НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
"ІНСТИТУТ ГЕОХІМІЇ, МІНЕРАЛОГІЇ ТА РУДОУТВОРЕННЯ
імені М.П. СЕМЕНЕНКА"

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

МАЛОШТАН СЕРГІЙ МИКОЛАЙОВИЧ

УДК 54.057.549.67

ДИСЕРТАЦІЯ

ФЛЮЇДНИЙ СИНТЕЗ КУБІЧНОГО ГРАФІТУ ТА ІНШИХ ПОЛІМОРФНИХ МОДИФІКАЦІЙ ВУГЛЕЦЮ

Галузь знань: 10 Природничі науки
Спеціальність: 103 Науки про Землю

Подається на здобуття наукового ступеня доктора філософії.
Дисертація містить результати власних досліджень.
Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

_____ С.М. Малоштан

Науковий керівник:
Павлишин Володимир Іванович
доктор геолого-мінералогічних наук,
професор, акад. АН ВШ України, зав. відділу

Київ – 2026

Анотація

Малоштан Сергій Миколайович. "Флюїдний синтез кубічного графіту та інших поліморфних модифікацій вуглецю".

Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі знань 10 Природничі науки (спеціальність 103 Науки про Землю).

"Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка Національної академії наук України".

У дисертаційній роботі вперше проведено комплексний аналіз основних теоретико-експериментальних аспектів, які покладено в основу функціонування нового методу отримання кристалів — флюїдного синтезу (ФС). Систематизовано основні положення методу флюїдного синтезу. Наведено порівняльний аналіз можливостей методу флюїдного синтезу та традиційних методів отримання розмаїтих мінералів. Показано, що цей метод може бути перспективним для отримання порошків, полікристалів і монокристалів різного хімічного складу і структури (поліморфних модифікацій), що практично неможливо досягнути традиційними методами. Встановлено, що основною рушійною силою при фазоутворенні є густина флюїду, а застосування надмаксимальних параметрів тиску та температури не є обов’язковою умовою проведення флюїдного синтезу. Удосконалено обладнання для його реалізації. Порівняльний аналіз показав, що метод (ФС) ближчий до природних процесів мінералоутворення, ніж традиційні промислові методи.

Експериментально доведено, в умовах флюїдного синтезу при надкритичних параметрах газу за реакцією Будуара з CO_2 в якості надкритичного газу і різних вихідних речовин (сажі, активованого вугілля, порошків металів, діамантових мікропорошків) утворюється кубічний графіт (Гк), який є стійкою модифікацією вуглецю. Визначені оптимальні P-T параметри утворення кубічного графіту із сажі та активованого вугілля. Показано, що тиск, температура і час істотно впливають на утворення кубічного графіту. Зокрема, тиск є основним чинником значного збільшення виходу порошку під час синтезу. Температура та час також підвищують вихід кубічного графіту, але мають свій оптимум. Встановлено, що P-T параметри отримання Гк значно нижчі (на порядок) від існуючих методів синтезу. Вперше визначено мікротвердість Гк, котра знаходиться в межах 1–5 ГПа і перевищує показники гексагонального графіту (0,1–0,2 ГПа). Вперше достовірно підтверджено відкриття Ауста і Дрікамера (1963 р.) про існування графіту кубічної сингонії, підтверджені його рентгенівські параметри. Ідентифіковано нову алотропну фазу C_{96} з елементарною коміркою 8,95Å та топологією KFI (простий кубічний фулерит). Експериментальні результати з

флюїдного синтезу гексагонального графіту із сажі (700-800 ºС) узгоджуються з літературними даними про його природну кристалізацію (400-700 ºС). Водночас ці умови істотно відрізняються від промислового синтезу (>2000 ºС), що підтверджує адекватність методу ФС як моделі природного мінералоутворення. Методом ФС підтверджено існування щонайменше 10 фаз вуглецю (Г, Гр, Гк, А, $А_{ам}$, Л, Ч, Кл, Ф, $У_{ам}$), які розширюють попередні класифікації. Нові результати розширюють також картину фазоутворення вуглецевих структур і вписуються в рамки запропонованої нової моделі.

Наукова новизна (положення які захищаються) одержаних результатів:

- доведено, що розроблений метод флюїдного синтезу кристалів може здійснюватись при менших Р-Т параметрах, ніж нині час існують;

- за допомогою багатьох експериментів доведено існування фази Кубічного графіту, а також можливості одночасного утворення різних поліморфних модифікацій карбону;

- визначені оптимальні Р-Т параметри утворення кубічного графіту із сажі і активованого вугілля;

- запропоновано нові (уточнені старі) рентгенівські дані для Кубічного графіту (параметри ґратки, міжплощинні відстані і інтенсивність дифракційних рефлексів);

- експериментальні результати з флюїдного синтезу гексагонального графіту із сажі (700–800 ºС) скорельовані з визнаною в літературі температурою його кристалізації (400–750 ºС) у природних умовах, яка водночас істотно відрізняється від температури промислового синтезу графіту із сажі (>2000 ºС).

Науково-практичне значення одержаних результатів:

- висвітлено основні засади методу флюїдного синтезу, захищеного патентом України. Наведена порівняльна характеристика цього методу і традиційних методів отримання різноманітних матеріалів у контексті природного мінералоутворення;

- у перспективі відповідно до теоретичних розрахунків, відкриває можливість використання цих матеріалів для зберігання водню, створення надтвердих покриттів, пористих низькодіелектричних матеріалів та розвитку нових напрямів у нанотехнологіях.

Ключові слова: флюїд, синтез, діамант, графіт вуглець, наноструктура, рентгенограма, високий тиск, газ

Abstract

Maloshtan Serhii Mykolayovych. Fluid synthesis of cubic graphite and other polymorphic modifications of carbon.

Qualifying scientific work on manuscript rights.

Dissertation for obtaining the scientific degree of Doctor of Philosophy in the field of knowledge 10 Natural Sciences (specialty 103 Earth Sciences).

Institute of Geochemistry, Mineralogy and Ore Formation named after M.P. Semenenko" of the National Academy of Sciences of Ukraine".

This dissertation presents the first comprehensive analysis of the fundamental theoretical and experimental aspects underlying the operation of a new crystal growth method: fluid synthesis (FS). The key principles of the fluid synthesis method are systematized, and a comparative analysis is provided regarding the capabilities of fluid synthesis versus traditional methods for producing various minerals. It has been demonstrated that this method holds promise for producing powders, polycrystals, and single crystals with diverse chemical compositions and structures (polymorphic modifications) — results that are virtually unattainable via traditional methods. It was established that fluid density is the primary driving force behind phase formation and that the use of extreme pressure and temperature parameters is not a prerequisite for fluid synthesis. The equipment used for this process has been improved. A comparative analysis has shown that the fluid synthesis (FS) method is closer to natural mineral formation processes than traditional industrial methods.

It has been experimentally demonstrated that, under fluid synthesis conditions involving supercritical gas parameters and the Boudouard reaction (using CO2 as the supercritical gas and various starting materials such as carbon black, activated charcoal, metal powders, and diamond micropowders), cubic graphite (Gk)—a stable carbon modification — is formed. The optimal P–T parameters for the formation of cubic graphite from carbon black and activated charcoal have been determined. It has been shown that pressure, temperature, and time significantly influence the formation of cubic graphite. In particular, pressure is the primary factor driving a significant increase in powder yield during synthesis. Temperature and time also enhance the yield of cubic graphite, though they have optimal ranges. It has been established that the P-T parameters for producing cubic graphite are significantly lower — by an order of magnitude — than those of existing synthesis methods. The microhardness of cubic graphite was determined for the first time; it falls within the 1–5 GPa range, exceeding that of hexagonal graphite (0.1–0.2 GPa). The 1963 discovery by Aust and Drickamer regarding the existence of cubic-symmetry graphite has been conclusively confirmed, along with its X-ray parameters. A new allotropic phase, C96, was identified, characterized by an 8.95 Å unit cell and KFI topology (simple cubic fullerite). Experimental results on the fluid synthesis of hexagonal graphite from soot (700–800°C) align with literature data regarding its natural crystallization (400–700°C). At the same time, these conditions differ significantly from those of industrial synthesis (>2000°C), confirming the validity of the fluid synthesis (FS) method as a model for natural mineral formation. The FS method has confirmed the existence of at least 10 carbon phases (G, Gr, Gk, A, A_{am}, L, Ch, Kl, F, U_{am}), thereby expanding upon previous classifications. These new results also broaden the understanding of carbon structure phase formation and fit within the framework of the newly proposed model.

Scientific novelty (propositions to be defended) of the obtained results:

- it has been demonstrated that the developed method of fluid-based crystal synthesis can be carried out at lower P-T parameters than those currently in use;

- through extensive experimentation, the existence of a cubic graphite phase has been proven, as well as the possibility of the simultaneous formation of various polymorphic modifications of carbon;

- optimal P-T parameters for the formation of cubic graphite from soot and activated carbon have been determined;

- new (and refined existing) X-ray data for cubic graphite have been proposed (lattice parameters, interplanar spacings, and diffraction reflection intensities);

- experimental results on the fluid-mediated synthesis of hexagonal graphite from soot (700–800°C) correlate with the crystallization temperature established in the literature (400–750°C) for natural conditions, while differing significantly from the temperature of industrial graphite synthesis from soot (>2000°C).

Scientific and practical significance of the obtained results:

- the basic principles of the method of fluid synthesis, protected by a patent of Ukraine, are covered. The comparative characteristics of this method and traditional methods of obtaining various materials in the context of natural mineral formation are given;

- in the long term, according to theoretical calculations, this opens up the possibility of using these materials for hydrogen storage, the creation of superhard coatings and porous low-dielectric materials, and the development of new directions in nanotechnology.

Keywords: fluid, synthesis, diamond, graphite, carbon, nanostructure, X-ray pattern, high pressure, gas.

СПИСОК ПРАЦЬ, ОПУБЛІКОВАНИХ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

Наукові статті у вітчизняних фахових виданнях за спеціальністю, що обліковуються науковими базами даних Scopus

1. Малоштан С.М., Павлишин В.І. Вплив тиску, температури та часу на утворення кубічного графіту в процесі флюїдного синтезу з надкритичними параметрами CO_2. *Мінерал. журн.,* 2026, т. 48, № 2, с. 57—63. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.48.02.057

2. Смоляр А. С., Покропивний О. В., Малоштан С. М., Павлишин В. І., Куц В. О., Бархоленко В. О., Тітенко А. М. Бродніковський М. П., Шелудько В. Є., Блощаневич О. М., Стегній А. І., Хоменко В. Г Флюїдний синтез кубічного графіту. *Мінерал. журн.,* 2026, т. 48, № 1, с. 43—57. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.48.01.045

3. Pokropivny A., Smolyar A., Sylenko P., Solonin Yu., Bloshchanevich A., Maloshtan S., Kuts V., Kravets A., Tovstolytkin A., Titenko A. Gerasimov A. "Supercritical Fluid Synthesis of C-Bn And Polymorphes of Boron Nitride From Graphitelike Precursors" Scientific discussion, 2025, Vol. 1, No. 97. ISSN 3041-4245

4. Малоштан С. М., Покропивний О. В., Смоляр А. С., Куц В. О., Бархоленко В. О., Тітенко А. М. Надкритичний флюїдний синтез і структура нової кубічної С96 фази як вуглецевого цеоліту KFI з sp3/sp2 гібридизацією. *Мінерал. журн.,* 2024, 46, № 2, С. 46-53. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.02.046

5. Смоляр А. С., Золотаренко О. П., Покропивний О. В., Куц В. О., Гурін В. Г., Невдача В. В., Архіпов С. О., Бархоленко В. О., Малоштан С. М., Герасимов О. Ю., Щур Д. В., Бурхан А. О., Блощаневич О. М., Тітенко А. М., Хоменко Б. С. Флюїдний синтез фаз вуглецю. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* 2014. Т. 12, Вип. 4. С. 675-704. URL: http://jnas.nbuv.gov.ua/article/UJRN-0000514411

6. Смоляр А. С., Созин Ю. И., Бархоленко В. А., Малоштан С. Н., Куц В. А., Гурин В. Г., Архипов А. П., Герасимов А. Ю., Развадовский Н. А., Титенко А. Н. К вопросу о существовании кубического графита. *Сверхтвердые материалы*. 2002. № 2. С. 79–81.

Конференції

7. Малоштан С. М., Смоляр А. С. Покропивний О. В. Вплив тиску, температури та часу на утворення кубічного графіту при флюїдному синтезі у надкритичних параметрах CO_2 Всеукраїнська наукова конференція "Геологічна будова корисних копалин", Інститут геохімії мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененко НАН України, 16–17 вересня, 2025 р., Київ.

8. Maloshtan S.M.› Pokropivny A.V., Smolyar A.S. Supercritical fluid synthesis and structure of cubic carbon C96 phase as carbon KFI zeolite. 12th International

Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2024, 21-24 of August 2024, Uzhhorod, Ukraine.
9. Малоштан С. М., Покропивний О. В., Смоляр А. С., Куц В. О., Бархоленко В. О., Тітенко А. М. Надкритичний флюїдний синтез і структура нової кубічної С96 фази як вуглецевого цеоліту KFI з sp3/sp2 гібридизацією**.** IX Internetional Samsonov Conference "Materials Science Of Refracnory Compounds" (MSRC-2024) May 27-30, 2024, Kyiv, Ukraine
10. Pokropivny A., Malochtan S., Smolyar A., Sylenko P., Solonin Y. "Suhercretical fluid synthesis of nanocrystalline c-BN and other BN structures from grafphite-like boron 8th International Materials Science Conference HighMatTech-2023, 2–6 october, 2023, Kyiv, Ukraine.
11. Малоштан С. М., Покропивний О. В., Смоляр А. С., Куц В. А., Бархоленко В. О. Надкритичний флюїдний синтез І структура нової кубічної С96 Фази як вуглецевого цеоліту KFI з sp3/sp2 Гібридизацією Конференція "Проблеми прикладних геологічних наук і шляхи їх подолання" Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. Семененка НАН України 19–20 вересня 2023 р. Київ. С. 218–221.
12. Покропивний А. В. Малоштан С. М., Смоляр А. С. Куц В. А., КравецА. Ф., Товстолиткін А. І., Герасімов Ф. Ю., Чанк М., Діпмеєр В., Силенко П. М., Солонін Ю. М. "Надкритичний флюїдний синтез кубічного нітриду бору та пов’язаних нетрадиційних фаз BN з графітоподібних BN як прекурсорів" Конференція "Проблеми прикладних геологічних наук і шляхи їх подолання" Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, 19–20 вересня 2023 р. Київ. С. 231–234.
13. Пономаренко О. М., Смоляр А. С., Бурхан А. О., Малоштан С. М., Блощаневич О. М., Стегній А. І., Хоменко Б. С., Тітенко А. М. Синтез високотемпературних перовськітових порошків $CaTiO_3$ для використання в сонячних елементах Міжнародна наукова конференція "Матеріали для роботи в екстремальних умовах", 10-11 грудня 2020 р., Київ, Україна, С. 64-66.
14. Смоляр А. С., Бурхан А. О., Пономаренко О. М., Малоштан С. М., Хоменко Б. С., Тітенко А. Н. Подвійні оксиди TiO_2 в якості сонячних перовськітових елементів. Труди Міжнародної наукової конференції "Матеріали для роботи в екстремальних умовах" 18-19 грудня 2019 р.", Київ, С. 10-13.
15. Ponomarenko A.N., Kuts V.A., Gurin V.G., Smolyar A.S., Titenko A.N., Maloshtan S.N., Barkholenko V.A., Burkhan A.A., Rud A.D., Demchenko L.D. High Pressure Equipment For Hydrogen Saturation Of Materials For Fuel Cells And Accumulators Xvi International Conference Hydrogen Materials Science And Chemistry Of Carbon Nanomaterials ICHMS’19, September 23-30, 2019. Издательство "КИМ", Kyiv, 2019, P. 70-71. https://doi.org/10.13140/RG.2.2.16654.72005
16. Смоляр А. С., Покропивный В. В., Депмейер В., Покропивный А. В., Куц В. А., Гурин В. Г., Архипов А. П., Бархоленко В. А., Малоштан С. Н., Архипов С. А. Флюидный синтез нетрадиционных аллотропных

модификаций углерода. *Материалы и покрытия в экстремальных условиях*: материалы V Междунар. конф. Большая Ялта, Крым, Украина, 22–26 сент. 2008. С. 129.

17. Смоляр А. С., Созин Ю. І., Бархоленко В. А., Малоштан С. Н., Куц В. А., Гурін В. Г., Архіпов А. П., Герасимов А. Ю., Развадовський Н. А., Титенко А. Н. Графит кубической сингонии. Стендовий доклад на міжнар. конф. "Science for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges". 4–8 листоп. 2002. Київ, Україна.

18. Смоляр А. С., Куц В. А., Гурін В. Г., Архіпов А. П., Бархоленко В. А., Малоштан С. Н., Титенко А. Н., Проскурко Л. І. Образование твердого углерода при газовом высоком давлении (ВД). *Тезисы докладов Междунар. конф. ICHMS-2001*. Алушта, Крим, Украина, 16–22 верес. 2001. С. 544–546.

Монографії

19. Покропивний В. В., Смоляр А. С., Малоштан С. М., Куц В. О., Гурін В. Г., Архіпов О. П., Покропивний О. В., Бархоленко В. О. Флюїдний синтез нових поліморфних модифікацій вуглецю і нітриду бору. (Монографія). Київ Альфа-Реклама, 2010, 168 с.

Патент України

20. Смоляр А. С., Бархоленко В. О., Куц В. О., Гурін В. Г., Архіпов О. П., Малоштан С. М., Развадовський М. А., Свято В. П., Климович А. П. Спосіб синтезу кристалічних матеріалів, переважно оксидних: Пат. України №31415. *Промислова власність*. 2002. Бюл. № 6. Пріоритет від 27.08.1998.

ЗМІСТ	
	Стор.
Вступ	12
1. Загальні уявлення про флюїди	21
1.1 Флюїд — особливий стан речовини	21
1.2 Флюїди в природі	24
1.3 Флюїдна екстракція	26
2. Фази вуглецю: історичний огляд	29
2.1 Незвичайні модифікації вуглецю	33
2.2 Термодинамічні розрахунки утворення діаманту та графіту із флюїду	36
2.3 З історії відкриття кубічного графіту	51
2.4 Новий погляд на поняття "Фази високого тиску"	54
3. Основні методи досліджень	61
3.1 Рентгенографічні дослідження	61
3.2 Растрова електронна мікроскопія	63
3.3 Електронно-зондовий мікроаналіз	63
3.4 Заміри твердості	63
3.5 Високобаричні методи та обладнання для синтезу кристалів і сполук та розробка способу флюїдного синтезу кристалів	64
3.6 Основи способу синтезу кристалів	67
3.7 Устаткування для синтезу кристалів	71
3.8 Можливості флюїдного синтезу	78
4. Синтез штучних мінералів	80
4.1 Синтез кубічного графіту. Функція тиску, температури, часу	80
4.1.1 Трикратний експеримент із штучним діамантом АСМ 1/0	91
4.1.2 Вихідна речовина — сажа (СЖ)	94
4.1.3 Вихідна речовина — залізо	96
4.1.4 Вихідна сировина — магній	97
4.1.5 Дискусія і обговорення (кубічний графіт)	99
4.2 Синтез діаманту	105
4.3 Синтез Аморфного вуглецю	108
4.4 Синтез аморфного вуглецю за типом "кольорова капуста"	110
4.5 Одночасний синтез декількох фаз вуглецю	110
5. Дискусія та обговорення результатів	117
Висновки	120
Література	122

Умовні позначення

А — діамант

$А_{АМ}$ — так званий діамант "аморфний"

$С_{am}$ — аморфний вуглець

ВТ — високий тиск

Г — графіт гесагональний

$Г_{Р}$ — графіт ромбоедричний

Гк — графіт кубічний (γ-фаза)

$Г_{АМ}$ — так званий графіт "аморфний"

"Е" — Е-подібна фаза вуглецю

$К_{Л}$ — кліфтоніт

Л — лонсдейліт (гексагональний діамант)

У — вуглець

УДА — ультрадисперсний діамант

Ф — фулерен ($С_{60}$ та ін.)

Х — невідома фаза (Х; $Х_1$; $Х_2$; і т.д.)

Ч — чаоїт

Т — температура

Р — тиск

τ — час

Вступ. Дослідження мінералогії вуглецю почалося з часів використання людством перших вуглецевих матеріалів — деревного вугілля, графіту та діаманту. Ще у давні часи вуглець у вигляді деревного вугілля використовувався при виплавці металів.

Зацікавленість вуглецем помітно зросла у XX столітті, у зв'язку із стрімким прогресом у галузі хімії та фізики. Ще наприкінці XX століття вивчено більше 10 алотропних модифікацій вуглецю, що було ознаменовано стрімким прогресом у галузі знань про можливі структурні стани вуглецю та сферах його використання.

Нині відомо про існування 16 найбільш достовірних його модифікацій: діамант, лонсдейліт, квазіодномірний діамант, діамантоподібний вуглець, гексагональний графіт, кубічний графіт, графітоподібний вуглець, наночастинки, нанотруби, чаоїт, α-карбін, β-карбін, карбіноподібний вуглець, фулерит, склоподібний вуглець, фулерени.

Ці модифікації відрізняються помітною, нерівномірною вивченістю. У майбутньому ці та інші нові вуглецеві структури зможуть використовуватися для ефективного керування енергією та покращання багатьох промислових процесів.

Вуглець, що становить досить скромну частку у складі Землі (його вміст близько 0,05 ваг. %), вкупі такими елементами, як водень, кисень, силіцій та інші, які визначили специфіку механізмів концентрації протопланетної речовини, його фазової трансформації і еволюції, призвели до формування сучасного геохімічного та мінералогічного вигляду планети [1].

Відповідно до експериментальних даних [2], за високих тисків (до 300 МПа) газова фаза в мантії може розчиняти, транспортувати та перевідкладати значну кількість глибинного силікатного матеріалу. Про це свідчать ізотопний склад вуглецю і газові включення в діамантах, піропі, олівіні, сферулах, мантійних нодулях (H_2O, H_2, CO_2, CO, CH_4, N_2). Мінеральні включення в діамантах відповідають складу твердої фази флюїдизатів.

В роботі В.Г. Яценка [3] розглянуті умови утворення графіту і його стабільність, що знаходиться в рівновазі із складним флюїдом системи C-O-H наприклад, інтенсивне відкладання графіту відбувається при змішуванні двох флюїдів з різним співвідношенням CO_2/CH_4. Вірогідно, що і кристалізація діаманту в зв'язку з такими міркуваннями можлива й у метастабільних умовах за низьких термодинамічних параметрів із газової фази флюїдизатів у системі C–H–O, яка слугувала джерелом мантійного вуглецю. Певною мірою це аргументовано синтезом діаманту в експериментах [4].

До цього часу широко використовуються два методи синтезу кристалів під високим тиском (ВТ): гідротермальний та "твердофазовий". У цій роботі пропонується розробляти новий — флюїдний синтез (ФС).

