

УДК 546.02:553.81

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ПОДТВЕРЖДЕНИЕ СИНТЕЗА АЛМАЗА В ПРОЦЕССЕ КАВИТАЦИИ

© 2004 г. Академик Э. М. Галимов, А. М. Кудин, В. Н. Скоробогатский,  
В. Г. Плотниченко, О. Л. Бондарев, Б. Г. Зарубин, В. В. Страздовский,  
А. С. Аронин, А. В. Фисенко, И. В. Быков, А. Ю. Баринов

Поступило 04.12.2003 г.

Ровно 30 лет назад в журнале “Nature” была опубликована статья, в которой одним из авторов настоящей работы теоретически обосновывалась возможность синтеза алмазов в процессе кавитации в быстротекущей жидкости [1]. В этой и последующих работах [2, 3] рассматривались варианты кавитационного синтеза алмазов в природе. Суть идеи состояла в следующем. При быстром подъеме флюида, прорывающегося из мантии к поверхности Земли через формируемый им узкий канал-трещину, возникают резкие перепады внутреннего давления. В соответствии с уравнением Бернулли давление в движущейся жидкости обратно пропорционально квадрату скорости. Поэтому в сужении происходит падение давления, приводящее к возникновению пузырьков газа. Когда флюид вновь попадает в расширение, давление восстанавливается и происходит схлопывание пузырьков. При этом, как показывает расчет, давление может возрастать на несколько порядков. Давление при схлопывании пузырьков, заполненных углеродсодержащим газом, оказывается, как показывает расчет, достаточным для синтеза алмаза [1]. В работах [1, 2] предполагалось, что флюид содержал  $\text{CO}_2$ , но последующий анализ скоростей диффузии из среды схлопывания показал, что достаточной скоростью диффузии обладает только водород. Поэтому исходным должен быть углеводородный субстрат, например, метан.

В настоящей работе авторы поставили своей целью воспроизвести процесс кавитационного синтеза в экспериментальных условиях.

В качестве рабочего вещества был выбран бензол. Бензол является маловязкой жидкостью с высоким давлением насыщенного пара при нормальных условиях и высоким отношением углерода к водороду ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ).

Принципиальная схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Установка включает: полости (1) и (4), в которых происходит поджигание порохового заряда; подвижные поршни  $q_1$  и  $q_2$ , связанные между собой штоком с замковым устройством, позволяющим расцепить поршень  $q_2$  при достижении им крайнего положения; полости (2) и (3), заполненные рабочей жидкостью (бензолом); сопловой блок, выполненный в виде трубки Вентури. Работа установки происходит следующим образом: под действием давления пороховых газов, образовавшихся в полости 1, поршень  $q_1$  приходит в движение и вытесняет жидкость из полости 2 в полость 3 через сопло. При этом в наименьшем сечении сопла возникает растягивающее напряжение, что приводит к образованию паровых пузырьков (первая фаза кавитации), которые попадают в полость 3. При перемещении поршня  $q_2$  в крайнее правое положение (рис. 1) происходит накол капсюльной втулки и срабатывание порохового заряда в полости 4. Под действием образующихся пороховых газов в полости 4 поршень  $q_2$  получает импульс в обратном направлении, увеличивая давление в полости 3 и создавая условия для энергичного схлопывания паровых пузырьков.

При проведении экспериментов измерялись давления с помощью пьезометрических датчиков в полостях и в сопле. В методических экспериментах (при исключении операции поджига пороха в полости 4) замерялись скорости поршней и разрежение в полости 3. Уровни рабочих давлений находились в диапазоне 120–150 МПа, разрежение в полости 3 составляло около 0.02–0.04 МПа, скорости поршней  $q_1$  и  $q_2$  были около 2 м/с. Измерение тем-

*Институт геохимии и аналитической химии  
им. В.И. Вернадского  
Российской Академии наук, Москва  
Московский государственный технический  
университет им. Н.Э. Баумана  
Научный центр волоконной оптики  
при Институте общей физики им. А.М. Прохорова  
Российской Академии наук, Москва  
Институт физики твердого тела  
Российской Академии наук, Москва*

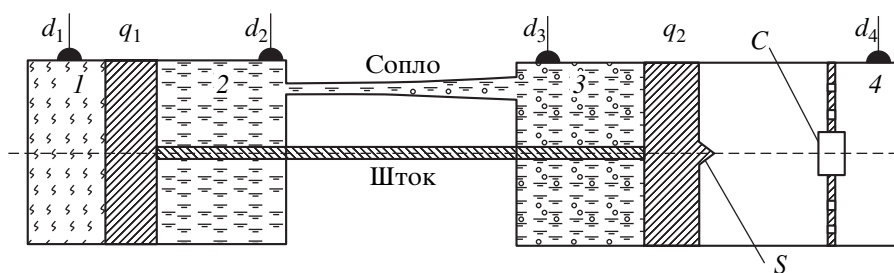


Рис. 1. Принципиальная схема экспериментальной установки;  $d_1-d_4$  – датчики давления,  $C$  – капсульная втулка,  $S$  – боек.

