.

152. Uchinokura K., Sekine T., Matsuura E. Critical-point analysis of the two-phonon. Raman spectrum of silicon // *J. Phys. Chem. Solids*. 1974. V. 35, № 2. P. 171-180.

153. Van Vechten J.A. // *J. Phys. Rev. Ser. B*. 1973. V. 7. P. 1479-1507.

154. Weigel C., Messmer R.P., Corbet J. W. LCAO band structure of diamond // *Solid State Commun*. 1973. V. 13. № 4. P. 723-726.

155. Weissmantel C., Reisse G. et at. Coatings By Ion Beam Methods // *Thin Solid Films*, 1979, V. 63. №2. P. 315-325.

156. Wentorf Jr.R.H., Bovenkerk H.P. On the origin of natural diamonds // *J. Astrophys*. 1961, V.134, № 3.

157. Wentorf Jr.R.H.. Bovenkerk H.P. Preparation of semiconducting diamonds // *J. Chem. Phys.*, 1962, V. 36, № 8. P. 1987-1990.

158. Wentorf R.H. Diamond synthesis // *Advanced chemical physics*. -1965. V. 9. P. 365-404.

159. Whittaker A.G. Carbon: A New View of Its High-Temperature Behavior // *Science*. 1978. V. 200, №4343. P. 763-764.

160. Whittaker A.G. The controversial carbon solid-liquid-vapour triple point // *Nature*. 1978. V.276, №5689. P. 695-696.

161. Yang Y.A., Xia P., Al., JunKin, Bloowfield L.A. Direct Ejection of clusters from Nonmetallic solids during laser vaporization // Physical Review Letters, 1991. V. 66, № 9 P. 1205-1208.

162. Xu J.A., Mao H.K., Bell P.M. Paper presented at the 10th Intern. Association for the Advancement of High Pressure Science and Technology: Intern. High Pressure Conference. Amsterdam, July 8-11, 1985. –New York: North-Holland.

163. Zhou S., Zhihao Z., Ning X., Xiaofeng Z. // Mater. Sci. Eng., 1994, v. 25, –P. 47.

164. <http://www.webois.org.ua/jewellery/stones/sintetica7.htm>.
Технология производства синтетических алмазов.

165. <http://www.chem.msu.ru/rus/chair/engmat/2.html>. Синтез алмазов.

166. <http://ross-nauka.narod.ru/05/05-101.html>. Научное открытие "Закономерность образования алмазов (создание искусственных алмазов из графита)"

167. chemlib.ru/books/item/f00/s00/z0000010/st006.shtml. Три периода в истории синтеза алмаза.

168. <http://ufn.ru/ru/articles/1970/7/q/>. Райзер Ю.П. Физические основы теории трещин хрупкого разрушения // УФН 1970. 101, вып. 2, С. 569–569.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	3
1. СОСТОЯНИЕ ВОПРОСА СИНТЕЗА ИСКУССТВЕННЫХ АЛМАЗОВ.....	6
1.1. Состояние вопроса теории P – T -режимов превращения графита в плазмоуглерод	6
1.2 Состояние вопроса лабораторных и экспериментальных исследований	10
2 АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОНСТРУКЦИИ, ТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ПРИНЦИПА РАБОТЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ ПЛАЗМОТРОНОВ ПО СИНТЕЗУ АЛМАЗОВ	12
2.1 Анализ конструкции лабораторных низкотемпературных плазмотронов.....	12
2.2 Анализ технических характеристик и принципа работы низкотемпературных лабораторных плазмотронов.....	21
2.3 Систематизация результатов аналитических исследований.....	30
3 ЛАБОРАТОРНЫЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ P – T -РЕЖИМОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТВЕРДОГО ГРАФИТА В ПЛАЗМОУГЛЕРОД НА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ ПЛАЗМОТРОНЕ	33
3.1 Анализ данных по лабораторным и экспериментальным исследованиям P – T -режимов превращения графита в плазмо- углерод на низкотемпературном плазмотроне.....	33
3.2 Проведение экспериментальных исследований P – T - режимов превращения графита в плазмоуглерод на низкотем- пературном плазмотроне.....	42
3.3 Систематизация результатов экспериментальных исследований.....	49

4 АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ КОНСТРУКЦИИ, ТЕХНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ПРИНЦИПА РАБОТЫ СРЕДНЕ- И ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЛАБОРАТОРНЫХ ПЛАЗМОТРОНОВ ПО СИНТЕЗУ АЛМАЗОВ	52
4.1 Анализ конструкции и технических характеристик средне- и высокотемпературных лабораторных плазмотронов.....	52
4.2 Анализ принципа работы средне- и высокотемпературных лабораторных плазмотронов.....	57
4.3 Систематизация результатов аналитических исследований..	79
5 РАЗРАБОТКА ТЕОРИИ P - T -РЕЖИМОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГРАФИТА В ПЛАЗМОУГЛЕРОД	81
5.1 Анализ данных по теории P - T -режимов превращения графита в плазмоуглерод.....	81
5.2 Проведение экспериментальных исследований результатов теоретического прогноза P - T -режимов превращения графита в плазмоуглерод.....	85
5.3 Систематизация результатов исследования и разработка теории P - T -режимов превращения графита в плазмо- углерод.....	102
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	105
ЛИТЕРАТУРА.....	111

Азимов Ботир Ганиевич

**БЕСКОНТАКТНЫЙ ТРАНЗИСТОРНЫЙ
ИНДУКЦИОННЫЙ ПЛАЗМОГЕНЕРАТОР –
ОСНОВА ПРИ РАЗРАБОТКЕ НОВОЙ ТЕОРИИ
P–T- РЕЖИМОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ ГРАФИТА
В ПЛАЗМОУГЛЕРОД**

Редакторы: Покачалова Н.С.
Ахметжанова Г.М.
Каримова Ф.А.

Технический редактор: Кудратов Н.Х.

*Подписано к печати 28.03.2014 г. Формат 60х84 1/16.
Объем 7,33 п.л. Тираж 50 экз. Заказ № 377.*

*Отпечатано в типографии ТГТУ. г.Ташкент,
ул.Талабалар 54. тел: 246-63-84.*

6994=