Існує небагато публікацій по застосуванню флюїдного синтезу (ФС) кристалів. Особливості методу флюїдного синтезу розглянуті у роботах [1—44]. Саме в середовищі флюїду (надкритичного газу) було здійснено один з перших синтезів технічно важливих мінералів (кварцу, діаманту та ін.). Але через різні причини промисловий синтез кристалів проводився при високому тиску (ВТ), в інших (не газових) середовищах: кварц — у водних розчинах при ВТ (гідротермальний синтез), діамант — переважно з використанням металевих каталізаторів-розчинників ("твердофазовий" синтез при ВТ). Прикладами флюїдного синтезу цих технічно важливих матеріалів є: синтез кварцу при 250 ^oC у посудині високого тиску в середовищі флюїдизованого CO_2 (1851 рік), перший у світі синтез діаманту вченим з Шотландії Дж. Хеннеєм у середовищі флюїдизованого вуглеводню парів парафіну C_xH_{2x+2} (1880 рік) [29, 30, 31]. У 1942 році Лонсдейл рентгенографічно досліджувала діаманти Дж. Хеннея і зараз вони зберігаються в Лондонському музеї. При порівняльному аналізі, рівень тиску в 77 експериментах [30] не міг бути більшим за 1,4 ГПа (зараз синтез діаманту відбувається за тиску 4,2-5 ГПа і більше).

Отже, спосіб ФС, відомий вже півтора сторіччя, був незаслужено забутий. Для його широкого застосування необхідна розробка нового

підходу. Водночас при невеликому тиску (декілька атмосфер, десятки атмосфер) газовий синтез речовин достатньо поширений (докритичні значення Р і Т). Досить складно визначити, який тиск використовувати в експериментах, або на виробництві.

Окрім зазначених вище ранніх робіт XIX століття, існує інтерес окремих дослідників до синтезу кристалічних речовин у надкритичних флюїдах. Серед таких робіт необхідно виділити успішний синтез діаманту у водному флюїді за тиску 0,17 ГПа А. Шиманським [44] (м. Варшава) у 90-роках XX століття, а також синтез монокристалів нітриду галію й інших нітридів в азотному флюїді. Це дало поштовх до створення центру з дослідження ВТ у Варшаві (*High Pressure Research Center*). У період з 1996 р. по 2004 р. цими вченими опубліковані численні роботи по нітриду галію, отриманому у флюїдному середовищі.

На пострадянському просторі у 1995 р. на нараді з експериментальної мінералогії [11] серед більше, ніж 200 доповідей, була представлена лише одна доповідь по ФС кристалів (Букін Г.В. "Вирощування коштовних каменів"), де в газотранспортних реакціях використовувались фторвмісні сполуки.

Таким чином, з наведеного вище матеріалу видно, що ФС — перспективний метод вирощування кристалів. Його недоліками є те, що він недостатньо розроблений, як і деякі інші газові методи синтезу кристалів [36—43].

Актуальність. Полягає в тому, що на даний час немає одностайної думки у дослідників про способи утворення карбону та його термодинамічні параметри.

Об’єкт дослідження — Розробка методу флюїдного синтезу кристалів.

Предмет дослідження — Синтез Кубічного графіту та інших поліморфних модифікацій карбону.

Мета: показати, що при розробленому методі, синтез кристалів може здійснюватись при менших Р-Т параметрах ніж ті, що на цей час існують; на

прикладі багатьох експериментів довести існування фази Кубічний графіт, а також можливості одночасного утворення різних поліморфних модифікацій карбону при синтезі.

Завдання:

1. З’ясувати параметри утворення карбону у природі та існуючих методах синтезу кристалів.
2. Усвідомити, як відбувається процес в контексті розглянутих природних процесів та штучного утворення карбону.
3. Розкрити суть процесу утворення кристалів методом флюїдного синтезу.
4. Дослідити параметри утворення різних модифікацій карбону флюїдним способом (ФС) що стануть основою подальшого промислового способу синтезу кристалів

Проблема: існування різних підходів про визначення Р-Т параметрів утворення карбону в природі та при штучному синтезі.

Методологічна база. Комплексний підхід зумовив необхідність використання таких методів:

– теоретичний (вивчення та аналіз наукової літератури для обґрунтування сутності, змісту та структури роботи);

– ретроспективний ("проникання" у попередні стани об’єкта, який досліджується);

– інструментальні методи дослідження (рентгенографічні дослідження, растрова електронна мікроскопія, електронно-зондовий мікроаналіз, заміри твердості, електронна дифракція);

– порівняльний метод (полягає у співставленні сучасного розуміння поняття Р-Т параметрів утворення карбону, починаючи з виникнення та перших тлумачень до сьогоднішніх днів);

– метод спостереження (цілеспрямоване вивчення предметів, що спирається в основному на власні відчуття, сприйняття, уявлення автора цього дослідження);

– метод узагальнення (процес встановлення загальних властивостей і ознак предметів, пов’язаних із абстрагуванням; гносеологічною основою узагальнення є категорії загального й одиничного), аналітичний метод. Цінне в цьому плані − використання праць попередників, суть яких ми робимо спробу їх узагальнити й розширити за допомогою тематичного пошуково-аналітичного арсеналу, сучасних Інтернет-ресурсів.

Джерельною базою буде праці, вітчизняних так і праці закордонних вчених і дослідників.

Наукова новизна (положення які захищаються) одержаних результатів:

- доведено, що розроблений метод флюїдного синтезу кристалів може здійснюватись при менших Р-Т параметрах, ніж нині час існують;
- за допомогою багатьох експериментів доведено існування фази Кубічного графіту, а також можливості одночасного утворення різних поліморфних модифікацій карбону;
- визначені оптимальні Р-Т параметри утворення кубічного графіту із сажі і активованого вугілля;
- запропоновано нові (уточнені старі) рентгенівські дані для Кубічного графіту (параметри ґратки, міжплощинні відстані і інтенсивність дифракційних рефлексів);
- експериментальні результати з флюїдного синтезу гексагонального графіту із сажі (700—800 ºС) скорельовані з визнаною в літературі температурою його кристалізації (400—750 ºС) у природних умовах, яка водночас істотно відрізняється від температури промислового синтезу графіту із сажі (>2000 ºС).

Науково-практичне значення одержаних результатів:

- Висвітлено основні засади методу флюїдного синтезу, захищеного патентом України. Наведена порівняльна характеристика цього методу і традиційних методів отримання різноманітних матеріалів у контексті природного мінералоутворення;
- У перспективі відповідно до теоретичних розрахунків, відкриває можливість використання цих матеріалів для зберігання водню, створення надтвердих покриттів, пористих низькодіелектричних матеріалів та розвитку нових напрямів у нанотехнологіях.

Ключові слова: Флюїд, синтез, діамант, графіт вуглець, наноструктура, рентгенограма, високий тиск, газ.

Особистий внесок здобувача. Робота є результатом наукових і експериментальних досліджень автора. Зокрема, самостійно здійснено формулювання мети, завдань, обрано та застосовано комплекс методів досліджень, проведено обробку, інтерпретацію, аналіз і узагальнення отриманих результатів.

Апробація матеріалів дисертації

1. Малоштан С. М., Смоляр А. С., Покропивний О. В. Вплив тиску, температури та часу на утворення кубічного графіту при флюїдному синтезі у надкритичних параметрах CO_2 Всеукраїнська наукова конференція "Геологічна будова корисних копалин", Інститут геохімії мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України, 16–17 вересня, 2025. Київ.

2. Maloshtan S. M., Pokropivny A. V., Smolyar A. S. Supercritical fluid synthesis and structure of cubic carbon C96 phase as carbon KFI zeolite. 12th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" NANO-2024 21-24 of August 2024, Uzhhorod, Ukraine.

3. Малоштан С. М., Покропивний О. В., Смоляр А. С., Куц В. О., Бархоленко В. О., Тітенко А. М. Надкритичний флюїдний синтез і структура нової кубічної С96 фази як вуглецевого цеоліту KFI з sp3/sp2 гібридизацією. IX Internetional Samsonov Conference "Materials Science of Refracnory Compounds" (MSRC-2024) May 27-30, 2024, Kyiv, Ukraine.

4. Pokropivny A., Malochtan S., Smolyar A., Sylenko P., Solonin Y. "Suhercretical fluid synthesis of nanocrystalline c-BN and other BN structures from grafphite-like boron 8th International Materials Science Conference HighMatTech-2023, 2–6 October, 2023 Kyiv, Ukraine.

5. Малоштан С. М., Покропивний О. В., Смоляр А. С., Куц В. А., Бархоленко В. О. Надкритичний флюїдний синтез і структура нової кубічної С96 фази як вуглецевого цеоліту KFI з sp3/sp2 гібридизацією. Конференція "Проблеми прикладних геологічних наук і шляхи їх подолання" Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. Семененка НАН України, 19–20 вересня 2023 р. С. 218–221.

6. Покропивний А. В. Малоштан С. М., Смоляр А. С., Куц В. А., Кравец А. Ф., Товстолиткін А. І., Герасімов Ф. Ю., Чанк М., Діпмеєр В., Силенко П. М., Солонін Ю. М. "Надкритичний флюїдний синтез кубічного нітриду бору та пов’язаних нетрадиційних фаз BN з графітоподібних BN як прекурсорів" Конференція "Проблеми прикладних геологічних наук і шляхи їх подолання" Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення ім. М.П. Семененка НАН України 19–20 вересня 2023 р. С. 231–234.

7. Пономаренко О. М., Смоляр А. С., Бурхан А. О., Малоштан С. М., Блощаневич О. М., Стегній А. І., Хоменко Б. С., Тітенко А. М. Синтез високотемпературних перовськітових порошків $CaTiO_3$ для використання в

сонячних елементах. Міжнародна наукова конференція "Матеріали для роботи в екстремальних умовах", 10-11 грудня 2020 р., Київ, Україна, С. 4-66.

8. Смоляр А. С., Бурхан А. О., Пономаренко О. М., Малоштан С. М., Хоменко Б. С., Тітенко А. Н. Подвійні оксиди TiO_2 в якості сонячних перовськітових елементів. Труди Міжнародної наукової конференції "Матеріали для роботи в екстремальних умовах", 18-19 грудня 2019 р.", Київ, С. 10-13.

9. Ponomarenko A.N., Kuts V.A., Gurin V.G., Smolyar A.S., Titenko A.N., Maloshtan S.N., Barkholenko V.A., Burkhan A.A., Rud A.D., Demchenko L.D. High Pressure Equipment For Hydrogen Saturation of Materials For Fuel Cells and Accumulators X International Conference Hydrogen Materials Science and Chemistry of Carbon Nanomaterials ICHMS'19 September 23-30, 2019. Издательство "КИМ", Kyiv, 2019, P. 70-71 https://doi.org/10.13140/RG.2.2.16654.72005

10. Смоляр А. С., Покропивный В. В., Депмейер В., Покропивный А. В., Куц В. А., Гурин В. Г., Архипов А. П., Бархоленко В. А., Малоштан С. Н., Архипов С. А. Флюидный синтез нетрадиционных аллотропных модификаций углерода. *Материалы и покрытия в экстремальных условиях*: Материалы V Междунар. конф. Большая Ялта, Крым, Украина, 22–26 сент. 2008. С. 129.

11. Смоляр А. С., Созин Ю. И., Бархоленко В. А., Малоштан С. Н., Куц В. А., Гурин В. Г., Архипов А. П., Герасимов А. Ю., Развадовский Н. А., Титенко А. Н. Графит кубической сингонии. Стендовый доклад на Междуар. конф. "Science for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges". Київ, Україна, 4–8 листоп. 2002.

12. Смоляр А. С., Куц В. А., Гурін В. Г., Архіпов А. П., Бархоленко В. А., Малоштан С. Н., Титенко А. Н., Проскурко Л. І. Образование твердого углерода при газовом высоком давлении (ВД). *Тезисы докладов Междунар. конф. ICHMS-2001*. Алушта, Крим, Україна, 16–22 верес. 2001. С. 544–546.

Патент України

13. Смоляр А. С., Бархоленко В. О., Куц В. О., Гурін В. Г., Архіпов О. П., Малоштан С. М., Развадовський М. А., Свято В. П., Климович А. П. Спосіб синтезу кристалічних матеріалів, переважно оксидних: Пат. України №31415. *Промислова власність*. 2002. Бюл. № 6. Пріоритет від 27.08.1998.

Загальні відомості про структуру й обсяг роботи. Робота складається із вступу, п’яти розділів, висновків та списку використаних джерел; містить 135 сторінок друкованого тексту, 71 рисунок, 19 таблиць, Список використаних джерел з 145 найменувань.

Публікації. Основні результати роботи опубліковано у 19 наукових працях: 1 монографія, 6 статей (3 — Scopus) та 12 у матеріалах міжнародних та всеукраїнських наукових конференцій (2 — Scopus).

Подяки. Щиро дякую науковому керівнику доктору геолого-мінералогічних наук Володимиру Івановичу Павлишину за набутий досвід, спрямування і підтримку, а також А.С. Смоляру, ідеологу флюїдного синтезу, істинному вченому, наставнику, товаришу; В.А. Куцу за технічну підтримку у проведенні експериментів; О.В. Покропивному, В.А. Бархоленку, А.М. Тітенку за корисні поради, конструктивну критику та цінні зауваження.

1. Загальні уявлення про флюїди.

1.1 Флюїд — особливий стан речовини.

У ряду Тв → $P_{рід}$ → Г → Ф при переході від Тв до $P_{рід}$ та Г фазові перетворення здійснюються при ВТ, а також і при звичайних умовах (P_o, T_o). Утворення флюїду Ф відбувається тільки при надкритичних значеннях Р і Т.

Існують доволі різні уявлення про РТ-діаграми з критичною точкою [10, 13, 15]. При об'єднанні цих діаграм можна отримати умовну гіпотетичну діаграму, яку продемонстровано на рис. 1.

На цій діаграмі (рис. 1) представлені області існування і гіпотетичні межі розділу між твердою (Тв), газовою (Г) та рідкою (Ж) фазами одного складу, а також ймовірна область флюїду (Ф).

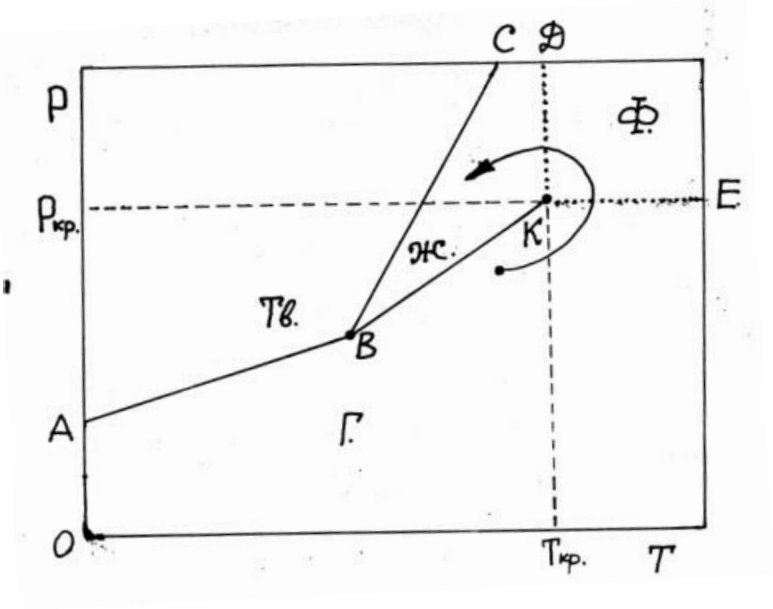


Рис. 1. Гіпотетична РТ-діаграма речовини з критичною точкою К [35]

За різними даними [9, 10, 13, 15] існує декілька, часто суперечливих визначень суті критичної точки та флюїду.

Будь-який газ (або речовина при температурі вище критичної, у так званому флюїдному стані) може бути сконденсований безпосередньо в

кристалічну фазу при будь-якій температурі, якщо прикладений достатньо високий тиск [10]. Таке твердження є справедливим і наглядно продемонстровано при аналізі P-T діаграм газів (рис. 2) на прикладі такої діаграми для CO_2 [13].

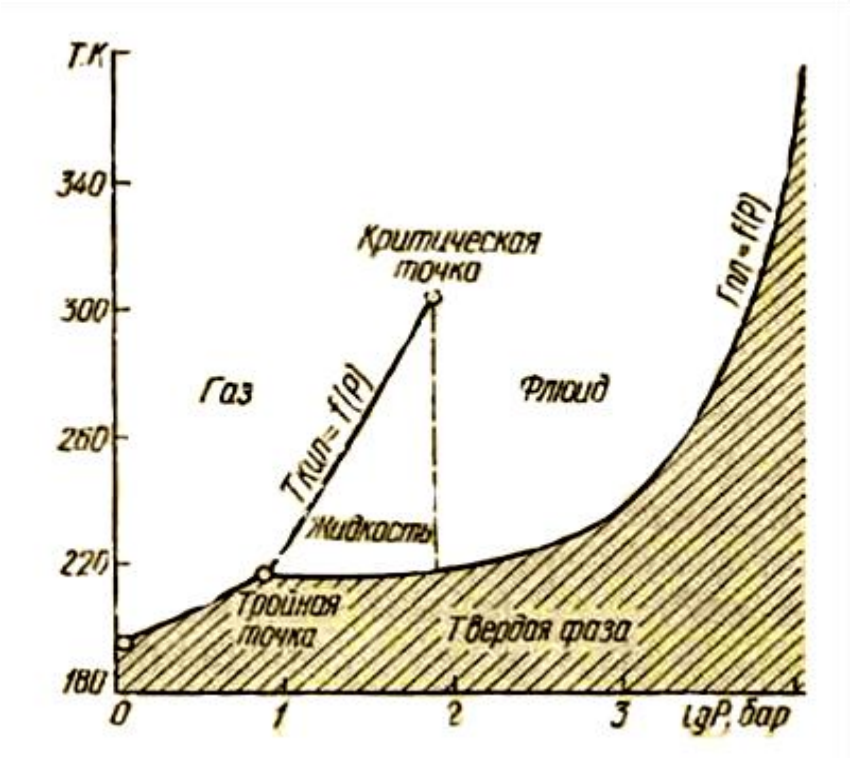


Рис. 2. P-T діаграма діоксиду вуглецю CO_2 [13]

Український вчений Ю.П. Мельник вперше у 1978 р. запропонував використовувати термін "флюїд", як характеристику IV-стану речовини [13]. Серед українських робіт необхідно виділити два довідники [12, 13] і монографію [14].

У довіднику [13] висвітлені такі розділи: стан і властивості газів при високих T і P, експериментальні і теоретичні дані про властивості реальних газів (розглянуті: Ar, H_2, N_2, O_2, CH_4, CO, CO_2, HCl, H_2O, H_2S, NH_3, SO_2), молярні об’єми, коефіцієнти фугітивності і ізобарні потенціали газів за P = 500—15000 бар і T = 400—1500 К.

Означення флюїдного стану або флюїду чітко охарактеризовано у роботі [13]: *"…при тиску вище критичного може існувати тільки одна фаза,*

яку залежно від температури можна називати рідкою або газоподібною, причому між цими станами існує безперервний перехід. Для визначення такого стану доцільно застосовувати термін "флюїдний стан" або "флюїд" (Ф), широко використовуваний у вітчизняній і зарубіжній геологічній літературі".

У роботі [13] пояснюється, що для більшості газів точно вирахувані параметри критичної точки, в якій зникає відмінність між газом і рідиною і при цьому обривається крива $T_{кип} = f$(P, а при всіх T >$T_{крит}$. рідка фаза є нестійкою і залишається невідомим, чи обривається крива $T_{пл.}$ = f(P) і чи існує ще одна критична точка, в якій зникає відмінність між флюїдом і твердою фазою.

Для азоту при переході з твердої фази у рідку (Тв → Р) із тиском Р = 1 бар, ΔV ~9,5%, а при переході з твердої фази у флюїдну (Тв → Ф) із тиском Р = 20-22 кбар і Т = $T_{кімн}$ (до 298 К), ΔV~1,8 % і у другому випадку при такому високому тиску флюїдна фаза значно щільніша ($\rho_{фл}$ = 1,30-1,32 г/$см^3$), ніж рідина в трійній точці ($\rho_{ж}$ = 0,87 г/$см^3$), та при цьому густина твердого азоту $\rho_{тв}$ = 1,33-1,34 г/$см^3$ (за $T_{кімн}$ і Р = 20-22 кбар) [13].

Також у праці [12] наведено термодинамічні властивості аргону, гелію, водню, дейтерію, азоту, кисню, оксиду вуглецю, діоксиду вуглецю, води і метану в широкому діапазоні температур (1000К — 10000К) і тиску (0,1 ГПа — 40 ГПа).

Флюїдною екстракцією займається Науково-дослідний центр екологічних ресурсів "ГОРО". У 2000 році він опублікував огляд літератури по надкритичним явищам, іншими словами — про IV-стан речовини.

Надкритичний флюїд (названий стан Дельта), згідно [15] має надприродні властивості: надсильну здатність розчиняти біологічно активні речовини, надвисоку теплоємність та інше. Надкритичний флюїд може існувати при певних температурі та тиску, що перевищують ці певні значення (1000 psi або 70 атмосфер), такі певні Т та Р характеризують

"критичну точку", а вона слугує індикатором Т, Р, при перевищенні яких, флюїд не може бути переведений у рідкий стан [15].

Використання вказаних флюїдів є темою великої кількості патентів, книг, статей.

Критична точка подібна до точки плавлення. У цій точці закінчується існування твердої форми речовини і починається утворення рідини. Саме у цьому випадку щезають мономери, і речовина стає представленою тільки ДЕЛЬТА кластерами [15]. У відмінності явищ не існує нічого дивовижного й виняткового. Ці явища фіксуються поблизу критичної точки та спостерігаються поблизу точки плавлення, але ці дві точки є абсолютно різними. Завдяки цьому критичну точку необхідно називати ***Дельта точкою*** [15], щоб додати їй назві певний сенс.

Слід відмітити, що для подальших досліджень, наприклад, спектроскопічних особливостей прогнозування стану ДЕЛЬТА забезпечує початкову точку. У сфері змішаних речовин ДЕЛЬТА стан дає нове бачення, де визначається, що надкритична область сформована відособленими змішаними фазами [15]; що непросто пояснити, при розгляданні ситуації з позиції: сильно стиснутий флюїд рівномірно притягує молекули. Попри те, що наведена точка зору може суттєво відрізнятися від основних та загальноприйнятих наукових ідей, аналіз здійснювався однаковим чином для всіх речовин із застосуванням приведених у публікаціях даних і дослідженням рідкого стану і кластерного стану, що існує вище за критичну точку. Така інтуїтивна методологія є цілеспрямована та математично обґрунтована і на її основі можна зробити висновок, що Дельта стан можна розглядати як четвертий стан матерії [15].

1.2 Флюїди в природі.

Роль флюїдів у мінералоутворенні обширно розглянута в роботі [14], де освітлені флюїдні включення в мінералах, роль потоків CO_2-флюїду в

мінералоутворенні, гідротермальні утворення Карпат, Донбасу, Криму, що пов’язані з вуглеводневими флюїдами.