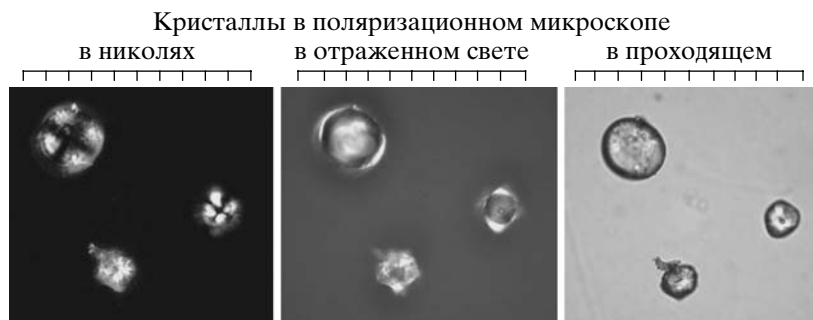


Рис. 2. Вид под микроскопом частиц, полученных в кавитационном эксперименте при скрещенных николях, в отраженном и проходящем свете. Масштаб: одно деление шкалы – 1 мкм.

пературы в полости 3 показало, что заметное изменение температуры жидкости в ходе процесса отсутствует, что позволило в дальнейшем при проведении теоретических исследований считать жидкость баротропной и изотермической.

Рабочий режим в экспериментальной установке адекватно имитирует вторую фазу процесса кавитации: кавитационное схлопывание пузырьков, происходящее в полости 3 в условиях, отвечающих восстановлению давления после выхода пузырьков из трубки Вентури.

После эксперимента жидкость сливали из рабочего цилиндра. Взвешенные частицы осаждали центрифугированием. Затем переводили в чашечку Петри и просматривали под микроскопом. Значительная часть осажденного вещества представляла собой темноцветную бесформенную массу. В этой массе, однако, встречались яркие частицы микронных размеров. В скрещенных николях анализатора оптического микроскопа многие из этих частиц давали отчетливую полярографическую картину в виде креста (рис. 2). В отраженном свете в центральной части подобных частиц всегда присутствовало отчетливо заметное включение бурого цвета. На рис. 2 это включение хорошо просматривается у крайней справа частицы.

Осадок после центрифугирования и очистки анализировали при помощи ИК-спектрометра Фурье "PU 9804 Philips". Навески двух исследуе-

мых проб массой 0.75 и 1 мг размалывали в механической мельнице с 40 мг КВг и прессовали в таблетки диаметром 10 мм. В спектрах присутствуют частоты, отвечающие функциональным группам органических соединений. Углерод  $\text{CH}_2$ -групп диагностируется по асимметричным и симметричным валентным колебаниям  $\nu_{as} = 2921 \text{ см}^{-1}$ ,  $\nu_s = 2851 \text{ см}^{-1}$ , а также по деформационным ножничным и маятниковым колебаниям  $1468 \text{ см}^{-1}$  и  $721 \text{ см}^{-1}$ . Помимо полос поглощения органических соединений, в спектре заметны линии  $\nu = 2662, 2510, 2170, 2077 \text{ см}^{-1}$ , которые можно интерпретировать как полосы обертоновых и составных частот продольных и поперечных оптических и акустических колебаний решетки алмаза. Однако некоторые характерные частоты кавитационных алмазов сдвинуты относительно синтетических алмазов в высокочастотную область спектра на несколько десятков обратных сантиметров.

Возникновение органических соединений, в том числе полимерного характера, при возбуждении кавитации в бензоле совершенно естественно, и само их присутствие является косвенным свидетельством реализации режима кавитации в использованном в данной работе устройстве.