Визначено, що тиск потоків CO_2-флюїду, встановлений за густиною вторинних флюїдних включень в кварці (~0,8-0,9 г/см^3) при температурі 1100-1200 ºС складає 540-870 МПа [14].

У іншій роботі [6] наголошується, що з галоїдними газами виносяться Si, Cu, Li, Be, Se, Zn, As, Mo, Ag, Sn, Pb, Cd, Tl, із сірчистими газами — Na, K, V, а у перегрітих парах води переносяться Si, Mg, As, Pb, Cu, Ag, Co, Ni, Mo, Bi, Tl, Li, Sc. Гази, вода і інші летючі сполуки, що розчинені в розплавленій магмі, вкорінюються в земну кору, поступово виділяються з неї по мірі зниження температури і кристалізації магми [6]. As, Pb, Cu, Mo та інші елементи можуть переміщатися у вигляді летючих з’єднань у вулканічних областях [6]. Також необхідно звернути увагу на характерну межу всіх газових розчинників, тобто зменшення їх здатності розчинюватися при зниженні Р, Т, тому перегріта водяна пара або стислий газ, що рухається з розчиненими в них простими або комплексними з’єднаннями металів у напрямі зниженого тиску, буде поступово збіднюватися ними [6].

Попередніми дослідниками [20] виявлена наявність іноді дуже великих співвідношень флюїду до породи, так співвідношення за масою флюїду до кварцу є 150:1, якщо жильний кварц складає 1 % породи, то до всього пелітового горизонту, це еквівалентно відношенню флюїд/порода = 1,5:1. У південно-західній Шотландії високі співвідношення флюїду до породи (>20:1) обумовлені взаємодією флюїдів, що виділяються з перешарованих метаосадків і метавулканічних порід, тобто, присутність флюїду складу H_2O + CO_2 + CH_4 (система С–О–Н) у всіх включеннях з графітовмісних порід гранулітової фації вказує на флюїдне походження графіту [20].

У пегматитах часто фіксується пневматолітове (флюїдне) утворення мінералів. У роботі [21] детально розглянуті пегматити. В ній [21] процес охолоджування магматичної системи поділений на 3 самостійні етапи:

1) магматичний, який визначається співіснуванням трьох фаз: Р, Тв і Г;

2) флюїдний надкритичний характеризується співіснуванням тільки 2 фаз: Ф і К (флюїдна і кристалічна);

3) гідротермальний (докритичний), де співіснують всі 3 фази (Тв, Р і Г), при цьому тверда речовина випадає з розчину одночасно з виділенням леткої фази.

Також у роботі [21] описані камери занориші — свого роду природні "газостати" і відзначається, що одна з головних рис цих пегматитів наявність в них кристалів — гігантів: берилу (розміри = l×b) = 5,5 × 1,2 м (вага 18 т), сподумену — 12 × 2 м (вага 100 т), топазу — 48 × 33 × 20 см (вага 60 кг), мікрокліну і ортоклазу — 10 × 10 м (вага 100 т) тощо [15].

У геолого-мінералогічних науках опубліковано чимало літератури, яка висвітлює природні флюїди [6, 10—13, 20, 21]. Особливу зацікавленість для експериментаторів представляє робота з флюїдного синтезу [6].

В кінці 20 ст. появився спеціальний журнал *"Journal of Supercritical Fluids"* і народились відповідні наукові секції. Але основна увага приділяється технологіям з флюїдної екстракції і вивчення природних флюїдів.

1.3 Флюїдна екстракція.

Інтенсивно розвинута флюїдна екстракція посідає одне з головних місць серед флюїдних технологій. Створено багато промислових екстракційних установок з об’ємом робочої камери від 10-50 літрів до декількох кубометрів, останні декілька десятків років ознаменувалися впровадженням у практику різних технологій [16].

Вище наведено стислий огляд з теорії флюїдного явища. Наголошено, що для екстракції вуглекислий газ при тиску нижче 73,8 атм у докритичних станах використовується в зрідженому стані, надкритичні або близькі до надкритичних параметри різко змінюють селективність розчинника — вуглекислого газу, що, у свою чергу, дозволяє незначними змінами

температури і тиску регулювати процес надкритичної екстракції і забезпечити найповніше вилучення біологічно активних речовин при екстрагуванні природної рослинної сировини [17]. Різна щільність розчинника пояснює те, що розчинник поводиться різним чином, не дивлячись на те, що в обох процесах використовується діоксид вуглецю і від щільності розчинника залежить його ємність [17]. Головний вплив на процес розчинення спричиняє щільність, а не тиск, або температура. При підвищенні температури (докритична область) відбувається різке зниження розчинювальної здатності вуглекислого газу. Таким чином, підвищення температури екстракції в докритичній області сприяє реалізації методу парової екстракції, оскільки при цьому діоксид вуглецю скипає." [17].

Не існує принципових відмінностей між надкритичним CO_2 та іншими неполярними розчинниками, а з цього випливає, що основні правила можна застосувати також і до надкритичного CO_2.

Оскільки надкритичний процес є керованим, то відкривається можливість регулювати екстракцію будь-якого компоненту рослинної сировини. Для цього використовується декілька шляхів: тимчасове фракціонування і зміна параметрів в послідовно встановлених накопичувачах екстракту." [17].

Перший шлях реалізується на докритичних установках (досягається складно), другий — прерогатива надкритичної CO_2-екстракції. Другий шлях дозволяє отримувати не лише натуральні харчові інгредієнти (природні антиоксиданти, консерванти, фарбники, смакові речовини), але й фармацевтичні компоненти [17].

На прикладі надкритичної флюїдної (SCF)-екстракції, яка зараз в світі широко розвивається, вище засвідчено, перевагу надкритичних газових

технологій в порівнянні з докритичними. Надкритичні флюїди знаходять широке використання у техніці.

У світі ґрунтовно підійшли до вивчення флюїдів і їх застосуванню на практиці — створено узагальнення зі застосування надкритичних флюїдів: екстракція і суперкритична хроматографія у фармацевтичній промисловості, антирозчинювальна газова рекристалізація, імпрегнація, очистка, інактивація вірусів тощо [9].

2. Фази вуглецю: історичний огляд.

Вуглець — особливий хімічний елемент, здатний утворювати різні типи хімічних зв’язків завдяки гібридизації s- та p-орбіталей. Чотири валентні електрони формують конфігурації sp^1, sp^2 та sp^3, що забезпечує можливість створення широкого спектра лінійних, плоских і просторових структур із координацією 2, 3 та 4, відповідно, (кутові значення — 180°, 120° та 109,47°). Серед відомих алотропів вуглецю особливе місце займає діамант — найтвердіший природний кристал за шкалою Мооса. Він існує у вигляді двох поліморфних модифікацій: кубічної та гексагональної (лонсдейліт). До основних модифікацій також належать гексагональний і ромбоедричний графіт, їхні політипи, а також аморфний вуглець (сажа). Ці фундаментальні форми стали базою для створення широкого спектру сучасних матеріалів, серед яких:

– конструкційні — для високонавантажених елементів;

– інструментальні — надтверді матеріали для різання й шліфування;

– ядерні та теплозахисні — для екстремальних умов експлуатації;

– ювелірні — завдяки естетичним і оптичним властивостям діаманту;

– полімерні та гумові — з використанням аморфних форм вуглецю;

– інші спеціальні матеріали, що знаходять застосування у високотехнологічних галузях.

Унікальні властивості вуглецю стимулювали інтерес до пошуку нових алотропних фаз (алотропів) та поліморфних модифікацій (поліморфів). У метеоритах і гірських породах було виявлено, а починаючи з 1963 р. — штучно синтезовано, понад десять незвичайних модифікацій вуглецю. Після відкриття фулеренів пошук нових форм набув особливої динаміки. Протягом останніх десятиліть повідомлялося про синтез різних фаз C і BN, однак їхня структура залишається недостатньо розшифрованою, а властивості — неповно дослідженими. Серйозною проблемою є відсутність чіткої термінології, що ускладнює класифікацію модифікацій і навіть ставить під

сумнів саме їхнє існування. Тому цю проблематику слід розглядати як феномен сучасного матеріалознавства, а не як незавершений етап досліджень. Аналіз дозволяє зробити такі висновки:

1. Незвичайні фази вуглецю безсумнівно існують, їх кількість перевищує десять.

2. Спостерігається плутанина у назвах і інтерпретації структурних моделях.

3. Умови синтезу складні, параметри не оптимізовані, тому нові фази утворюються у суміші з іншими й у малих кількостях, що ускладнює їх ідентифікацію. Їх можна назвати "невловимими" фазами.

Поява нових теоретичних і експериментальних даних щодо кубічного графіту, графенів, карбінів, фулеренів і нанотрубок актуалізувала потребу у сучасній класифікації всіх відомих алотропних фаз вуглецю та поліморфних фаз BN. Зацікавленість цією проблемою підсилюється пошуком теоретично можливої фази з твердістю, що перевищують аналогічні характеристики діаманту. На нинішньому етапі розвитку матеріалознавства необхідно ставити питання про реальне одержання такої структури. Для порівняння: наводиться густина основних алотропних фаз вуглецю становить:

– графіт — 2,267 г/см³,

– діамант — 3,515 г/см³ [45].

Густина проміжних фаз:

– кубічний графіт — 2,80 г/см³,

– чаоїт — 3,43 г/см³,

– α-карбін — 2,68 г/см³,

– β-карбін — 3,13 г/см³ [45].

Окрім густини, ці модифікації відрізняються від графіту й діаманту типом та параметрами ґратки, мають різні рентгенограми й відповідно різні фізико-хімічні властивості. Аналогічні поліморфні фази ймовірно, існують і для BN.

Графіт і діамант — два основні мінерали вуглецю, здавна відомі людству. На межі XIX–XX століть. Д.І. Менделєєв [46] відзначав дві ізомерні

(алотропні) форми вуглецю — графіт і діамант, які можна одержувати з технічного вуглецю — сажі. Він вказував, що "…серед летких сполук вуглецю добре відомі частки, які містять C_2, …, C_{10},…, C_{20},… C_{30},…, і т.д., взагалі C_n, де *n* може бути дуже велике. У жодному з елементів такої здатності до ускладнення не розвинуто такою мірою, як у вуглецю".

На РТ-діаграмі С і BN [47] обмежені поля існування тільки двох фаз А-Г і α-β, відповідно (чіткі лінії переходу А-Л на діаграмі вуглецю і β-γ на діаграмі BN не побудовані), але відмічене існування більшої кількості фаз.

Також у багатьох публікаціях останньої чверті XX століття [23, 48, 49, 50—53] приведені результати про численні незвичайні модифікації вуглецю.

Як вихідні фази вуглецю і нітриду бору (Г і $\mathbf{BN}_{Г}$), так і фази високого тиску (А і $\mathbf{BN}_{СФ}$, Л і $\mathbf{BN}_{В)}$, мають відповідно рентгенометричну подібність (табл. 1) [54].

Таблиця 1. Рентгенівські характеристики різних фаз нітриду бору і вуглецю [54].

d, A	Система на основі BN			d, A	Система на основі С		
	I/Io, BNГ	I/Io, BNB	I/Io, BNСФ		IГ	I/Io, Л	I/Io, А
1	2	3	4	5	6	7	8
3,331	100	–	–	3,355	100	–	–
2,208	–	100	–	2,184	–	100	–
2,169	17	–	–	2,130	3,5	–	–
2,115	–	56	–	2,059	–	50	–
2,09	–	–	100	2,059	–	–	100
2,062	6	–	–	2,031	17	–	–
1,956	–	75	–	1,930	–	50	–
1,817	15	–	–	1,805	3,5	–	–
1,810	–	–	6	–	–	–	–
1,665	6	–	–	1,678	6	–	–

1,551	1	–	–	1,545	4,5	–	–
1,527	–	22	–	1,498	–	19	–
1,321	3	–	–	1,321	0,9	–	–
1,280	–	–	37	1,261	–	–	39
1,275	–	40	–	1,261	–	39	–
1,252	7	–	–	1,230	6	–	–
1,188	–	40	–	1,162	–	39	–
1,173	10	–	–	1,155	8,5	–	–
1,110	1	–	–	1,118	1	–	–
1,105	–	7	–	1,092	–	7	–
1,092	–	26	–	1,075	–	25	–
1,091	–	–	24	1,075	–	–	25
1,085	1	–	–	1,065	0,2	–	–
1,069	–	6	–	1,056	–	5	–
1,066	1	–	–	1,052	1,5	–	–
1,050	–	1	–	–	–	–	–
1,045	–	–	1	–	–	–	–
1,031	2	–	–	1,015	0,5	–	–
1,001	6	–	–	0,994	6	–	–
0,988	2	–	–	0,993	0,3	–	–
0,978	–	5	–	0,965	–	5	–
0,974	1	–	–	0,962	1,5	–	–
0,948	–	1	–	–	–	–	–
0,909	2	–	–	0,900	0,5	–	–
0,906	–	–	10	0,892	–	–	12
0,867	–	30	–	0,835	–	35	–
0,835	–	14	–	0,826	8	17	–
0,831	6	–	26	0,818	–	–	35

і т.д.

2.1 Незвичайні модифікації вуглецю.

Існує велика кількість робіт про кристалічні й аморфні модифікації вуглецю, які висвітлені у роботі [23]. Перелік таких модифікацій складає близько 20 назв.

При нарощуванні вуглецевих шарів при розкладанні метану й інших вуглеводнів на високодисперсних діамантних порошках без застосування ВТ були отримані: А, Г, $Г_К$, α-карбін [48]. При ВТ був синтезований також і β-карбін. Конкретні РТ-умови проведення експерименту не вказані. В інших експериментах були також отримані незвичайні модифікації нітриду бору — аналоги вуглецю — "$Г_К$", "β-карбін". При цьому багато додаткових ліній на рентгенограмах не були розшифровані. Узагальнені зведення про вірогідно існуючі, недостатньо вивчені і проблематичні фази вуглецю проведені в роботах [23, 49, 55, 56, 52], основні рентгенівські лінії [49] цих фаз наведено в таблиці 2.

Таблиця 2. Основні рентгенівські лінії представлених фаз вуглецю [49]

θ CuKα	d, Å	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
		Куб.	Гекс.	Гекс.	Гекс.	Гекс.	Гекс.	Куб.	Куб.	Гекс.	Куб.	
		3,515	3,48	2,27	2,27	3,43	3,11	4,1	1,59	1,65	2,80	2,12
		Діамант	Лонс.	Г-2Н	Г-3R	чаоїт	β-кар	С8	γ-У.	С60	Гк	Кл
10,18	8,7									3		
10,82	8,18									10		
14,10	6,28											
16,96	5,23						Ср					
17,70	5,01									9		
19,86	4,47					Ос						
20,76	4,28									8		
20,86	4,26					Ос						
21,52	4,13											
21,62	4,11									2		
23,10	3,85											
23,92	3,72											
23,98	3,71					Ср						
26,60	3,35			10	10							10 3,41
27,52	3,24						Ср					
27,70	3,22					Ср						

27,74	3,215										Сл 3,208	
29,48	3,03					С						
29,58	3,02							10				
33,36	2,686										Ср 2,77	
34,36	2,61						С					
35,20	2,55					С					Ср 2,467	
37,80	2,38						Ос					
40,64	2,20											
41,22	2,19		10									
42,44	2,13							9				4 2,145
43,50	2,08				5							
43,96	2,06		5						С			
44,18	2,05	10										7
44,64	2,03			3								
46,32	1,96				3						Сл	
47,08	1,93		5									
50,72	1,80										Сл 1,844	
51,02	1,79								С			5 1,766
54,70	1,678			6	6							6 1,677
56,56	1,627				3						Сл 1,60	
59,24	1,56						С					
60,96	1,52							2			Сл	1 1,542
69,64	1,35							7				
74,34	1,276											
75,44	1,26	8	4						С			
77,48	1,232			3								9
83,30	1,16		4									8 1.156
83,74	1,155			5								5 1,115
90,22	1,088											
90,78	1,083								С			
91,32	1,078								С			3 1,016
91,98	1,072	7										5 0,993
142,4	0,813	6										3 0,826
	0,721	9										3 0,801
		1	2	3	4	5	7	8	9	10	11	12

Кути 2θ для цих фаз визначено з роботи [57].

Згідно з [23, 49, 52], фази вуглецю можуть бути:

1. Вірогідно існуючі — А, Л, Г, $Г_Р$, Ч, Ф, $К_Л$.

2. Вимагають додаткових даних — α-карбін, β-карбін, С VI- С XIV.

3. Фази, установлені помилково — Гк, $С_8$, $С_{МЕТ,}$ кубічний карбін, $А_{МЕТАСТ.}$, $С_{ТЕТРАГ.}$

Підтверджено достовірне існування кубічного графіту $Г_К$ із твердістю 1 ÷ 5 ГПа [32] (відкритого в 1963 р. [58, 48]. Огляд по фулеренах Ф ($С_{60}$ і ін.) наведено у роботі [59].

Нові дані про дослідження численних (15 найменувань) природних фаз вуглецю докладно розглянуто у праці [56].

Аморфний вуглець. У літературі [60] запропонована гіпотетична структура вуглецю Н6 із тривимірним розподілом гібридизованих міжатомних зв'язків sp^2 у межах ~ 5 координаційних сфер (R ≈ 0,3 нм). Далекий порядок відсутній.

Вперше експериментально цей тип структури Н6 зафіксований при вивченні структури проміжної аморфної фази вуглецю (Сам) і нанокристалічних порошків КНБ (с-BN) [61]. Обидві фази утворюються з одномірно розупорядкованих вихідних структур [62].

Фаза ($С_{ам}$) має густину 2,7 ÷ 3,1 г/см^3, а її структура характеризується ближнім порядком типу Н6, причому матриця () містить включення діаманту розміром до 50 нм. Міцність sp^2-зв'язків і їхній тривимірний розподіл визначають високі механічні властивості матеріалів, що включають ($С_{ам}$) [61].

Повідомлення про аморфні фази вуглецю $А_{АМ}$, $Г_{АМ}$ подані також у роботах [63, 64]. При баротермічній обробці (Р = 8 ГПа, Т = 400 ÷ 1400 $^oС$, τ = 1-60 хв.) фулериту $С_{60}$ відбувається постадійно рівномірний стиск його ґратки, супроводжуваний утворенням Г, а також $А_{АМ}$ — аморфного

кластерного діаманту. Параметр ГЦК-ґратки "залишкового" фулериту зменшується з 14,19 до 12,53 × 10^{-10} м. Ці зразки мають твердість < скла.

Відповідно до [63], $А_{АМ}$ характеризує "діамантне" гало на рентгенограмах в області кутів 2θ ≈ 20°, а Гам — "графітове" гало в області кутів 2θ ≈ 10° (Cu_{α}).

Обробка C_{60} при P = 12,5 ГПа і T = 500 °C супроводжується руйнацією полімеризованих (< 500 °C) молекул і переходом у фазу аморфного вуглецю з густиною 3,0–3,2 г/$см^3$ [64] (очевидно, $А_{АМ)}$. Рамановський спектр цієї аморфної фази близький до спектрів аморфних вуглецевих плівок з (70–90 %)-ою часткою sp^3-зв'язків.

C_{70} при T > 600 °C (P = 8 і 12,5 ГПа) утворює графітоподібну аморфну фазу (тобто $Г_{АМ}$) з густиною 2,3 г/$см^3$, а C_{2N} — аморфний вуглець з густиною 1,9 — 2,4 г/$см^3$ [64]. Максимальна твердість Hv цих аморфних вуглецевих фаз становить (на основі C_{60}) — 87 ± 10 ГПа, на основі C_{70} — 9,4 ± 2 ГПа, на основі C_{2N} — 24,6 ± 2,2 ГПа [64] (для порівняння: твердість діаманту складає 100÷150 ГПа [45]).

2.2 Термодинамічні розрахунки утворення діаманту та графіту у флюїдному середовищі.

Дослідниками [30] давно приведений термодинамічний розрахунок P,T-параметрів утворення діаманту і графіту з флюїдизованого монооксиду вуглецю CO і метану CH_4. Вперше проведено і орієнтовний непрямий розрахунок максимально можливого тиску (1,4 ГПа) при синтезі діамантів Дж. Хеннєєм в 1880 р. Ці питання детальніше розглянуто нижче.

Нині досягнуті вагомі успіхи в області теорії і практики синтезу надтвердих матеріалів, зокрема діаманту. Зазвичай синтез діамантів проводиться в області термодинамічної стабільності діаманту при достатньо високому тиску (P > 4 ГПа) і високій температурі в системі метал — графіт,

але практика показала, що кристали діаманту можна отримувати і при нижчому тиску в інших системах. Окрім традиційних методів синтезу надтвердих матеріалів при високому тиску, значного поширення набув вельми перспективний синтез при зниженому тиску [38]. Так, діамант може утворитися у середовищі надкритичних газів (флюїдів) при досить низькому тиску (0,5—2,5 ГПа) [29].

У зв'язку з наведеними міркуваннями виникає доцільність проведення термодинамічних розрахунків для системи газ — діамант, в якій передбачається вирощувати діаманти при знижених РТ-параметрах, а також визначення РТ-параметрів утворення діаманту (і графіту) з монооксиду вуглецю CO і метану CH_4, оскільки ці речовини використовуються при синтезі діамантів і діамантоподібних покриттів і водночас є, ймовірно, основними джерелами вуглецю при утворенні діамантів у природних умовах [29, 30].

Розрахунки проводилися для реакцій розкладання цих речовин:

$$2CO > C + CO_2 \quad (1)$$

$$CH_4 > C + 2H_2 \quad (2)$$

Зміна ізобарно-ізотермічного потенціалу під впливом тиску і температури для будь-якого процесу (хімічного або фазового перетворення) має вигляд [10].

$$\Delta G_T^P = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta c_P^0 dT - T\int_{298}^{T} \frac{\Delta c_P}{T} dT + \int_{0,1013}^{P} \Delta V dP \quad (3)$$

Можливі варіанти спрощеного розрахунку при $\Delta c_P = 0$ і $\Delta V = \text{const}$.

Тоді формула (3) прийме вигляд:

$$\Delta G_T^P = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + P\Delta V_{298}^0 \quad (4)$$

Якщо $\Delta c_P = f(T)$ і $\Delta V = \text{const}$, то формула (3) прийме вигляд:

$$\Delta G_T^P = \Delta H_{298}^0 - T\Delta S_{298}^0 + \int_{298}^{T} \Delta c_P^0 dT - T\int_{298}^{T} \frac{\Delta c_P}{T} dT + P\Delta V_{298}^0 \quad (5)$$

Для розрахунку використовується формула (5).

Для розрахунку реакцій (1) і (2) необхідні величини ентальпії *H,* ентропії *S* і об'єму *V* за стандартних умов, а також залежності теплоємності c_p від температури для всіх компонентів, що беруть участь в реакціях, тобто для CO, C (графіт, діамант), CO_2, CH_4 і H_2. Величини ентальпії, ентропії і об'єму за стандартних умов використані з робіт [12, 65] і наведені в таблиці 3. Початкові коефіцієнти для розрахунку теплоємності — ЛСс $c_p = a + вT\ 10^{-3} + cT'^2 10^5$, кал/(моль.град), узяті з роботи [65], наведено в таблиці 4. Величини ентальпії, ентропії, об'єму і коефіцієнтів для розрахунку теплоємності для реакцій (1) і (2) отримані шляхом аналізу приведених в таблицях 3 і 4 даних і представлені в таблиці 5.

Таблиця 3. Стандартні термодинамічні дані [35]

Речовина	ΔH, ккал/моль	S, кал/(моль.град)	V 10^6, $м^3$/моль
CO_2	-94,05	51,1	20,97
$C_{гр}$	0	1,361	5,3097
$C_{Ал}$	0,454	0,583	3,4097
CO	-26,42	47,3	34,71
H_2	0	31,21	64,516
CH_4	-17,89	44,5	37,94

Всі величини для реакцій (1) і (2) відомі. Підставляючи їх у формулу (5) і приймаючи $\Delta G^o_T = 0$, розраховуємо тиск залежно від температури для кожної реакції. Отримані результати апроксимовані у вигляді ліній рівноваги — для реакції (1):

P (з діамантом) = — 13269,23 + 14,1654 T; (6)

P (з графітом) = — 13699,92 + 14,1018 T; (7)

для реакції (2)

P (з діамантом) = — 9852,64 + 11,2438 T; (8)

P (з графітом) = — 9361,74 + 11,3708 T; (9)

де *P* — в барах, а *T* — в градусах Кельвіна.

Таблиця 4. Початкові коефіцієнти для розрахунку теплоємності [35]

Речовина	*a*	*b*	*c*	T,K
CO_2	10,55	2,16	-2,04	298 — 2500
$C_{гр}$	4,0	1,02	-2,0	298 — 2300
$C_{ал}$	2,18	3,16	-1,48	298 — 1200
CO	6,79	0,98	-0,11	298 — 2500
H_2	6,52	0,78	0,12	298 — 3000
CH_4	5,65	11,44	-0,46	298 — 1500

Таблиця 5. Термодинамічні дані для розрахунку тиску по формулі (5) [35]

Реакції	Фаза	ΔH^0_{298}, ккал/ моль.град	ΔS_{298}, кал/моль. град	$\Delta V^0_{298\text{-}1063}$ м. моль	Δa	Δb	Δc
(1)	Графіт	-41,218	-42,139	-122,2	0,97	1,22	3,82
	Алмаз	-40,764	-42,917	-124,1	-0,85	3,36	-3,3
(2)	Графіт	226,29	66,461	81,1217	18,23	-10,42	-1,54
(2)	Алмаз	226,74	65,683	79,2291	16,41	-8,28	-1,02

Використовуючи рівняння ліній рівноваги переходу вуглецевмісний матеріал → діамант [29, 40], в отриманих для реакцій (1) і (2), розраховуємо значення рівноважних температур при тиску, що прагне до нуля, тобто для розрахунку приймалося P = 0 (таблиця 6). У таблиці 6 показаний перетин осі

температур лініями утворення діаманту. Результати розрахунків приведені на рис. 5 і 19 [30]. Як видно, всі лінії рівноваги процесу утворення діаманту (і графіту) перетинають вісь температури і значення цієї температури знаходиться досить близько до літературних даних (див. таблицю 6).

Таблиця 6. Розрахункова рівноважна температура для реакцій утворення діаманту при P = O [35]

Система	T, K	Літературні джерела
Скловуглець — діамант	840	[40]
Кокс — діамант	940	[40]
Флюїд — діамант	704	[29]
Монооксид вуглецю — діамант	937	[30]
Метан — діамант	876	[30]

Цим пояснюється те, що в природних і лабораторних умовах часто паралельно з ростом діаманту (за різними реакціями) йде утворення і графіту (наприклад, діамант-графітові зростки в метеоритах, включення графіту в карбонадо, утворення графітного нальоту на епітаксіально нарощеному діаманті за відсутності зміни температури і тиску в газовому реакторі тощо).

На зовнішній вигляд фази речовини, що утворилися в області термодинамічної стабільності графіту, окрім P і T-параметрів, впливають також фізико-хімічні і кінетичні умови. Так, діамант за реакціями (1) і (2) утворюється в області, де швидкість його синтезу вища за швидкість утворення графіту і де швидкість графітизації синтезованого діаманту дуже мала в порівнянні з швидкістю переходу P, T-параметрів до нормальних умов метастабільного стану діаманту. Тобто область утворення діаманту повинна знаходитися лівіше за лінію графітизації (рис. 3, рис. 4).

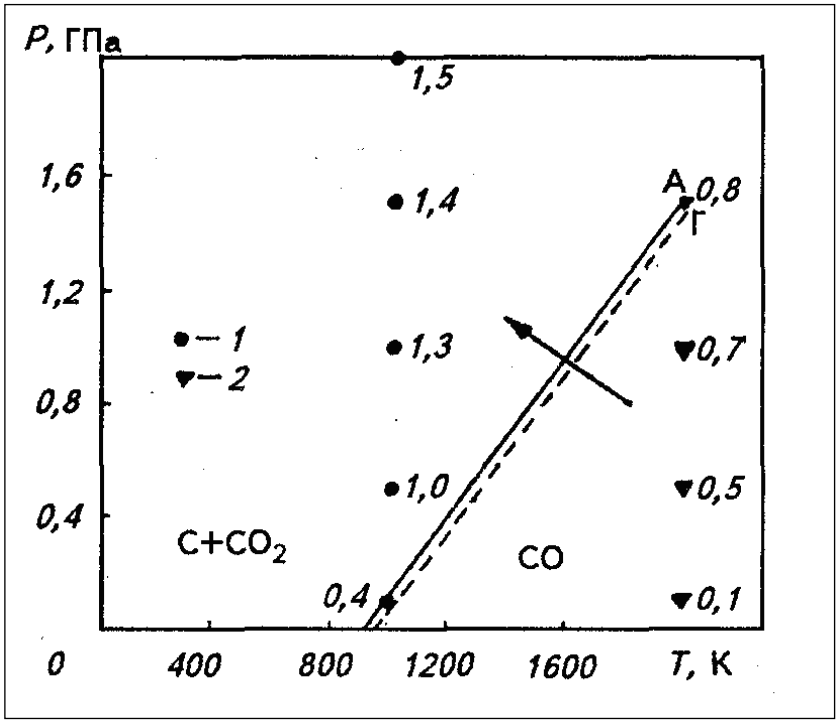


Рис. 3. Лінія рівноваги реакції (1) з утворенням діаманту А і графіту Г з CO [30]: 1 — щільність CO_2; 2 — щільність CO, г/см^3 (щільність газів взята з роботи [12]).

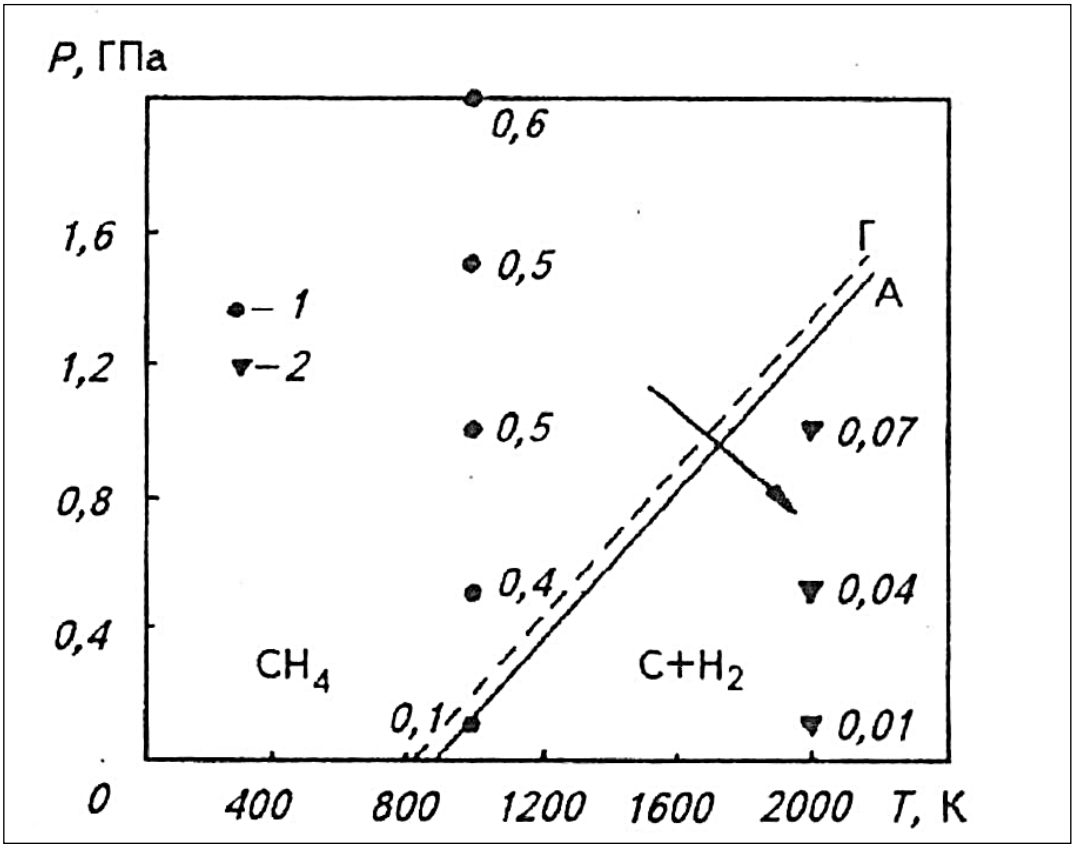


Рис. 4. Лінія рівноваги реакції (2) з утворенням діаманту А і графіту Г з метану [30]: 1 — щільність CH_4; 2 — щільність H_2, г/см^3 (щільність газів взята з роботи [12]).

Про реальність виконання умови (1) свідчить досвід отримання діаманту з газової фази. Друга умова (2) також виконується (див. рис. 5), оскільки лінії рівноваги по рівняннях (6) — (9) знаходяться лівіше лінії графітизації діаманту [66] (рис. 6).

Близькість ліній рівноваги і областей утворення діаманту та графіту за реакцією (1) узгоджуються з результатами роботи [67]. Розрахована температура утворення діаманту (і графіту) за цією реакцією при тиску, близькому до атмосферного (рис. 3), знаходиться в температурному інтервалі початок — закінчення реакції (1) [67]. Значення мінімальної температури (876 К, або 603 °С) [39] можливого утворення діаманту з метану при тиску, близькому до атмосферного, що визначено в цій роботі, узгоджується з експериментальним синтезам [68—71] кристалів діаманту, діамантних виробів і діамантних плівок з метану при тиску, близькому до атмосферного,

або нижче за нього: а) початок відчутного зростання діамантних шарів за [70] відноситься до температури 600—700 °С, б) вироби з багатошаровими діамантними нанесеннями товщини близько 0,4 мм, отримують при температурі 700—1200 °С [71]; в) композиційний матеріал із вмістом діамантної фази 90-98 %, отримують при 1073 К (800 °С) і вище [68]; г) області синтезу діаманту різними методами при низькому тиску (зокрема з метану) здійснюються при Т = 200—800 °С [69]. Розрахунки $<T_{шіп}$ = 603 °С [30] підтверджують експериментально визначену [70] мінімально необхідну температуру підігріву підкладки з Mo, Si, Cu, Fe (600 °С) для нанесення діамантних шарів шляхом розкладання струменю вуглецьвмісних газів (зокрема з CH_4, що проходить через спіраль, нагріту до 2400 °С за атмосферного тиску.

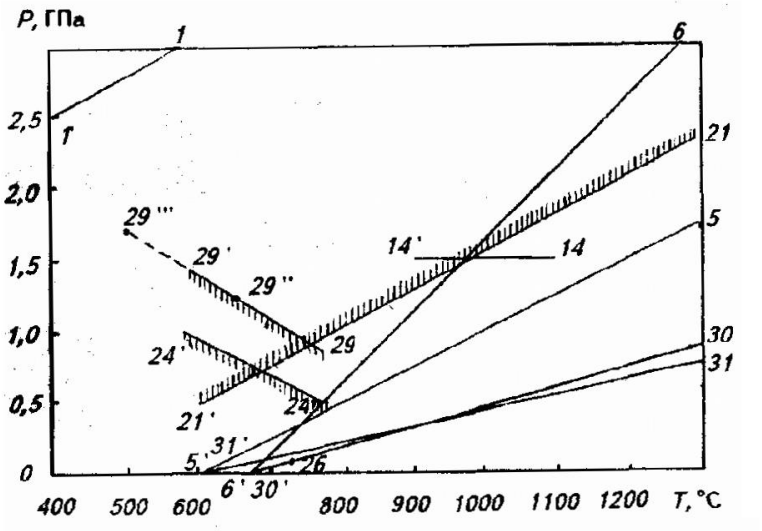


Рис. 5. РТ-діаграма фазових переходів [30] (Е — експеримент, Р — розрахунок, П — прогноз): 1-1'— лінія рівноваги графіт — діамант [72] (Р), 5-5'и *6-6'* — лінії рівноваги скловуглець — діамант і кокс — діамант [40] (Р); *14 — 14'* — синтез діаманту фірмою "ІГ Фарбен" [73] по патенту Карабачека [74] (Е), *21-21'* — передбачувана нижня межа утворення діамантів з флюїдів у різних розплавах [29] (П), *24-24'* — передбачувані верхні по тиску при Р, Т-параметрах синтезу діамантів Дж. Хеннеєм [29] (П), *26* — передбачувані найбільш вірогідні Р, Т-параметри синтезу діамантів Дж. Хеннеєм [75] (П),

29-29' — верхні по тиску Р, Т-параметри синтезу діаманту Дж. Хеннеєм [30] (Р); *30-30'* і *31-31'* лінії рівноваги переходу флюїд-діамант за реакціями відповідно (1) і (2) [30] (Р).

Номери ліній рис. 5 роботи [30] відповідають номерам ліній на рис.17 роботи [29]. Різними методами вирахуваний потенціал Гіббса утворення діаманту із СО при атмосферному тиску, який за нашими та літературними [38] даними має дуже близькі значення (ΔG^0_{298} = -27,948 ккал/моль по [38] і ΔG^0_{298} = -27,889 ккал/моль — за розрахунками [30].

Згідно з розрахунками, як свідчать реакції (1) і (2), можна отримувати діамант при тиску нижче атмосферного (Р < Ратм) при температурі нижчій (реакція (1)) і вищій (реакція (2)) за температуру, вказану в таблиці 6. Тиск розширює температурну область утворення діаманту за реакцією (1) і звужує її — за реакцією (2) (див. рис. 3 та 4). Проте розрахований тиск (лінії на рис. 3 та 4) свідчить тільки про термодинамічну можливість утворення діаманту за цими реакціями. Значення тиску може бути значно вище, ніж в природних і лабораторних умовах.

Порівняльний аналіз критичних параметрів [13] для вихідних речовин у реакціях (1) і (2) (таблиця 7) з розрахунковими даними (див. таблицю 6 і рисунки 3 і 4) засвідчує, що хоча ці розрахунки проводилися для газів, лінії рівноваги (рис 3, 4) характеризують лінії рівноваги реакції переходу флюїд — діамант і флюїд — графіт. Отримані параметри значно перевищують Ркр і Ткр для вихідних речовин, тим більше що густина флюїдизованих газів, які брали участь в цих реакціях, за високого тиску дуже велика [12] (іноді перевищує густину води в звичайних умовах).

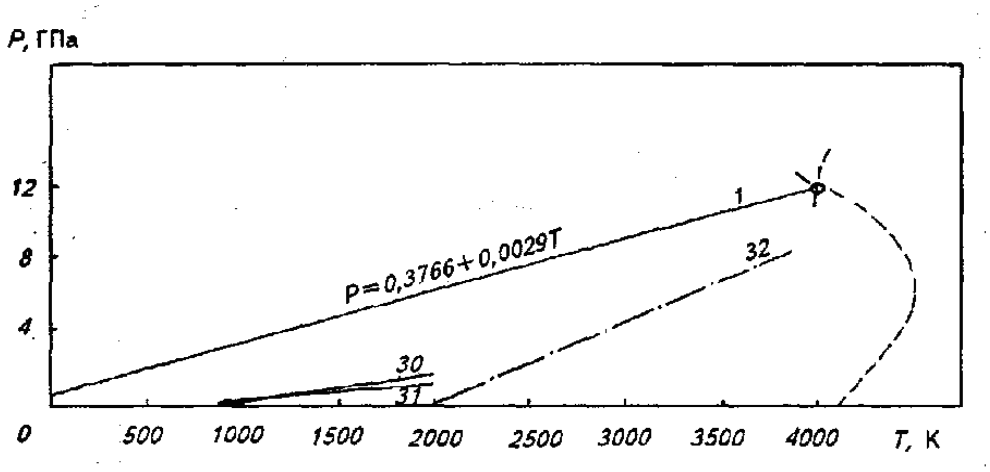


Рис. 6. Положення розрахованих ліній утворення діамантів з флюїдів на PT-діаграмі вуглецю: *1* — лінія рівноваги графіт — діамант [66], *30* — лінія рівноваги реакції (1) [30], *31* — лінії рівноваги реакції (2) [30], *32* — лінія гістерезису перетворення діамант — графіт [66].

Таблиця 7. Критичні параметри для газів [13] за реакціями (1) і (2)

Параметри	CO	CH_4	CO_2	H_2
T, K	132,92	190,6	304,2	33,24
P, МПа	3,496	4,62	7,383	1,298
p, г/см^3	0,30	0,162	0,468	0,031

Результати, отримані в [29] і [30], приведені на рис. 5, де лінія рівноваги флюїд → діамант для реакцій (1) і (2) розташована при значно нижчому тиску *(30-30',* 31-ЗГ), ніж загальноприйнята лінія рівноваги графіт — діамант (1-1') [72] і навіть (21-21") [29]. Найбільш близькими до ліній (30-30") і (31-31") є передбачувані параметри утворення діамантів Дж. Хеннея в роботі [75] (точка 26 і лінія рівноваги скловуглець діамант [40] (5-5'). P, T-параметри експериментального синтезу діаманту фірми "ІГ Фарбен" [73] (патент Карабачека [74] *(14-14')* і розрахунок можливого тиску синтезу діамантів Дж.

Хеннєєм [30] (29-29’) найбільш близькі до лінії переходу кокс-діамант [40] (6-6") і флюїд-діамант [29] (21-21"). Розрахункова лінія (29-29") передбачуваного тиску при синтезі діамантів Дж. Хеннеєм, розрахованого в роботі [30] (див. нижче), близька до прогнозованої (24-24’) з роботи [29]. Отже, може мати місце область утворення кристалів діамантів з флюїдів., спрогнозована в роботі [29]. РТ — параметри синтезу діамантів Дж. Хеннеєм *(24-24’ 29-29’")* і фірмою "ІГ Фарбен" (патент Карабачека) *(14-14*)* теж реальні, оскільки не заборонені законами термодинаміки — вони лежать вище ліній *(30 30’)* і *(31-31*),* які описують умови утворення діамантів з основних флюїдів (CO і гомологи CH_4 відповідно), використаних в цих експериментах.

У 1880 р. шотландським вченим Дж. Хеннеєм був проведений один з перших синтезів кристалів діаманту з суміші парафіну, кістяного масла і літію (у пропорції 90 : 10 : 4) [75, 76—80, 39], [57, 81—85, 86, 87], ймовірно, при низьких параметрах. За результатами цього синтезу з’ясовано: а) густина отриманих ним кристалів — 3,5 г/см^3 [76], б) кристали складаються практично з чистого вуглецю (близько 98 % C) [76]; в) кристали, отримані Дж. Хеннеєм, за шкалою твердості мінералів Мооса вище корунду; г) рентгенівська діагностика кристалів Дж. Хеннея, проведена в 1943 р., показує, що синтезований мінерал є діамантом [79].

Для розрахунків ймовірного тиску при синтезі діамантів Дж. Хеннеєм, вибрано інтервал можливої температури (приблизно) 580—780 °C, за якої відбувається цей синтез [29].

Проведено розрахунок можливого тиску,побудован на даних про міцність сучасних сталей, близьких за властивостями до зварювального заліза, з якого виготовлені реактори Дж. Хеннея [80]. Для прикладу взята сталь марки 08. Міцність цієї сталі [87, 81] за різної температури наведена у таблиці 8.

Таблиця 8. Міцність сталі 08

T, ºC	20	200	300	400	500	650
σ^{T}_{B}, МПа	315	390	370	275	195	140

З 80 реакторів Дж. Хеннея 77 зруйнувалися в процесі синтезу. Це означає, що тиск досягав граничної величини, яку можна визначити за формулою [88]:

$$P_{\text{пред}} = \frac{2}{\sqrt{3}} \frac{r2}{r1} \sigma t,$$

де r_1 = 6,5 мм — внутрішній радіус, r_2 = 50 мм — зовнішній радіус.

Підставляючи значення межі міцності сталі σ^{T}_{B} у формулу (10), знаходимо граничний тиск синтезу в реакторах із сталі 08: за 500 °С — 1732 МПа, при 650 °С — 1242 МПа (1,2 ГПа) (точка *29'''* і *29''* на рис. 5). З цього випливає, що можливі *P, T-параметри* синтезу діамантів Дж. Хеннєєм з використанням вуглеводнів метанового ряду (парафінів), відповідно до цих розрахунків, розташовуються нижче лінії *29-29'* (див. рис. 5). Вона близька до спрогнозованої в [29] лінії *24-24'*. З рис. 5 (лінія *29-29'*), найбільш можливий тиск при синтезі діамантів Дж. Хеннеєм складає 1,4 ГПа, тобто область синтезу лежить істотно нижче лінії рівноваги графіт-діамант [72]. Ця область знаходиться набагато вище розрахованої лінії рівноваги реакції $CH_4 \rightarrow$ Сал + $2H_2$ (лінія *31-31),* тобто в області стабільності CH_4. Таким чином, можна припустити, що лінія рівноваги реакції розкладання парафінів з утворенням вуглецю у вигляді діамантової фази, лежить вище лінії рівноваги розкладання метану (над лініями *24-24'* або *29-29'),* але нижче за лінію рівноваги графіт — діамант *(1-1').* Все це підтверджує відоме розмаїття механізмів утворення діамантів в природі або в лабораторних умовах [89].

Термодинамічні розрахунки утворення діаманту й графіту з CO та CH_4, наведені у статті [30], отримали експериментальне підтвердження. Це істотно підвищує їхню достовірність і демонструє коректність взаємозв'язку теоретичних моделей та практичних результатів. Дані [30], а також результати інших авторів [30], дозволяють зробити висновок: діамант є термодинамічно стабільною фазою вуглецю (див. таблицю 9). Від'ємні значення потенціалу Гіббса ΔG_{298} утворення діаманту підтверджують його стабільність у стандартних умовах, що ставить під сумнів традиційне визначення діаманту як виняткової "фази високого тиску".