Однако нас интересовала прежде всего природа упомянутых ярких частиц, наблюдаемых под микроскопом. Вещество, осажденное из бензола, обрабатывали в хлорной кислоте при  $80-218^\circ\text{C}$  в

**Таблица 1.** Дифракционные данные о составе полученных в ходе кавитационного эксперимента агломератов частиц, содержащих алмазную фазу

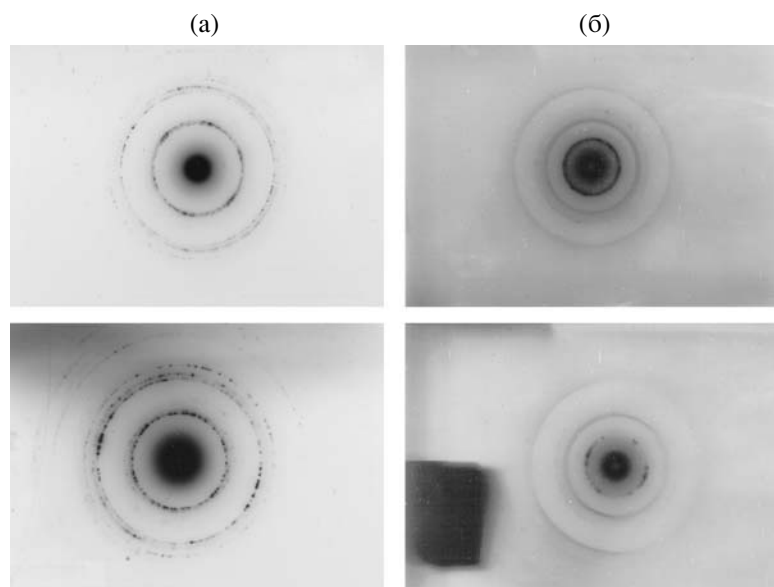
Номер линии	Экспериментальные данные				Табличные данные			
	$d_{hkl}$							
	Участки, содержащие алмазную фазу			Участки, не содержащие алмазную фазу	Алмаз		Графит	
	6001995	6601997	6002000		$HKL$	$d_{hkl}$	$HKL$	$d_{hkl}$
1	2.08	2.08	2.08	3.37	111	2.06	002	3.38
2	1.25	1.25	1.25	2.12	220	1.26	100	2.12
3	1.16	1.16	1.16	1.69	–	–	004	1.69
4	1.07	1.07	1.08	1.23	311	1.08	110	1.227
5	–	–	–	1.12	331	0.82	006	1.12

течение 10 ч для удаления органической компоненты и исследовали при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEM-100CX. В табл. 1 приведены данные для исследованных образцов, вычисленные по электронограммам, и для сравнения даны табличные данные для алмаза и графита. Как можно заключить из табл. 1, в ряде участков исследованных частиц с большой вероятностью идентифицируется алмазная фаза. В других участках углерод, скорее, представлен графитом.

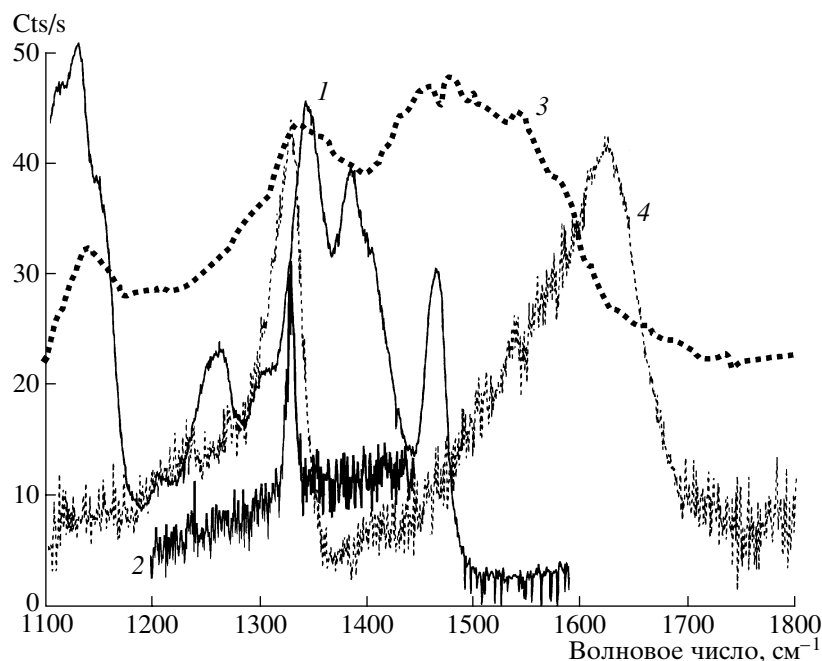
Частицы в целом представляют собой агрегацию кристаллитов нанометрового размера. Размер кристаллов алмаза 10–30 нм. На рис. 3 пока-

заны дифракционные картины от частиц алмаза (на них присутствует также неидентифицированная линия (см. табл. 1), не относящаяся к алмазной фазе). Некоторые кольцевые рефлексы расщеплены из-за искажения решетки, возможно, за счет примесей. Ряд агрегатов дает дифракционную картину, показанную на рис. 3. Вычисленные для этого случая межплоскостные расстояния соответствуют графиту.