Таблиця 9. Потенціал Гіббса для деструкції CO (по [30] і [30] відповідно)

1) Digonskiy W.W., Digonskiy S.W. ($P \rightarrow 0$)

$C_{graphit} \rightarrow C_{diamond}\ \Delta G_{298} = +0{,}692$ kkal

$2CO \rightarrow CO_2 + C_{graphit}\ \Delta G_{298} = -28{,}640$ kkal

---

$2CO_2 \rightarrow CO_2 + C_{diamond}\ \Delta G_{298} = -27{,}948$ kkal

2) Smolyar A.S., Malik W.R. ($P \rightarrow 0$)

$2CO_2 \rightarrow CO_2 + C_{diamond}\ \Delta G_{298} = -28$ kkal

З таблиці 9 видно, що за результатами двох незалежних робіт значення стандартного потенціалу Гіббса ΔG_{298} утворення діаманту з CO є близькими та мають від'ємний знак. Це свідчить про те, що діамант є термодинамічно стабільною фазою вуглецю у стандартних умовах, незважаючи на різні методи обчислення. Крім того, згідно з даними авторів [67, 90], утворення діаманту й графіту з CO за реакцією Будуара можливе навіть за атмосферного тиску (рис. 7). Таким чином, експериментальні та теоретичні результати підтверджують, що діамант не слід розглядати винятково як фазу високого тиску, оскільки його формування можливе й у звичайних умовах.

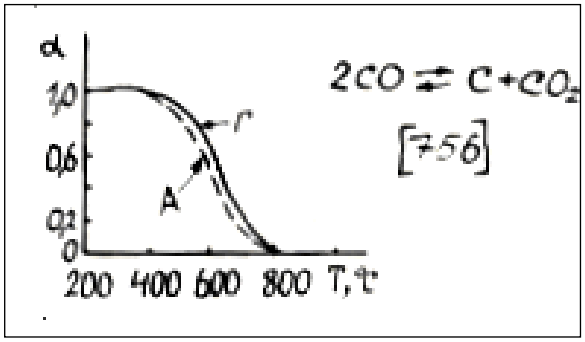


Рис. 7. Ступінь перетворення CO в діамант і графіт за атмосферного тиску [67].

Висновок, що діамант не є виключно фазою високого тиску, засвідчують результати наведених нижче експериментальних робіт:

- гідротермальний синтез [44]: діамант отримано при PT-параметрах (точка 8), які значно відрізняються від загальноприйнятої лінії рівноваги "графіт–діамант" (лінія I) і знаходяться в області стабільності графіту (рис. 8).

- ріст на затравці за атмосферного тиску [91]: діамант утворювався з розчину графіту в суміші кислот (HNO_3 : H_2SO_4 : CH_3COOH : H_2O = 1 : 1 : 1 : 3 за об’ємом) за температури 98 °C у кварцовій пробірці з різними температурними градієнтами по її висоті (рис. 9).

Ці приклади ще раз демонструють тезу про те, що утворення діаманту можливе навіть у середовищі з низьким тиском, що підтверджує його термодинамічну стабільність і ставить під сумнів традиційне визначення діаманту як "фази високого тиску".

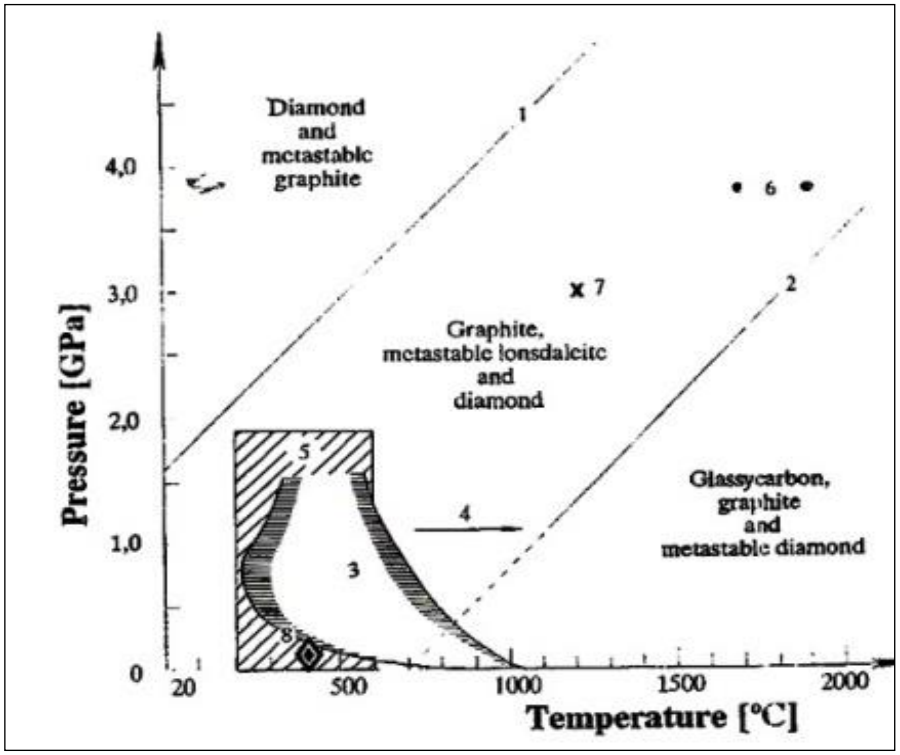


Рис. 8. PT-параметри гідротермального синтезу діаманту (точка 8) [44].

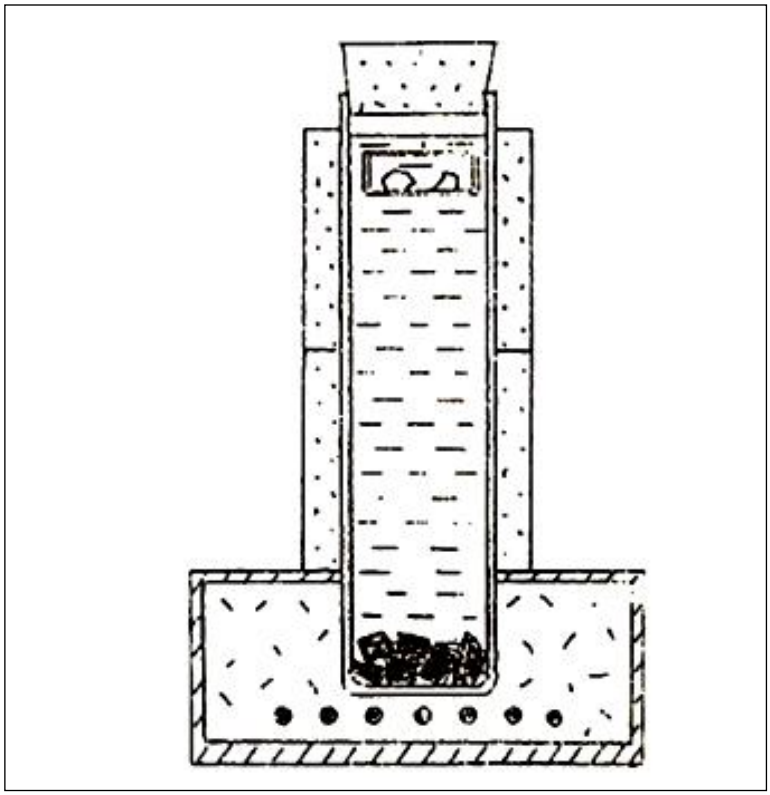


Рис. 9. Схема експерименту за атмосферного тиску при синтезі діаманту на затравку з розчину графіту в суміші кислот і води [91].

За реакцією (2) діамант і графіт були отримані багатьма дослідниками навіть за надзвичайно низького тиску. Якщо в ранніх роботах [39] кристали діаманту мали розмір лише кілька мікрометрів, то в більш сучасних дослідженнях [41] при розкладі метану вдалося отримати кристали діаманту розміром до 130 мкм. Цей факт свідчить про принципову можливість росту великих кристалів діаманту без застосування високого тиску, що підтверджує перспективність нових фізико-хімічних умов синтезу як альтернативи класичним високобаричним методам.

2.3 З історії відкриття кубічного графіту.

Графіт із кубічною структурою кристалів у природі трапляється надзвичайно рідко. Його було знайдено в метеоритах у асоціації з діамантом. Вперше кубічний графіт як природний мінерал був ідентифікований у гранулітах Кольського півострова [56]. Ця вуглецева фаза була відтворена Д.В. Федосєєвим [38] під час вирощування діаманту з газової фази, а також, ймовірно, Л. Штеренбергом [27] із канальної сажі після термообробки при 1250 °C у присутності Ni за тиску 3,7 ГПа. Подальші дослідження підтвердили її існування: Т.Г. Шумілова та співавтори (2002) [92] виявили кубічний графіт у природних продуктах утворення графіту, а також у бурому вугіллі (Schellenbaum, 1954) [93] із шахти "Зоряна Дакота" (South Dakota, USA). Хоча існування цієї фази в бурому вугіллі залишалося дискусійним, вона також може бути віднесене до кубічної модифікації графіту. У роботі [23] без посилань зазначено, що пізніше аналогічні експерименти не підтвердили існування кубічного графіту. Тим не менше, у 1981 р. рентгенівські дані цієї фази були включені до довідника з діаманту [45]. Нижче наведено узагальнені результати наших попередніх досліджень щодо отримання кубічного графіту з різних вихідних речовин.

У 2002 р. синтезована рідкісна фаза вуглецю — кубічний графіт (Гк) [32]. Вперше кубічна модифікація графіту (ρ = 2,8 г/см³) була отримана

американськими дослідниками у 1963 р. [58] з монокристалів природного гексагонального графіту (Г) в умовах дії "твердофазового тиску" 15–60 ГПа. Перехід Г → Гк фіксувався за різким зростанням електроопору. Однак відтворити ці результати повністю іншим дослідникам не вдалося, тому питання існування кубічної сингонії графіту й досі залишається дискусійним.

У 1999 р. висловлено припущення про можливість утворення кубічних ґраток із молекул C_{24}**,** зокрема простої кубічної [94]. Фулерен C_{24} — найменший багатогранник, що має число граней (шість квадратів і вісім гексагонів), достатнє для формування кубічних ґраток. У такій структурі молекули C_{24} зв'язані між собою ковалентними зв'язками, які виникають між суміжними квадратними гранями при кополімеризації. Цю ґратку запропоновано назвати простим кубічним фулеритом (ПКФ-C_{24}) [95].

У роботі [95] були розраховані параметри ґратки (а = 0,5545 нм) та густина (2,808 г/см³) ПКФ-С24, які виявилися близькими до експериментальних значень. Розраховані міжплощинні відстані (0,32014; 0,27725; 0,24798; 0,19605; 0,18483; 0,16007; 0,14820 нм) також добре узгоджуються з експериментальними даними. Це є вагомим аргументом на користь того, що структура кубічного графіту відповідає моделі ПКФ-С24. Подібно до цеолітів, структура ПКФ-С24 включає двовимірну ґратку циліндричних нанопор діаметром 0,41 нм, які можуть використовуватися як молекулярні сита. Як і в мезопористому силіції, завдяки розмірному ефекту можливе виникнення незвичайних оптичних властивостей у рентгенівському діапазоні, що відкриває перспективу для застосування в електроніці [95]. Структура кубічного графіту, запропонована у працях видатного українського фізика-теоретика, доктора фізико-математичних наук, професора Київського та Тартуського університетів, колишнього завідувача відділу математичного моделювання в матеріалознавстві Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України — Володимира Васильовича Покропивного [35, 55, 95, 96, 22, 97], наведена на рис. 10 [95].

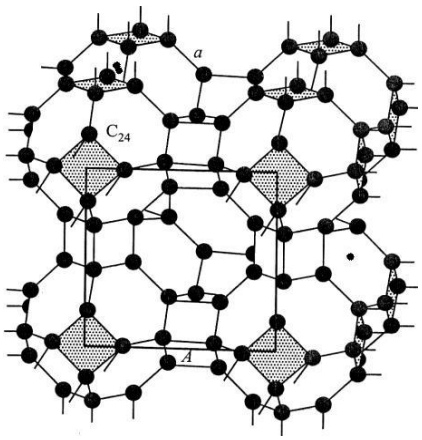


Рис. 10. Структура кубічного графіту C_{24} [95, 35, 98]

У процесі вирощування діаманту з газової фази [48] на високодисперсних порошках (епітаксіальних плівках) було виявлено суміш різних модифікацій вуглецю, одна з яких ідентифікована як кубічний графіт. Це свідчить про його барофільну природу. У деяких зразках зафіксовано лише дві міжплощинні відстані із семи еталонних для кубічного графіту [45, 58], в інших — п’ять, але при цьому відсутня відстань $d \approx 2{,}47$ Å, що відповідає лінії середньої інтенсивності. Крім того, при аналізі не завжди враховувалася інтенсивність дифракційних ліній, що знижує переконливість наведених результатів. Рентгенографічне дослідження одного із зразків показало елементарну кубічну комірку зі сталою ґратки a = 5,545 Å, числом атомів у комірці z = 24 та розрахунковою густиною ρ = 2,80 г/см³. У роботі [23] зазначено, що подальші експерименти не підтвердили існування цієї фази. Можливість утворення метастабільних поліморфних модифікацій пояснюється східчастим правилом Оствальда [99], згідно з яким проміжні фази між діамантом і графітом можуть реалізовуватися при фазових перетвореннях "діамант → графіт" або "графіт → діамант". Основною проблемою роботи [48] було недотримання принципу рентгенофазового аналізу — необхідності порівняння всієї системи знайдених міжплощинних відстаней з еталонними значеннями і врахуванням інтенсивностей ліній. Попри це, кубічний графіт як зазначено вище, вперше був знайдений і в

природі [100, 56, 92]. У попередніх експериментальних та розрахункових дослідженнях першою лінією на рентгенограмах кубічного графіту приймалася лінія поблизу 2θ ≈ 28°, хоча на рентгенограмах також були присутні лінії в області кутів 2θ ≈ 15° і менше, що відповідали іншим фазам. У наших роботах [101, 102] запропоновано представляти структуру кубічного графіту як кубічну ґратку C_{96}-фази з параметром а = 8,95 Å.

2.4 Новий погляд на поняття "Фази високого тиску".

Наприкінці XIX століття Муассон висловив ідею про доцільність використання високого тиску (ВТ) для отримання щільних і твердих фаз, таких як діамант. Ці уявлення зберегли актуальність і в XXI столітті. Однак результати експериментальних і теоретичних досліджень кінця XX століття показали, що для утворення "фаз ВТ" не завжди потрібні високі тиски до визначеної температури [48, 103, 104, 40, 30, 31]. Це підтверджується термодинамічними розрахунками утворення фази А безпосередньо, а не з графіту [40, 30]; аналогічні результати отримано для BN [104]. У таких випадках доцільно використовувати терміни "барофільні" та "барофобні" фази**,** які, згідно з [103], є більш реалістичними й детально висвітлені у публікації [31]. Початок утворення діаманту та графіту з CO і CH_4 (рис. 3, 4) відбувається майже при однакових РТ-параметрах [30]. Це підтверджено експериментами без застосування ВТ, зокрема при розкладанні CH_4 у роботах [48] (Спіцина, Дерягіна, Федосєєва та ін.). Таким чином, визначальними є не лише фізичні, а й фізико-хімічні РТ-мови синтезу [6, 10,29], а високий тиск виступає потужним каталізатором процесу [31].

У публікації [31] запропоновано новий підхід до визначення поняття "фази високого тиску", доведено можливість їх утворення і при зниженому тиску у різних умовах. Водночас існує думка, що для отримання діаманту та кубічного нітриду бору (КНБ) із менш щільних поліморфних модифікацій "низького тиску" (графіту, графітоподібного нітриду бору — ГНБ)

необхідний тиск понад 4 ГПа [10, 105]. Це підтверджується РТ-діаграмами С і BN, де тверді щільні модифікації (діамант і КНБ) розглядаються як фази ВТ [105, 106]. Експериментальні та розрахункові роботи показують, що лінії рівноваги "графіт–діамант" і "ГНБ–КНБ" відповідають гігапаскальним значенням тиску [10, 106]. Об’єднавши ці результати, їх можна представити у вигляді лінії I (рис. 11). Подібне положення (лінія I) характерне не лише для С і BN, а й для системи "кальцит–арагоніт" та інших. Таким чином, отримані фази (діамант, КНБ, арагоніт тощо) традиційно відносять до фаз ВТ, тобто їх синтез вважається можливим лише за високого тиску.

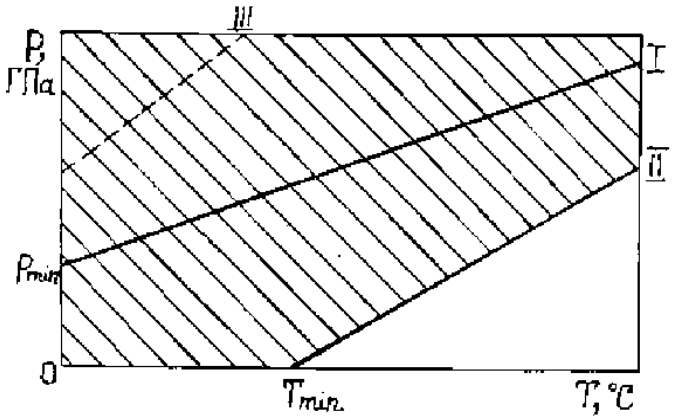


Рис. 11. Пропонована схематична діаграма утворення фаз високого тиску (ВТ): I — лінія рівноваги "фаза НТ-фаза ВТ"; II — нижня межа утворення фаз ВТ; III — нижня межа утворення фаз НТ [31].

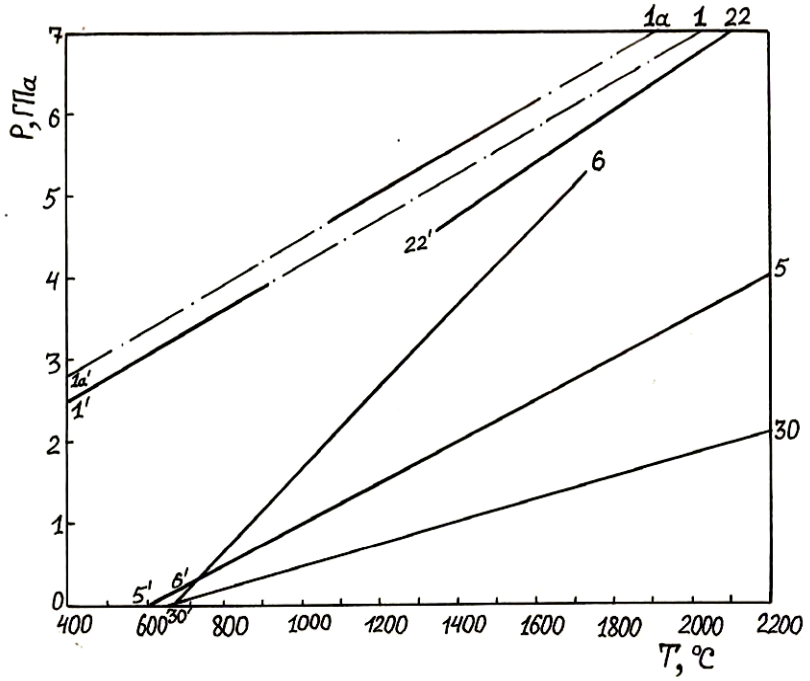


Рис. 12. Діаграма утворення діаманту [31]: 1-1’ — лінія рівноваги Г-А [72], 1а-1а" — лінія переходу Г-А в середовищі металу (Е) [107]; 5-5’ — нижня границя утворення діамантів з скловуглецю (Р) [40]; 6-6’ — нижня межа утворення діамантів з коксу (Р) [40]; 22-22’ — лінія переходу А-Г в середовищі металу (Е) [108]; 30-30’ — нижня межа утворення діамантів з монооксиду вуглецю СО (Р) [30]. *Умовні позначення*: А — діамант, Г — графіт, Е — експеримент, Р — розрахунок. Номери ліній відповідають таким в [30] та [29].

Твердження про необхідність досягнення максимально високих параметрів синтезу (Т, Р, t) є надто догматичним і фактично стримує прогрес у створенні нових речовин. Якщо "рихлу" модифікацію потрібно перетворити на щільну, достатньо прикласти тиск, який при Т = 0 ºС відповідає мінімальному значенню P_{min} (рис. 11, 12, лінія Іа–Іа’).

Ігнорування фактів "хімічного" отримання діаманту та кубічного нітриду бору (КНБ) при низьких тисках, а іноді й практично без тиску (Р<1 атм) [38, 39, 109, 110, 111, 90], є методологічною помилкою. Так, максимальний тиск при синтезі діамантів Дж. Хеннеєм у 1880 р. не перевищував 1,4 ГПа [30]. Використання флюїдизованих газів дозволило

отримати КНБ у межах стійкості гексагонального нітриду бору (ГНБ) [110, 111]:

P = 2 ГПа, T = 1400–1500 K [110];

P = 2,5–3,0 ГПа, T = 1400 K [111], тобто значно нижче рівноважної лінії I.

У публікації [38] наведено дані про синтез КНБ у присутності аміаку при нагріванні до 800 °C фосфіду бору в струмі азоту при атмосферному тиску. Інший спосіб [109] передбачає утворення КНБ при атмосферному тиску з суміші газоподібних сполук — боранів або хлоридів бору з аміаком [112], азотом чи сумішшю азоту з іншими газами (наприклад, воднем). Експериментальні можливості синтезу надтвердих матеріалів при низькому тиску отримали підтвердження у термодинамічних розрахунках [38, 104, 30, 40, 67].

Подібні закономірності стосуються й інших фаз "високого тиску" (арагоніт, піроп, коесит, чорний фосфор тощо) (табл. 10). Наприклад, чорний фосфор уперше був отриманий Бріджменом у 1914 р. нагріванням білого фосфору до 200 °C під тиском 1,2–1,29 ГПа. Проте згодом виявилося, що його ефективніше синтезувати тривалим нагріванням білого фосфору з ртуттю до 380 °C при атмосферному тиску [113, 114]. Арагоніт також утворюється без тиску — у природних умовах (сталактити, сталагміти) [115, 116], при цьому мінімальна температура переходу "фаза ВТ — фаза НТ" становить близько 400 °C.

Отже, найбільш перспективним та економічно вигідним є досягнення мінімальних умов утворення фаз високого тиску (лінія II) рис. 11, а не перехід із фази НТ чи досягнення параметрів рівноваги "фаза НТ — фаза ВТ" (лінія I). Термодинамічні розрахунки переходу неграфітової сировини (скловуглець, кокс [40]; монооксид вуглецю [30]) у діамант відповідають саме лінії II, а не I.

Кварц, який вважається фазою НТ, поки що неможливо отримати у вигляді промислово придатних монокристалів без високого тиску. Водночас коесит (фаза ВТ) може бути синтезований при низьких параметрах [117, 118]

(рис. 13, лінія 36–36’). Найчастіше більш щільні поліморфні модифікації є низькотемпературними та термодинамічно стійкими [105, 119, 120, 121] (табл. 11).

Таблиця 10. Різні умови утворення фаз високого тиску [35]

№	Формула	Перехід "фаза НТ фаза ВТ" (лінія)				Утворення "фаза без ВТ" ВТ (між II і I) "фази ВД" без ВД		
		Назва фаз	p_{min}, ГПа	T, °C	Літ-ра	Tmin, °C min	p, атм	Література
1.	C	Графіт >алмаз	1,2	0	[66]	570	0-1	[40]
		Графіт >алмаз	1,4	0	[72]	670	0-1	[40]
		Графіт >алмаз	1,3	0	[40]	664	0-1	[30]
		Графіт >алмаз	1,3	0	[122]	600	20-2000	[90]
		Графіт >алмаз				580	1	[123]
2.	BN	ГНБ >КНБ	1,4	0	[108]	500	0-1	[124]
		ГНБ >КНБ	0,37	0	[104]	1300	0-1	[104]
		ГНБ >КНБ				800	0-1	[38]
		ГНБ >КНБ				160	0-1	[125]

3.	$CaCO_3$	Кальцит >арагоніт	0,4	0	[115]	50-80	1	[115]
		Кальцит >арагоніт	0,3	0	[125]	Арагоніт >	1	[115]
4.	P	Білий фосфор>>чорний фосфор	1,2	200	[113,114]	380	1	[113,114]
		Білий фосфор>>чорний фосфор	3,8	0	[124]			
5.	SiO_2	Кварц > > коесит	1,95	0	[126]	330	0-1	[117,118]
6.	$Mg_3Al_2Si_3O_{12}$	Утворення піропу	0,5	0	[127]	500 перерахунок	0-1	[128]
		Утворення піропу	1,5	800	[129]			

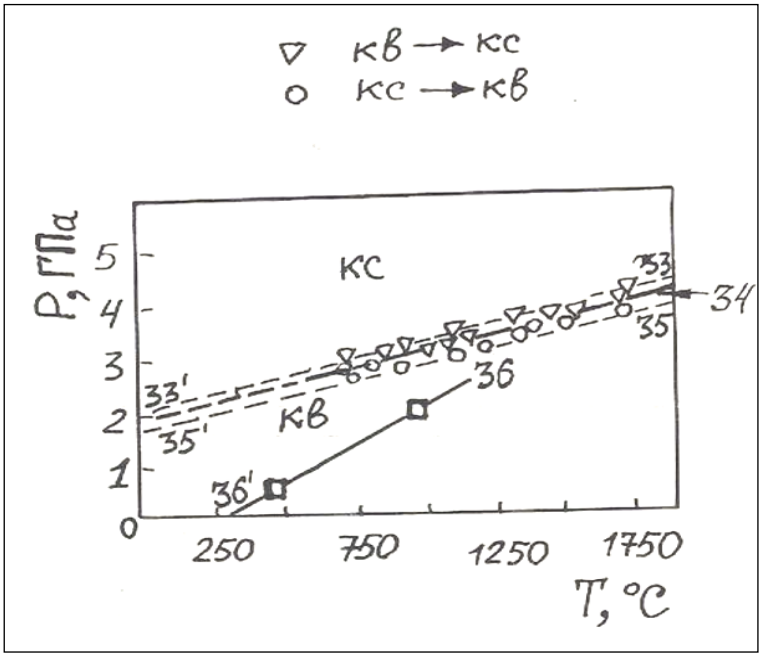


Рис. 13. Діаграма утворення коеситу: 33-33’ — лінія переходу "кв-кс" (Е)

[126]; 34-34’ — лінія рівноваги "кв-кс" (Е) [126]; 35-35’ — лінія переходу "кс-кв" [126] 36-36’ — нижня межа утворення коеситу з напруженого кварцу (Е) [117, 118]. *Умовні позначення*: кв — кварц; кс — коесит; Е — експеримент.

Таблиця 11. Властивості поліморфних модифікацій сполук і елементів [119]

№	Модифікація	Формула	ΔG^0_{298}, кДж/моль	ΔH^0_{298}, кДж/моль	p, г/см^3	Примітка
1.	Арагоніт	$CaCO_3$	-1128	-1207	2,93	
	Кальцит	$CaCO_3$	-1128	-1206,8	2,71	
2.	Карбід	SiC	-63,7	-66,1		
	Карбід	SiC	-60,35	-62,6		
3.	Кварц	SiO_2	-856,7	-910,9	2,651	
	Тридиміт	SiO_2	-851,6	-905,4	2,264	
4.	Рутил	TiO_2	-888,6	-943,9	4,2-4,3	
	Анатаз	TiO_2	-883,3	-938,6	3,6-3,95	
5.	Алмаз	C	+7,6		3,52	T = 300 K
			-2,2			T = 700 K
			-18,2			T = 1000 K
	Графіт	C	+3,1		2,27	T = 300 K
			-12,4			T = 700 K
			-33,2			T = 1000 K
			[43, 207]			[43, 207]

* Дж / моль — так зазначено в довіднику [105].

Запропоновано новий підхід до інтерпретації процесів формування фаз високого тиску (діамант, кубічний нітрид бору, арагоніт, чорний фосфор та ін.):

- Лінія I (рис. 11) відповідає рівновазі між фазою низького тиску (НТ) та фазою високого тиску (ВТ).

- Лінія II (рис. 11) визначає початок утворення фази ВТ безпосередньо, а не через фазу НТ.
- Область стійкості фаз ВТ розташована вище лінії II (заштрихована зона).
- Область стійкості фаз надвисокого тиску (НВТ) знаходиться вище лінії III; до неї належать стішовіт, металеві модифікації вуглецю, BN, Si, водень та інші.
- Доцільно використовувати термінологію "барофільні фази" [103, 130], на відміну від традиційного визначення "фази ВТ".
- Тиск виступає ключовим каталізатором утворення щільних фаз у процесах хімічного синтезу.
- Інтерпретація мінімальних умов геологічних процесів має здійснюватися з урахуванням лінії II, а не лінії I, що дозволяє врахувати зниження порогових значень та розширення діапазону тисків.

Запропоновано нову трактовку поняття утворення "фаз високого тиску" (діамант, КНБ, арагоніт, чорний фосфор та ін.): 1) лінія I (рис. 49) відноситься до лінії рівноваги "фаза НТ-фаза ВТ"; 2) лінія II є початком утворення фази ВТ (не з фази НТ); 3) областю стійкості фаз ВТ є область вище лінії II (заштрихована область); 4) область стійкості фаз надвисокого тиску (НВТ) знаходиться вище лінії III (стішовіт, металеві фази вуглецю, BN, Si, водню та ін.); 5) перевага у використанні термінології "барофільні фази" [103, 130] (на відміну від "барофобних"), а не "фази ВТ"; 6) тиск — вагомий каталізатор утворення щільних фаз при їх хімічному синтезі; 7) інтерпретацію мінімальних умов деяких геологічних процесів необхідно проводити з урахуванням лінії II, а не лінії I із-за зниження рівня і розширення діапазону тисків.

3. Основні методи досліджень.

Вивчення синтезованих поліморфних модифікацій вуглецю традиційними методами (наприклад, хімічним аналізом) ускладнене, оскільки вони представлені тонкокристалічними утвореннями. Тому для їх дослідження застосовуються сучасні інструментальні методи: рентгенографічний аналіз (метод порошку), електронна мікроскопія, метод Лауе та інші.

Через хаотичне розташування кристалів у порошках можливе отримання лише тих орієнтацій, які відповідають умовам Лауе для даної довжини хвилі. На відміну від монокристалів, полікристалічні утворення дозволяють одночасно отримати повний спектр променів із різним набором *hkl*. Це забезпечує можливість ефективного використання кількісного фазового аналізу тонкокристалічних утворень та визначення головних структурних характеристик синтезованого матеріалу: параметрів елементарної комірки, розмірів областей когерентного розсіювання тощо.

3.1 Рентгенографічні дослідження.

Метод рентгенівського порошкового аналізу широко застосовувався для вивчення синтезованого вуглецю.

Було досліджено понад 100 зразків, отриманих методом ФС. Для визначення фазового складу, параметрів елементарної комірки та субструктури використовувався дифрактометр ДРОН-2. Зйомка проводилася зі швидкістю 0,05°/хв, час витримки становив 8 с, діапазон кутів — від 5° до 90° (CuKα). Якісний фазовий аналіз здійснювався за трьома найбільш інтенсивними лініями для кожної фази, з використанням бази даних PCPDFWIN (PDF-2, 2003). Більшість зразків являли собою суміш різних поліморфних модифікацій, а оцінка інтенсивності дифракційних максимумів дозволила визначити їхній вміст.

3.2 Растрова електронна мікроскопія.

Дослідження проводилися в Інституті геохімії, мінералогії та рудоутворення (ІГМР) ім. М.П. Семененка НАН України НАН України (м. Київ) на растровому електронному мікроскопі JED-2300 (JEOL, Japan). Зображення отримували за прискорювальної напруги 15 кВ, струмі зонда 6 · 10−10 А та діаметрі зонда 1–2 мкм у режимі BSE з роздільною здатністю 50–70 Å.

Картини електронної дифракції були отримані при кімнатній температурі за допомогою просвічу вального електронного мікроскопа (TEM) Philips EM-400T з прискорювальною напругою 100 кВ. Зразки готували методом розбивання у ступці та диспергування синтетичних кристалів у етанолі з подальшим осадженням на сітку 100 мкм.

3.3 Електронно-зондовий мікроаналіз.

Хімічний склад зразків визначався методом мікроаналізу на приладі JXA-8200 у режимі BSE з роздільною здатністю 6 нм.

3.4 Заміри мікротвердості.

Мікротвердість тонких поверхневих шарів та синтезованих матеріалів визначалась за допомогою мікротвердоміра ПМТ-3. Поверхня зразків попередньо шліфувалася та полірувалася, іноді застосовувалося електролітичне полірування або травлення для уникнення наклепу. Індентором слугувала діамантна піраміда з кутом при вершині 136°. Навантаження становило 15–500 гс (147–4905 мН), глибина втискування — кілька мікронів. Число мікротвердості Н визначалося за формулою:

Число мікротвердості Н визначається за формулою (2):

$$H = \frac{1854P}{d^2} \text{ гс/мм}^2, \quad (2)$$

де P — навантаження, гс; D^2 — діагональ відбитка, мкм; її значення варіює в межах 7-50 мкм; $D^2/1854$ — площа бокової поверхні отриманого пірамідального відбитка.

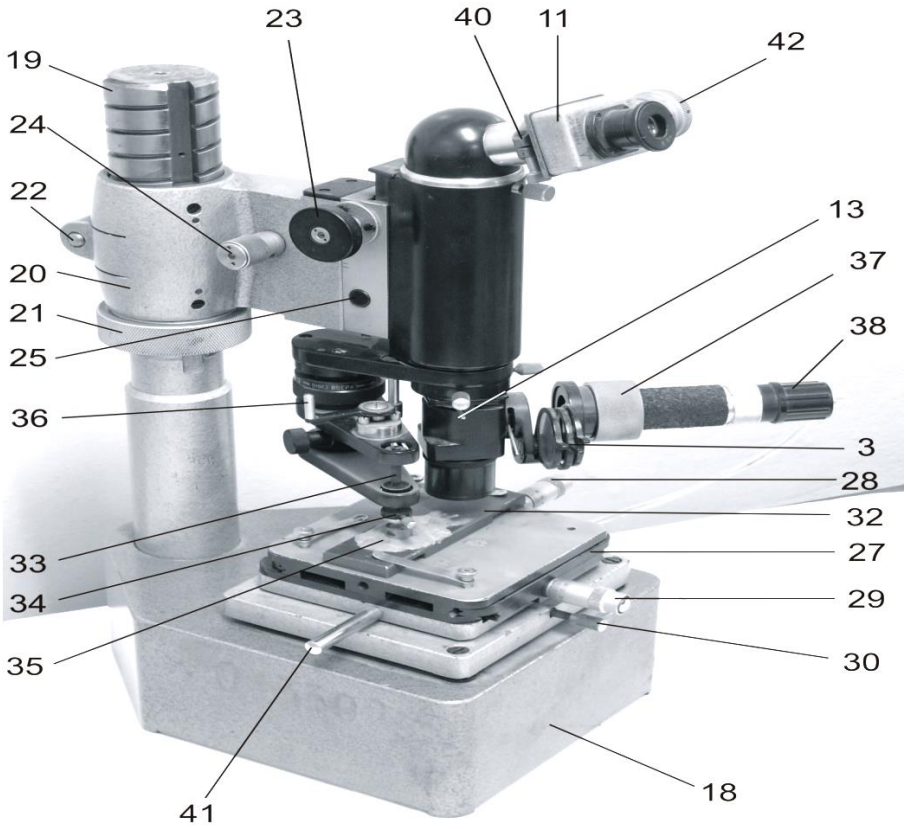


Рис. 15. Прилад ПМТ-3 для вимірювання мікротвердості: — загальний вигляд (https://studfile.net/preview/6059044/page:12/)

3.5 Високобаричні методи та обладнання для синтезу кристалів і сполук та розробка способу флюїдного синтезу кристалів.

В експериментальній мінералогії [19] застосовуються три основні типи технічного забезпечення: гідротермальне, газове (апаратура для дослідження

розплавів і фізико-хімічних умов мінералоутворення, а також для визначення фізичних констант сполук) та апаратурне й методичне забезпечення для роботи при високому твердофазовому тиску. Останнім часом активно розробляється і техніка для флюїдного синтезу (ФС). У більшості випадків використовується апаратура високого тиску [19], яка спочатку створювалася для моделювання природних процесів.

Експериментальні дослідження [131] показали, що немає необхідності прагнути до максимальних параметрів синтезу (T, P, t). У різних випадках бажаний ефект може досягатися як при високих, так і при мінімальних значеннях тиску та температури. Визначальним фактором у будь-якому випадку залишається щільність флюїду. Досягнення швидкості кристалізації можливе тоді, коли вона перевищує 0,4 від щільності відповідного газу у рідкому стані [4].

Завдяки інтенсивному масопереносу у перші 4–5 годин можна досягати швидкості росту полікристалічних утворень 0,2–0,3 мм/год, а в окремих випадках — до 0,5–1 мм/год (рис. 15, 16). Швидкість росту кристалів різних сполук та хімічних елементів наведено у табл. 12 [7].

Таблиця 12. Швидкість росту кристалів у різних умовах [7].

№	Речовина	V, мм/год	Середовище
11	Різні метали	10-100	Розплав
22	Сіліціум	0,05-0,1	Газ (транспортна реакція
33	Діамант	0,25-1	Розчин в розплаві
44	Діамант	10-100	Розчин в розплаві (спонт. кристаліз.)
55	Діамант	60-120	Розчин в розплаві (спонт. кристаліз.)
66	Діамант	0,0001	Ріст з газової фази
77	Гринокит (CdS)	0,07	Розчин в розплаві
88	Гринокит (вздовж	7-28	Ріст з газової фази

	[0001])		
99	Лід	0,5-2	Пар

Найвищі швидкості росту кристалів забезпечуються у розплавах (див. табл. 12), зокрема й при штучному отриманні діамантів.

Як видно з табл. 2, синтез кристалів у газовому середовищі (№ 6) відбувається значно повільніше. Водночас у двох випадках процес проходить швидше, але лише вздовж однієї кристалографічної осі — це характерно для гринокиту (№ 8) та льоду (№ 9) [35].

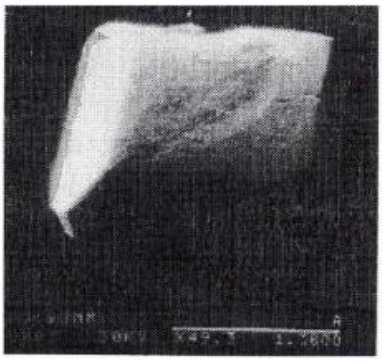


Рис 15. Вигляд кристалів у системі B–N–O–H, витримка на максимумі температури — 2 години, лінійка — 1,09 [35]

Рис. 16. Дендрити кристалів, отриманих за 6 годин (на підкладці шириною 6 мм), × 4 [35]

На першому етапі експериментів для флюїдного методу були визначені умови масової кристалізації, у результаті чого утворювалися окремі правильні монокристали (рис. 15). Синтез індивідуальних кристалів у флюїдних умовах, особливо в системах із поліморфними модифікаціями або за участю елементів змінної валентності, супроводжується певними складнощами. Проведений перший етап експериментів дозволив встановити фізико-хімічні умови масової кристалізації, результатом чого стало утворення дендритних монокристалів (рис. 16) [35].

Серед існуючих методів синтезу кристалів флюїдний синтез (ФС) вирізняється універсальністю. Завдяки йому отримано широкий спектр сполук: прості елементи (C, S), оксиди (Al_2O_3, SiO_2, MgO, V_2O_3, FeO, гематит Fe_2O_3, магнетит Fe_3O_4), нітриди (BN, Si_3N_4), оксинітриди (B_xN_yO□) та сульфіди [35]. Перед проведенням експериментів необхідним етапом є термодинамічні розрахунки, що було здійснено, зокрема, при отриманні штучного діаманту за реакцією Будуара [30] (рис. 5), для визначення PT-поля існування відповідної фази. Завдяки застосуванню ФС отримано різноманітні продукти: полікристалічні осадки з комірковою структурою (кубічний графіт), пористі монокристали в системі B–N–O–H, нанопорошок (c-BN), порошки з нанопорами ($B_{12}N_{12}$), полікристалічні осадки ($B_{24}N_{24}$), порошки кристалічних оксидів, композиції діамант + кубічний графіт, аморфний вуглець та аморфний BN [132].

3.6 Основи способу синтезу кристалів.

У надкритичних P-T умовах гази набувають підвищеної щільності (0,3–0,6 г/см³ і більше), високої рухливості та значної реакційної здатності [1, 2, 5, 8, 42]. Подібно до рідин, вони можуть виступати розчинниками [10], причому розчинність твердих речовин у стиснутих газах залежить від тиску і для більшості сполук зростає зі збільшенням його величини.

Принцип "подібне розчиняється в подібному" також має місце. Для розчинення та перекристалізації нітриду бору (BN) використовуються гази N_2, NH_3, NO та інші у флюїдному стані. Кристали різних сполук можуть бути синтезовані з будь-якої з трьох фаз — газової, рідкої або твердої [1]. Найвищий ступінь досконалості структури спостерігається у кристалів, отриманих із газової (парової) фази.

На відміну від розплавних методів, синтез кристалів із рідких та газових фаз може здійснюватися при температурах, нижчих за температуру плавлення відповідних речовин [2, 43]. Методи вирощування з газової фази дозволяють отримувати кристали широкого спектра речовин, особливо монокристали тугоплавких матеріалів, інконгруентно плавких сполук та речовин, схильних до поліморфізму, коли необхідно отримати низькотемпературні модифікації [1]. Використання летких сполук у закритому об’ємі забезпечує ефективну кристалізацію, проте через низьку швидкість росту без застосування високого тиску для отримання великих кристалів потрібні сотні годин [2]. Швидкість росту кристалів із газової фази є величиною непостійною та визначається зміною градієнта температури (ΔT), рівнем тиску та механізмом масопереносу [1]. На сучасному етапі прикладений тиск у більшості експериментів обмежується десятками або сотнями атмосфер. Тому у цій роботі розглядається газовий синтез лише за високих значень тиску — понад 1000 атм. (0,1 ГПа і більше).

Традиційно для отримання кристалічних речовин при високому тиску застосовують два основні методи:

1. Гідротермальний метод (приклад — синтез кварцу).
2. Твердофазовий метод (отримання діаманту).

У нашій роботі пропонується третій підхід — використання високого тиску при надкритичних параметрах газів (1000–10000 атм, тобто 0,1–1 ГПа). Такий діапазон тиску на 1–3 порядки нижчий за значення, що застосовуються у твердофазовому методі та вибуховому синтезі, проте для газового синтезу він є достатньо високим. При флюїдному синтезі (ФС) використовуються

тиск 0,1–0,5 ГПа і більше, коли щільність газів сягає 0,3–0,6 г/см³ (і більше), що становить понад 40 % від їхньої щільності у рідкому стані [4, 5, 22, 29—32, 133]. У перші 3–5 годин швидкість росту кристалів при ФС складає 0,2–0,3 мм/год, а окремі зразки демонструють швидкість 0,5–1 мм/год (рис. 15, 16), що на порядок перевищує показники гідротермального методу. У таких умовах метод ФС характеризується такими особливостями:

1. Температура кристалізації (зокрема для оксидів) становить 0,2–0,4 від температури їх плавлення.
2. Використання різноманітних газових розчинників [6] (на відміну від гідротермального методу, де застосовується лише H_2O), які можуть одночасно виконувати роль активних хімічних реагентів.
3. Реалізація різних типів реакцій: Тв+Тв, Тв+Рд, Рд+Рд, Г+Г, Г+Рд, Г+Тв, а також хімічних транспортних реакцій (Тв — твердий стан, Рд — рідина, Г — газ).
4. Можливість синтезу низькотемпературних поліморфних модифікацій різних сполук (α-кварц, c-BN, c-SiC, діамант тощо).

Методом флюїдного синтезу (ФС), використовуючи одну й ту саму технологію та однакові вихідні умови (шихта, газ, Pmax, Tmax, tmax), можна отримати чимало різновидів нових речовин. У деяких випадках результати виявляються подібними, проте іноді вони суттєво різняться. До теперішнього часу процеси здійснювалися у режимі спонтанної кристалізації, однак надалі планується реалізація керованої кристалізації монокристалів із використанням затравки.

Газові середовища, що застосовуються у методі ФС, можуть виконувати різні функції:

- середовище, яке створює високий тиск — He, Ar;
- розчинник — H_2O (пара), N_2, CO_2;
- хімічний реагент — H_2O (пара), N_2, CO_2.

У методі ФС [4] використовуються надкритичні температура і тиск. При цьому щільність надкритичного газу (флюїду) задовольняє умову:

$$\rho_г > 0{,}4 \cdot \rho_{рід}.$$

Критичні фізичні властивості зазначених газів наведено в табл. 13.

Таблиця 13. Критичні температура, тиск і щільність деяких газів [8].

Газ	$T_{кр}$, ºС	$P_{кр}$, 0,1 МПа (атм)	$\rho_{кр}$, г/см^3
He	-267,9	22,9	0,0693
Ar	-122	49	0,5310
N_2	-147,1	33,9	0,3110
H_2O	374,15	221,43	0,325
CO_2	31,1	74,0	0,460
CO	-139	35	0,311
H_2	-239,9	13,0	0,0310
CH_4	-82,5	46,4	0,162

За своїми значеннями щільність надкритичного флюїду є близькою до щільності рідини, тоді як рухливість та в’язкість наближаються до характеристик газів (див. табл. 14).

Таблиця 14. Порівняння фізико-хімічних властивостей CO_2 у вигляді газу, рідини і надкритичного флюїду [17].

Фаза	Щільність, г/см^3	Дифузія, см^2/с	В’язкість, пуаз
Газ	10^{-3}	10^{-1}	10^{-4}
Надкритичний флюїд	0,3-0,8	10^{-3} — 10^{-4}	10^{-4} — 10^{-3}
Рідина	1	10^{-5}	10^{-2}

Нижче наведено приклади застосування методу флюїдного синтезу (ФС), який відкриває широкі можливості для отримання різних фаз вуглецю та нітриду бору. Цей підхід дозволяє варіювати умови тиску й температури, керувати процесами кристалізації та формувати нові модифікації матеріалів із унікальними властивостями.