Индивидуальные частицы переводили механически под микроскопом на предметное стекло и изучали при помощи рамановской спектроскопии. Спектры комбинационного рассеяния (КР) регистрировали на тройном спектрографе T64000 (фирмы



**Рис. 3.** Электронно-дифракционное изображение (негатив) структуры участков частиц, полученных при кавитационном синтезе: а – содержащих алмазную фазу; б – представленных преимущественно графитом.



**Рис. 4.** Спектр комбинационного рассеяния в области 1100–1600  $\text{см}^{-1}$  экспериментальной частицы (1) в сравнении с КР-спектром кристалла алмаза (2), алмазной пленки (3) и микроалмазов, полученных путем взрыва (4). Исследуемая частица представляла собой агрегат размером 14 мкм. Время экспозиции 100 с. Спектр алмазной пленки взят из работы [7], микроалмазов, полученных путем взрыва, – из работы [9]. Длина волны возбуждения 632.8 нм.

“Jobin Yvon”) на кремниевый фотоприемник (CCD-матрицу), охлаждаемый жидким азотом. Спектр КР возбуждался Аг-лазером на длине волны 5145 Å. Возбуждающее излучение, подаваемое на образец через микроскоп, фокусировалось в пятно диаметром около 2 мкм. Мощность возбуждающего излучения составляла около 10 мВт. Извлеченные из продуктов кавитационной обработки бензола частицы, хотя и содержали линию, близкую к характеристической линии алмаза 1330  $\text{см}^{-1}$ , но обладали более сложным спектром, в котором эта линия была более широкой. Типичный спектр КР для синтезированных в эксперименте частиц показан на рис. 4. Известно, что уширение линий спектра КР может быть обусловлено малым размером алмазных кластеров [4, 5], как это наблюдается, например, в спектре КР алмазной пленки [6, 7], а также присутствием неалмазной примеси (графита, аморфного углерода, углеводородных образований). Следует отметить, что при сравнительно длительном времени экспозиции под лучом лазера (100 с) часть частиц взрывалась, что, вероятно, связано с присутствием газожидких включений.

Была возможность сравнить спектр КР частицы, полученной при кавитационном эксперименте, со спектром КР углеродистого новообразования, синтезированного в установке высокого давления. Спектры показали почти полное сходство. Так как давление и температура, поддерживавши-

ся в установке высокого давления ( $PV = 70$  кбар,  $T = 1700^\circ\text{C}$ ), находились в области термодинамической стабильности алмаза, весьма вероятно, что упомянутое новообразование содержало алмазную фазу, хотя подтверждающих это иных исследований авторами работы [8] предпринято не было.

Проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

при возбуждении кавитации в рабочей жидкости углеводородного состава (бензол) возникли новообразования главным образом в виде органических полимеров, содержащие в то же время частицы твердого углерода;

частицы представляют собой агрегаты кристаллических структур нанометрового размера;

по крайней мере часть подобных агрегатов содержит алмазную фазу.

Таким образом, экспериментально доказана возможность синтеза алмазной фазы при возбуждении кавитации в углеродсодержащей жидкости.

Авторы признательны Т.И. Абрамян, В.А. Алексею, А.В. Иванову, В.Е. Куликовскому, Б.А. Руденко, В.В. Колташеву за помощь на разных этапах работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Galimov E.M. // Nature. 1973. V. 243. P. 389–391.

2. Галимов Э.М. // Изв. АН СССР. Сер. геол. 1973. № 1. С. 22–37.
3. Галимов Э.М. // Геохимия. 1985. Т. 4. С. 456–471.
4. Schan J., Uirich S., Vatori V., Ehrhardt H. // J. Appl. Phys. 1996. V. 80. № 1.
5. Knight D.S., White W.B. // J. Mater. Res. 1989. V. 4. № 2.
6. Лялин А.А., Симакин А.В., Бобырев В.А. и др. // Квантовая электроника. 1999. Т. 27. № 1.
7. Wagner J., Wild C., Koidl P. // Appl. Phys. Lett. 1991. Т. 59. № 7. P. 779–781.
8. Литвин В.Ю., Литвин Ю.А., Кадик А.А. Синтезы алмаза в силикат-карбонит-углеродистых расплавах при 6–8.5 ГПа: пределы алмазообразования и формы растворенного углерода. М., 2003.
9. Долматов В.Ю. // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 7. С. 687–708.