3.7 Устаткування для синтезу кристалів

Для реалізації методу флюїдного синтезу (ФС) було розроблено низку установок газового високого тиску (ГазВД), які відрізняються від існуючих варіантів газостатів конструкцією вузлів нагріву. Зокрема, застосовано установки з зовнішнім нагрівом (ГазВД-1, ГазВД-3, ГазВД-4) та з внутрішнім нагрівом (ГазВД-2) [35]. Така модифікація дозволила розширити діапазон робочих параметрів і забезпечити синтез широкого спектра сполук у різних фізико-хімічних умовах.

ГазВД-1 є комбінацією гідротермальних та газових установок.

- Використано існуючі вузли високого тиску,
- Додано спеціально виготовлені елементи.

Нагрівальний вузол. Установка працює у варіанті із зовнішнім нагрівом.

- Зовнішній обігрів реактора,
- Забезпечення рівномірного розподілу температури.

Принципова схема. Схема установки наведена на рис. 17.

- Відображає основні вузли системи,
- Показує взаємозв’язок елементів

Загальний вигляд. Зовнішній вигляд установки продемонстровано на рис. 18.

- Візуалізація конструкції

- Підтвердження компактності та функціональності.

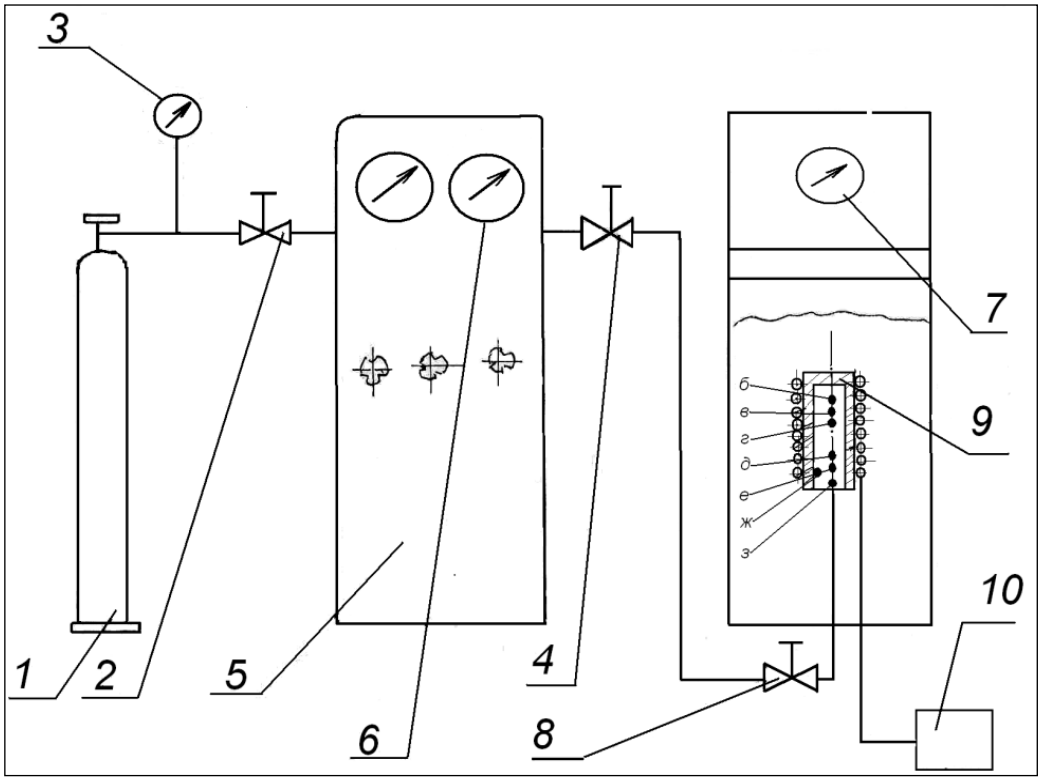


Рис. 17. Принципова схема універсальної установки ГазВД-1. *1* — газовий балон; *2* — вентиль низького тиску; *3* — манометр низького тиску; *5* — газовий компресор до 2000 атм; *6, 7* — манометр високого тиску; *4, 8* — вентилі високого тиску; *9* — реактор; *10* — електронний блок керування установкою [35]

Рис. 18. Загальний вигляд установки ГазВД-1 [35]

Технічні дані установки ГазВД-1 [35]:

1. Робочий діапазон тиску: 100-3000 атм, тобто 0,01-0,3 ГПа (при використанні додаткового мультиплікатора (рис. 22): 100-6000 атм, тобто 0,01-0,6 ГПа).

2. Діапазон температур: 20-750 °С.

3. Діапазон експозицій: від декількох хвилин — до декількох діб.

4. Час виходу на режим (3000 атм, 750 °С) — близько 1 години.

5. Споживана потужність електроенергії — 1-2 квт/годину.

6. Охолодження — проточна вода.

7. Максимальний градієнт температури: $\Delta T = 500°$ (тобто 750 °С → 250 °С)

8. Використовувані гази — He, Ar, N_2, CO_2, H_2O (пара).

9. Експлуатація установки не вимагає спеціального приміщення, а саме — закритих боксів, що блокуються, легкознімающогося даху, укріплених

стін і т.д.; також не вимагається дозвіл котлонагляду на монтаж і експлуатацію установки.

Установка з внутрішнім нагрівом "ГазВД-2" (8000-10000 атм. (0,8-1 ГПа, 1000ºС)) була розроблена на основі газостата з внутрішнім охолодженням (3000атм (0,3 ГПа, 1500^{o}С)) [33] і вона потребує розміщення в спеціальному приміщенні (боксі).

На нині розроблені газостати нового покоління: Газ ВД-3 (з горизонтальним розміщенням реактора) і ГазВД-4 (з реактором на основі стійкого та міцного сплаву титану) (рис. 19,20).

Для забезпечення градієнту температур при подальшому отриманні штучних монокристалів різних сполук розробляються реактори (ГазВД-5) із зовнішнім обігрівом довжиною не менше 1000 мм.

Рис. 19. Загальний вигляд установки ГазВД-3

Спосіб ФС дає змогу отримувати прості речовини (C, S), оксиди (Al_2O_3, SiO_2, MgO, V_2O_3, FeO, Fe_2O_3, Fe_3O_4), нітриди (BN, Si_3N_4), оксинітриди ($B_xN_yO_z$) і сульфіди.

Рис. 20. Загальний вигляд установок; ГазВД-4 та ГазВД-3

Рис. 21. Установка ГазВД-1 під час експерименту з використанням CO_2

Рис. 22. Газовий мультиплікатор до тиску 15000 атм.

Рис. 23. Елементи установок ГазВД-3 і ГазВД-4: газовий балон, газовий компресор, манометр ВД.

На основі раніше запропонованого приладу — високотемпературного газостата з внутрішнім охолодженням [33], розроблена установка ГазВД-2. Схема газостата детально розглянута на рис. 24.

У публікації [33] описана конструкція високотемпературного газостата з внутрішнім охолодженням для гарячого ізостатичного пресування порошкових матеріалів при температурі до 1500 ° С і тиску інертного газу до 3 кбар. Використовуються зразки довжиною до 150 мм і діаметром до 50 мм. За допомогою мембранного компресора створюється тиск у газостаті [34]. Корпус газостата (рис. 24) складається з двошарового циліндра: внутрішньої робочої камери 1 (матеріал ЕІ 437Б) і зовнішньої підтримки 2 (сталь — 5ХНМ). Для підвищення надійності роботи камери і розвантаження підтримки від знакозмінних температурних напружень, що виникають в процесі роботи газостата, по зовнішній поверхні робочої камери зроблені у вигляді гвинтової лінії охолоджувальні канавки з урахуванням рівномірного охолодження.

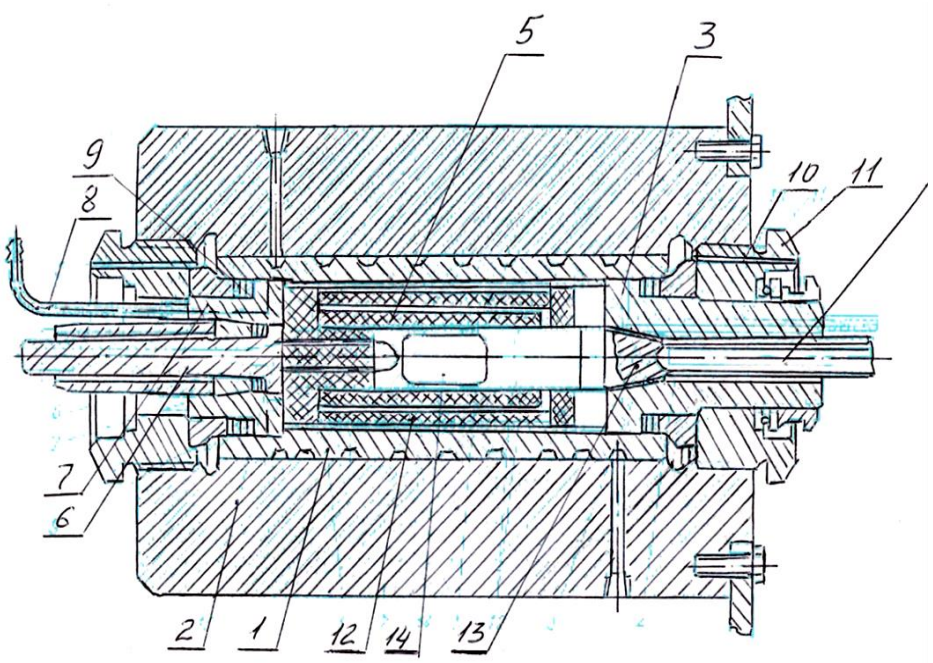


Рис. 24. Схематичне креслення газостата в розрізі [33].

Внаслідок можливості підвищення тиску при визначеній температурі експериментів замінено вузол нагріву у приведеному вище газостаті (1500 °С, 3000 атм) (рис. 24) на ніхромовий нагрівач і відбулася зміна, відповідно, теплоізоляції. Після модернізації газостата (рис. 24) нова установка (ГазВД-2) з ніхромовим нагрівачем дозволила проводити експерименти до температури 1000 ºС при тиску до 10000 атм (1 ГПа).

Лабораторні установки ГазВД-1,2,3,4 використовуються для синтезу різноманітних сполук в умовах спонтанної кристалізації, а ГазВД-5 — для синтезу монокристалів:

1) ГазВД-1 — універсальна установка (3000 атм, 750 ºС), зовнішній обігрів — для флюїдного синтезу елементів, оксидів, нітридів, сульфідів тощо;

2) ГазВД-2 — установка з внутрішнім нагрівачем (1000 ºС, 10000 атм);

3) ГазВД-3 — установка з горизонтальним реактором (4000 атм, 700 ºС), зовнішній обігрів — для синтезу в човниковому тиглі (елементи, оксиди, нітриди і т.д.)

4) ГазВД-4 — установка для синтезу магнітних матеріалів (елементи, оксиди) (2000 атм, 600 ºС),зовнішній обігрів;

5) ГазВД-5 — установка для синтезу монокристалів (2000 атм, 700 ºС) і зовнішнім обігрівом (установка — в стадії розробки).

3.8 Можливості флюїдного синтезу.

Про можливості методу флюїдного синтезу (ФС) [4] упродовж 2000–2009 рр. було представлено низку доповідей на міжнародних конференціях. Метод використовувався нами для отримання порошків тугоплавких кристалічних оксидів, а також різних модифікацій вуглецю та нітриду бора при температур < 1000 °С.

Методом флюїдного синтезу можна отримувати широкий спектр сполук. Але перед постановкою експерименту необхідно обов’язково проводити

термодинамічний розрахунок РТ-рівноваги для конкретної реакції, який сприятиме визначенню області утворення відповідних сполук і наблизить до оптимальних РТ-параметрів синтезу речовин.

Нижче наведено деякі приклади використання ФС кристалів, проведеного при P<1 ГПа і T <1000 ºС.

Експериментальному отриманню різних фаз вуглецю передували теоретичні термодинамічні розрахунки, які проводилися за зворотною реакцією Будуара ($C+CO_2 = 2CO$) при ВТ [29].

Перед початком проведення експериментів було визначено зміну ізобарно-ізотермічного потенціалу (потенціалу Гіббса) під впливом тиску і температури. Для графіту (P = -13699,92 + 14,1018T) і діаманту (P = -13269,23 + 14,1654T) розрахункова лінія рівноваги [29] реакції Будуара має вигляд (рис. 3).

В експериментах напрям проходження реакції Будуара змінювався з відхиленням температури реакції від рівноважної (при постійному тиску) на 20 ºС і більше. У подальшому теоретичні розрахунки [29] отримали експериментальне підтвердження [32, 133].

В останній час почали інтенсивно вивчатися маловідомі фази C і BN [134, 45, 54, 62, 105, 49, 135, 136, 137], поряд з детально вивченими такими фазами вуглецю як графіт, діамант, лонсдейліт і їхніми структурними аналогами нітриду бору [23, 133, 48, 45, 86, 62, 49, 136, 55, 56]. У літературі [55, 138, 95] наведені структури багатьох кристалів, складених з кластерів Cn, BnNn та SinCn.

Необхідно зазначити, що синтез діаманту і кубічного нітриду бору в промислових умовах ймовірний при тиску 4,5-10 ГПа і температурі 1200-2500 ºС. Надалі показано, що флюїдний синтез зазначених фаз можна здійснювати за тиску на порядок нижче, а температури — у 2–3 рази нижче.

4. Синтез штучних мінералів.

4.1 Синтез кубічного графіту. Функція тиску, температури, часу.

В Україні вперше у 2002 р. нами була отримана рідкісна фаза вуглецю — кубічний графіт [32]. Це відкриття стало важливим внеском у розвиток вітчизняної науки про вуглецеві матеріали, оскільки підтвердило можливість синтезу нової модифікації вуглецю в умовах високого тиску та температури.

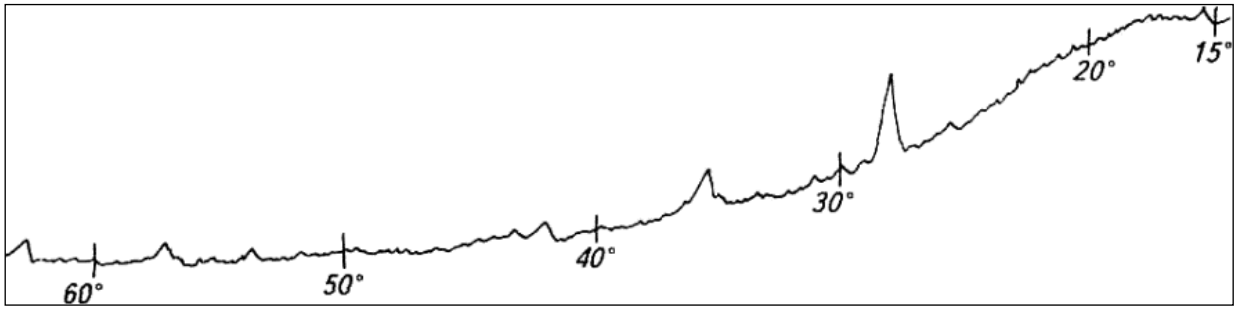


Рис. 25. Рентгенограма графіту кубічної сингонії [32], CuKα.

Кубічний графіт має рентгенівські параметри, наведені у табл. 15.

Таблиця 15. Параметри кубічного графіту структури ПКФ-C_{24} (експериментальні [32, 58, 98] і розрахункові [55, 98] дані)

Cubic graphite (Smolyar et al. 2014) [98]	Cubic graphite (Aust, Drickamer, 1963) [58]			Samples under study (Smolyar et al., 2002) [32]						Calculation (Pokropivny V.V., 2005) [55, 98]	
				1		2		3			
d, Å	I	d, Å	Hkl	I*	D, Å	I*	d, Å	I*	d, Å	d, Å	2θ
3,192	Weak	3,208	111	2	3,22	4	3,18	4	3,16	3,2014	27,84
2,730	Medium	2,770	200	5	2,82	1	2,77	3	2,87	2,7725	32,26
	Medium	2,467	210	1	2,33	2	2,52	1	2,49	2,4798	36,19
1,985	Weak	1,961	220	–	–	1	2,09	2	1,965	1,9605	46,27

1,834	Weak	1,844	221, 300	4	1,814	–	–	4	1,821	1,8483	49,26
	Weak	1,600	222	5	1,653	2	1,607	3	1,655	1,6007	57,73
1,450	Weak	1,485	321	–	–	2	1,451	–	–	1,4820	62,63

*Інтенсивність за десятибальною шкалою.

Індексування дифракційних ліній (починаючи з першої поблизу кута 2θ ≈ 28°) привело до обґрунтування елементарної кубічної комірки зі сталою ґратки a = 5,545 Å, числом атомів у комірці z = 24 та розрахунковою рентгенівською густиною ρ = 2,80 г/см³ (Aust and Drickamer, 1963 [58]). Усі подальші роботи, окрім [101, 102], також розшифровували рентгенограми кубічного графіту, починаючи з кута близько 28° і вище. Наведені дані дозволяють із високою ймовірністю стверджувати, що в наших експериментах росте кубічний графіт з густиною та сталою ґратки, близькими до літературних значень [45, 58].

Кубічний графіт формувався як у вигляді мілкодисперсного порошку, так і у вигляді полікристалічного осаду стільникової структури товщиною 40–50 мкм, а також на деталях реактора (рис. 26). Зразки характеризуються наявністю мікротрубчастих порожнин. При комп’ютерній обробці знімків додатково виявлено порожнини товщиною ≈100–150 нм.

Коротка характеристика зразків:

- форма осаду — стільникова;

- товщина шару — 40–50 мкм;

- наявність мікротрубчастих порожнин;

- додаткові нанопорожнини (≈100–150 нм), підтверджені комп’ютерною обробкою зображень.

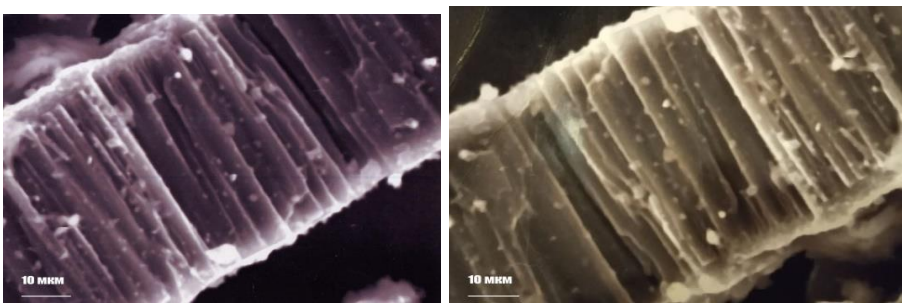


Рис. 26. Мікроструктура зламу зразка осаду кубічного графіту (a, b) [50].

Комп’ютерна обробка попереднього рисунку дозволяє уявити стільникову і комірчасту наноструктуру цього осаду (рис. 27).

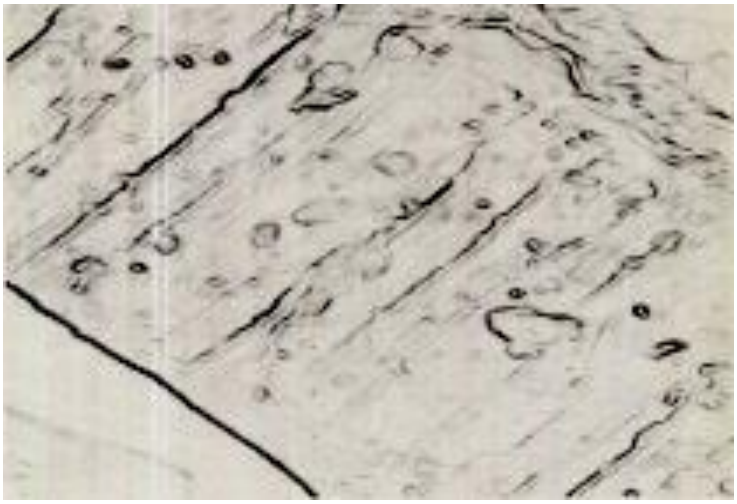


Рис. 27. Комп’ютерна обробка зображення з рис. 26 (б).

Таблиця 16. Склад вуглецевих осадків у % (по масі)

Зразок	Елементи						Оксиди				
	Si	Fe	Al	Cr	O	C	SiO_2	FeO	Al_2O_3	Cr_2O_3	Графіт
2	0,70	3,66	0,34	1,28	2,74	Основа	1,50	4,70	0,65	1,86	Основа

3	0,06	0,00	0,00	0,00	0,06	Основа	0,12	0,00	0,00	0,00	Основа

Зйомку осадів проводили на дифрактометрі у CuKα-випромінюванні. У табл. 15 наведено рентгенографічні дані для трьох зразків, синтезованих за різних режимів і тиску не більше 1 ГПа та за температури не вище 1000 °С. Інтенсивності дифракційних ліній, що відповідають міжплощинним відстаням, а також значення сталої ґратки $a = d(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ для кожної лінії. Середнє значення постійної ґратки для кубічного графіту за даними [45, 58] становить $a_{ср} = 5{,}545$ Å, тоді як для синтезованих нами зразків отримано:

$$a1ср = 5{,}60 \text{ Å}, \; a2ср = 5{,}60 \text{ Å}, \; a3ср = 5{,}58 \text{ Å}.$$

Опис зразка: торець зламу; збільшення 10 мкм відповідає 3 см; товщина близько 40 мкм. Аналіз хімічного складу проведено у рівномірному полі на 1/3 ліворуч. Мікротвердість кубічного графіту наших зразків становить 1–5 ГПа (100–500 Гк/мм²) [35], тоді як для гексагонального графіту — лише 0,07–0,12 ГПа. Для зразка № 2287-4, проаналізованого в роботі [35], наведено нові дані замірів мікротвердості (у Гк/мм²) для окремих чорних зерен кубічного графіту: з.1 — 110, 317; з.2 — 131; з.3 — 367, 509, 466; з.4 — 227, 234; з.4а — 540; з.5 — 317; з.1а — 147; з.2а — 329, 447; з.3а — 93; 0 з.4б — 162, 540, 306; з.5а — 341; з.6а — 131; з.7а — 177, 277; з.8а — 429; з.8 — 429; з.1б — 554, 498, 554, 554; з.1в — 429, 459, 483, 401; з.3б — 177, 336, 191.

Мікротвердість жовтого зерна становить 73,86 Гк/мм².

Мікроструктура часток поверхні осаду кубічного графіту з іншого експерименту (за реакцією Будуара), а також його хімічний склад наведені на рис. 28.

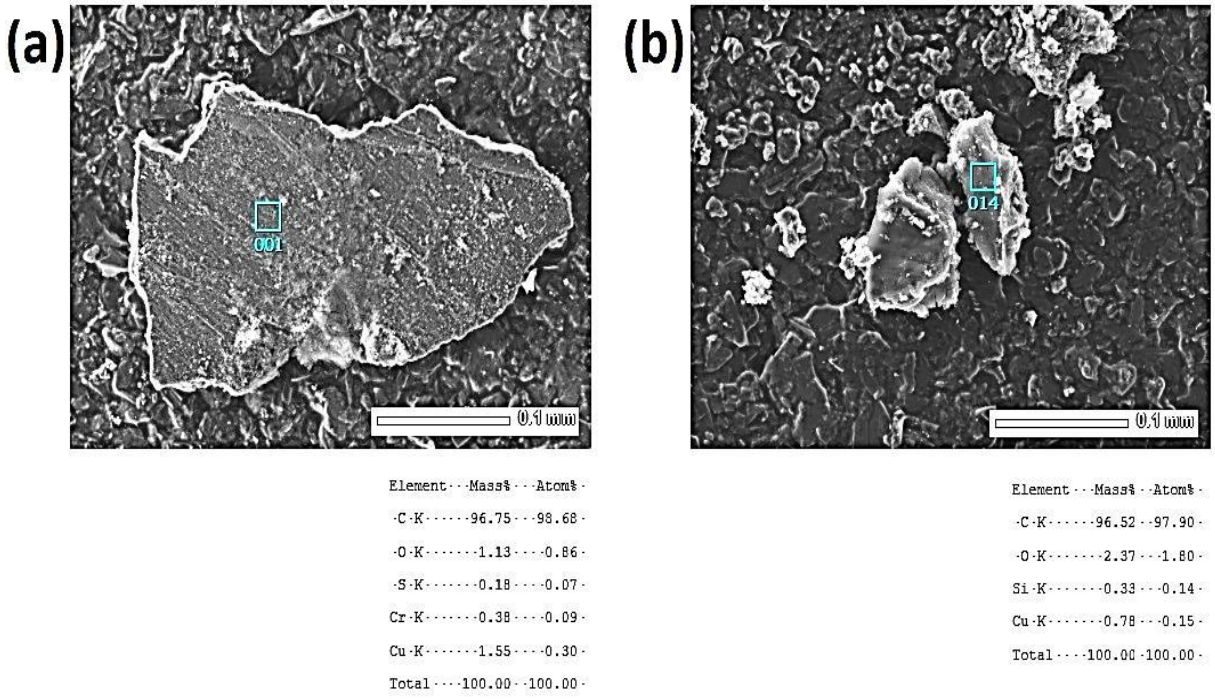


Рис. 28. Пластинка осаду кубічного графіту, отриманого з сажі, а також його хімічний склад [98]

Структура двох синтезованих мікрокристалів та дані кількісного аналізу, зняті за допомогою спектрометра *Jeol*, зазначених площин на мікрокристалах за допомогою JED-2300 AnalysisStation. Масштабна шкала показана внизу для кожного рисунку.

З хімічного аналізу стає зрозуміло, що він складається практично з чистого вуглецю з невеликою домішкою кисню (найбільше ймовірно — він адсорбований в поверхневих шарах нешліфованої пластинки).

Зазначені вище експерименти були проведені за реакцією Будуара з використанням в якості вихідної речовини різних вуглецевих матеріалів.

Порівняння різних режимів синтезу кубічного графіту.

Режими синтезу кубічного графіту (Гк) — тиск (Р), температура (Т) та тривалість витримки (τ) — мають вирішальний вплив на результати експериментів. Експериментальні процедури проводилися за зворотною

реакцією Будуара з використанням різних вуглецевих сполук (сажі та активованого вугілля) як вихідних речовин.

На прикладі сажі, як вихідної шихти, встановлено, що при P = 180 МПа та τ = 6 годин зміна температури в діапазоні 600–700 °C істотно впливає на формування фазового складу. Це підтверджено на зразках № 1–3 (рис. 29), для яких наведено фрагмент рентгенограми (2θ = 5–30°), що відображає основні лінії вуглецевих фаз (крім діаманту).

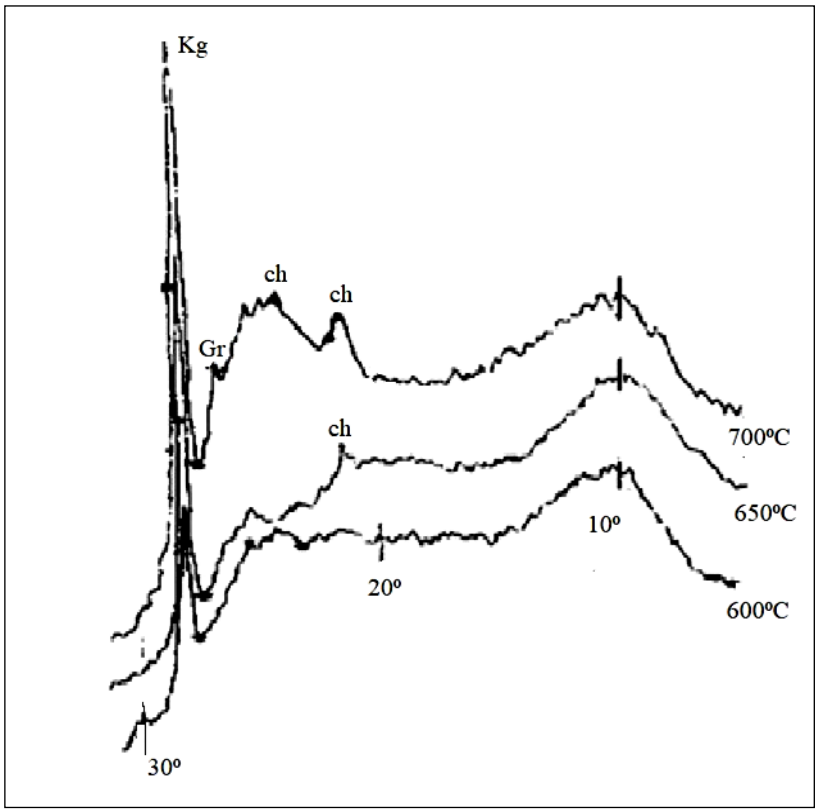


Рис. 29. Рентгенограми (CuKα) зразків № отриманих із сажі при T = 600, 650, 700 ºC і P 180 МПа та τ = 6 годин.

Встановлено, що підвищення температури експерименту за сталих параметрів часу витримки (τ = 6 год.) та тиску (P = 180 МПа) спричинює різке зростання інтенсивності основної дифракційної лінії кубічного графіту (Гк) у діапазоні 2θ ≈ 28°. Водночас спостерігаються суттєві зміни гало в області кутів 2θ ≈ 20–27°. З підвищенням температури з’являються також додаткові фази, які в цій роботі не були ідентифіковані. Аморфна складова

присутня у всіх зразках, що підтверджує багатофазність отриманих матеріалів. Найбільш досконала структура Гк формується у діапазоні помірних температур (600–650 °С) із сажі.

Підвищення тиску від 120 до 200 МПа за сталих параметрів температури (Т = 600 °С) та часу витримки (τ = 6 год.) значно сприяє збільшенню кількості кубічного графіту (рис. 30).

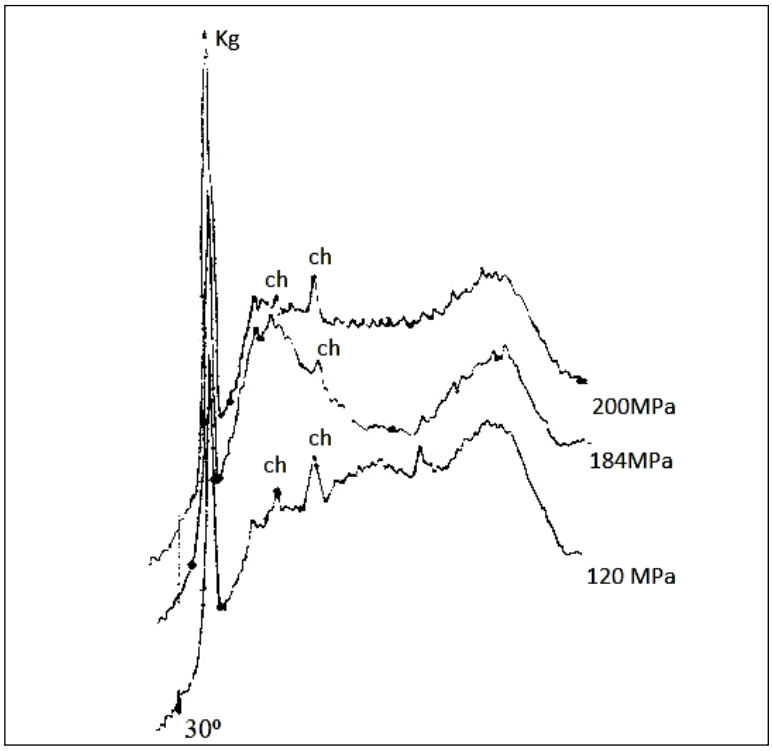


Рис. 30. Рентгенограми зразків (CuKα), отриманих при Р = 120, 184, 200 МПа при Т 600 ºС і 6 годин.

Аналогічна тенденція простежується й при збільшенні часу витримки за умов постійного тиску Р = 200 МПа. Однак при τ = 14 годин, крім кубічного графіту (Гк), спостерігається зростання маси додаткових фаз, які поки що не ідентифіковано (рис. 31). Це свідчить про багатофазність процесу та

можливість утворення нових модифікацій вуглецю в умовах тривалої експозиції за високого тиску.

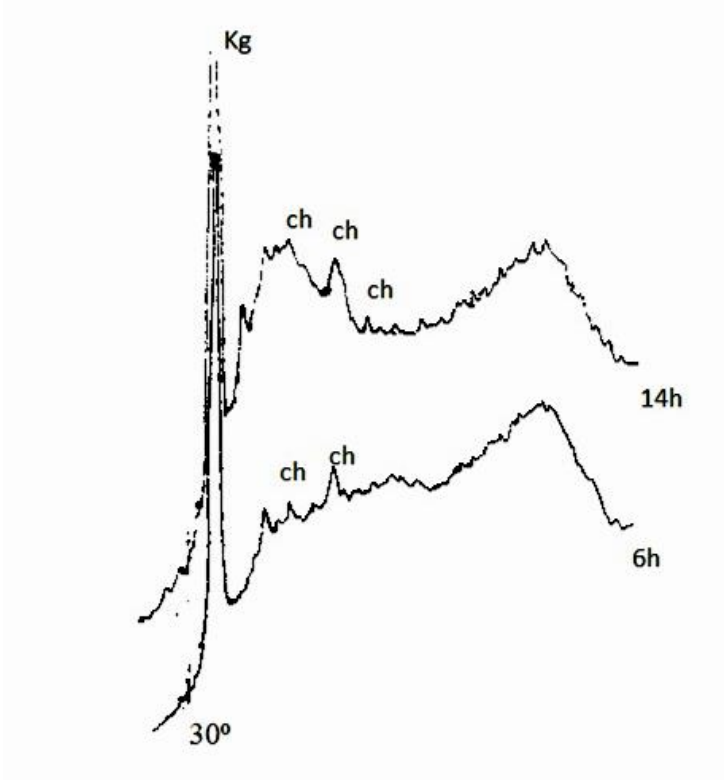


Рис. 31. Рентгенограми зразків з сажі (CuKα), отриманих при τ = 6 і 14 годин і P = 200 МПа і T 600 ºC.

Використання активованого вугілля показало, що максимальний вміст кубічного графіту (Гк) реалізується в таких умовах: P = 125 МПа, T = 620 °C та τ = 4 години. У цих умовах утворюється найбільш досконала структура Гк. Подальше підвищення температури до 700 °C за незмінних умов тиску (P = 125 МПа) та тривалості (τ = 4 години) не призводить до зростання кількості Гк і не дає додаткового ефекту (рис. 32). Це свідчить про те, що для активованого вугілля вирішальним чинником є не температура, а саме оптимальне поєднання тиску та часу витримки.

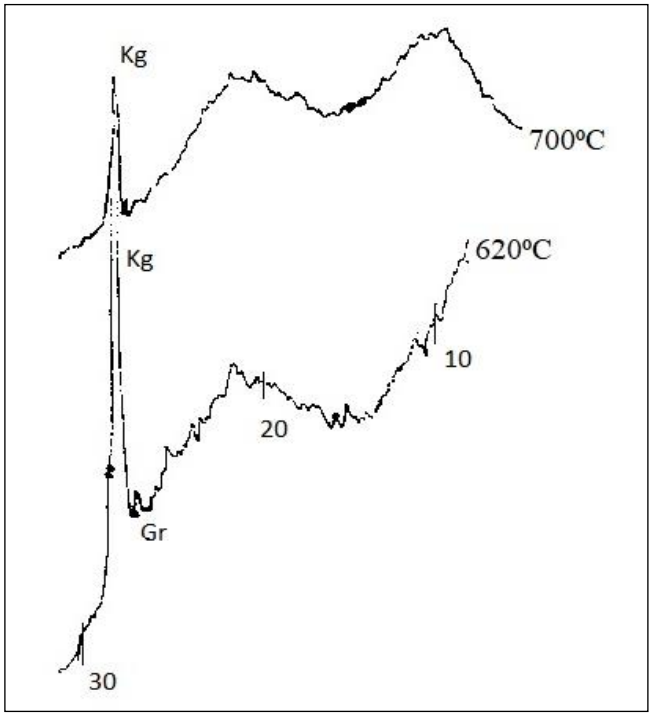


Рис. 32. Рентгенограми (CuKα) та зразків, отриманих при T = 620 ºC, та T = 700 ºC відповідно τ = 4 год та P = 125 МПа

Експериментальні результати показали, що збільшення тиску з 125 до 180 МПа за сталої температурі T = 620 °C та тривалості τ = 4 години сприяє інтенсифікації росту кубічного графіту (Гк) та зменшенню кількості аморфного вуглецю. Водночас у значній кількості формується ще одна фаза, ймовірно чаоїт (рис. 33). Подальше збільшення часу витримки з 4 до 22 годин за незмінних параметрів T = 620 °C та P = 180 МПа приводить до ще більшого зростання кількості Гк та зменшенню аморфної складової. У цих умовах додатково з’являється нова фаза, імовірно, кліфтоніт (рис. 34).

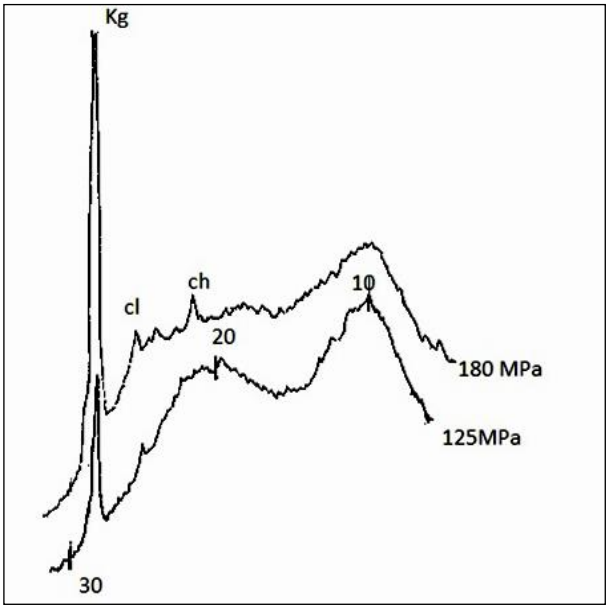


Рис. 33. Рентгенограма зразків (CuKα) отриманих з активованого вугілля, за P = 180 і P = 125 МПа, τ = 4 години, та постійній T (620 ºC)

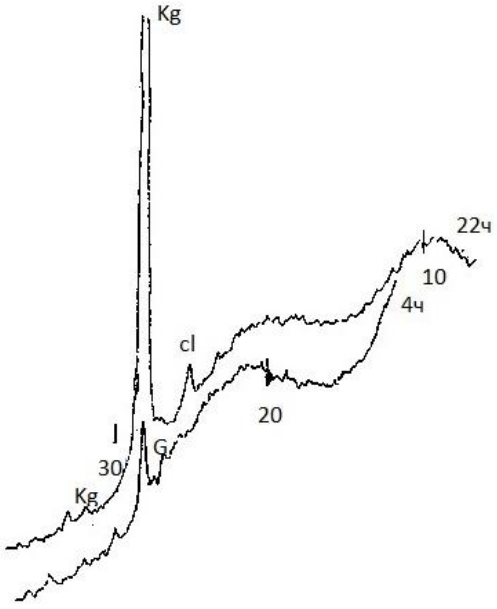


Рис. 34. Рентгенограма зразків (CuKα) отриманих з активованого вугілля, й τ = 4 та 22 год., T = 620 ºC та P = 180 МПа

Наведені результати синтезу кубічного графіту (Гк) у флюїдизованому середовищі за критичних термобаричних параметрів мають значний науковий інтерес зокрема, встановлено, що в газовому переносі за зворотною

реакцією Будуара в різних зонах реактора можливе вирощування Гк з високим ступенем структурної досконалості (рис. 33, P = 180 МПа).

Оптимальні режими синтезу Гк у середовищі CO_2, залежно від вихідної речовини, такі:

сажі: T = 700 °C, P = 180 МПа, τ = 6 годин;

активованого вугілля: T = 620 °C, P = 180 МПа, τ = 22 години.

За цих умов кубічний графіт формується з найдосконалішою структурою.

Експериментально встановлено, що при синтезі вуглецевих структур із вихідної сировини (сажі або активованого вугілля) домінуючою фазою є кубічний графіт. При цьому індукування Гк із сажі відбувається за більш високих параметрів температури та тиску, тоді як для активованого вугілля вирішальним чинником є тривалість процесу за дещо нижчих P-T параметрів.

Детальний аналіз експериментів свідчить, що кубічний графіт (Гк) може бути отриманий із різних вихідних речовин в умовах реалізації флюїдного синтезу.

Вихідні речовини для синтезу Гк:

- штучний діамант АСМ 1/0 [35, 98];
- активоване вугілля [98];
- сажа [35, 101, 98];
- природний вуглець (антрацит) [98];
- метали (залізо магній) [98].

На устаткуванні високого газового тиску [35] (флюїдний синтез, ФС) при P < 1 ГПа (<10000 атм) і T < 1000 °C у багатьох експериментах було отримано кубічний графіт різного ступеня досконалості з промислового діамантового мікропорошку зернистістю <1 мкм (АСМ 1/0, зразок № 2268А, виготовлення Інституту надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України) [35, (табл. 15), (рис. 27); 98]. Експериментальне підтвердження проходження зворотної реакції Будуара наведено на рис. 35. На ньому видно,

що з утвореного CO з чорного гексагонального графіту (С1) за прямою реакцією надалі одночасно виділяються різноманітні зернятка нового вуглецю (C_2) — прозорі, напівпрозорі сірі та чорні. Це свідчить про багатофазність процесу та можливість формування різних модифікацій вуглецю в умовах флюїдного синтезу.

Рис. 35. Вигляд продукту (C_2) зворотної реакції з експерименту № 2251-1 (Г + CO_2, 700 ^oC, 2000—2480 атм, 2 год)

Наявність комплексу вихідних властивостей вуглецевих матеріалів створює умови для реалізації зворотної реакції Будуара у широкому діапазоні Р-Т параметрів, що відкриває можливості варіативного синтезу фаз вуглецю залежно від природи вихідної речовини. Подалі розглянемо результати наших експериментів у порядку зміни вихідних матеріалів (штучний діамант, залізо, магній, сажа).

4.1.1 Трикратний експеримент із штучним діамантом АСМ 1/0.

Вихідний мікропорошок промислового штучного діаманту АСМ 1/0 (зразок № 2268А) на рентгенограмі (рис. 36) демонструє, крім основних інтенсивних ліній фази діаманту (А), також додаткові рефлекси домішкових фаз. Зокрема, у діапазоні кута ~28° простежується близько трьох рефлексів кубічного графіту (Гк). Крім того, зафіксовано два "аморфних" гало — умовно позначені як "чаоїтове" та "фулеренове". За відповідних умов синтезу

вони можуть трансформуватися у системи дифракційних ліній щонайменше двох фаз. Це свідчить, що домішкові фази (включно з Гк) поряд із діамантом належать до барофільних фаз, які характеризуються високою хімічною стійкістю до кислот і застосовуються при збагаченні штучного діаманту.

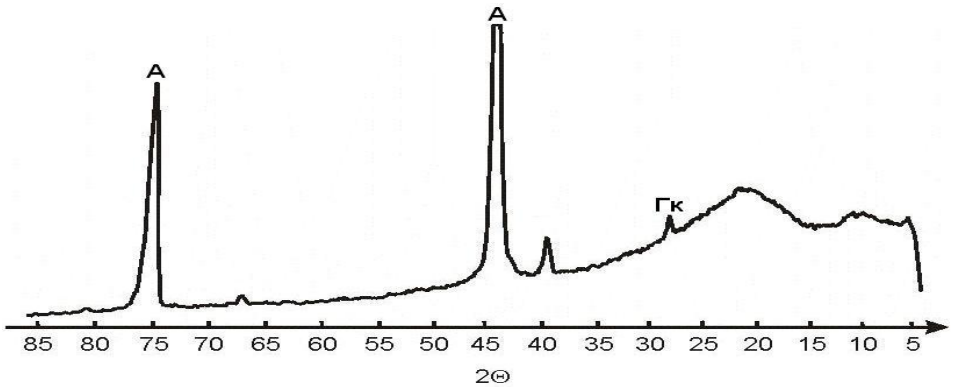


Рис. 36. Рентгенограма вихідного зр. № 2268А

З великої партії порошку АСМ 1/0 було проведено три послідовні експерименти (АСМ 1/0 + CO_2):

- № 2266 (715 °С, 1600 атм, 3 доби),
- № 2267 (800 °С, 1520–1600 атм, 1 доба),
- № 2268 (690–730 °С, 1750–1950 атм, 2 доби),

з відбором проб після кожного етапу.

Зразок № 2266-4 містить знижену кількість діаманту, що свідчить про неповне протікання реакції. Лінії кубічного графіту (Гк) на рентгенограмі не відзначаються високою чіткістю, проте їх положення добре узгоджується з розрахунковими даними [55, 95] та аналогіями з [58]. Виявлені рефлекси відповідають міжплощинним відстаням: 3,17 Å, 2,85 Å, 2,36 Å, 1,819 Å, 1,656 Å (лінії діаманту та лінії до 28° були виключені), (рис. 37).

Таким чином, експеримент № 2266 підтверджує утворення кубічного графіту в умовах флюїдного синтезу, хоча ступінь його кристалізації та інтенсивність дифракційних ліній є нижчими порівняно з наступними експериментами (№ 2267 та № 2268).

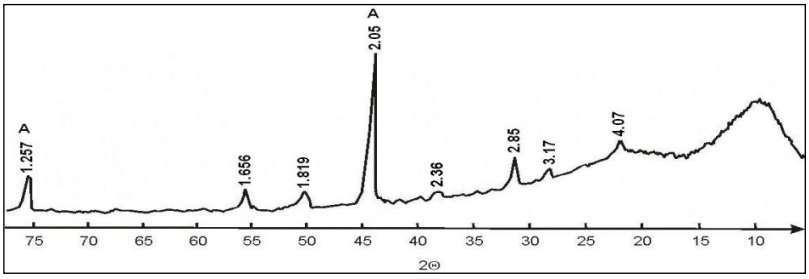


Рис. 37. Рентгенограма зр. № 2266-4: міжплощинні відстані у подальших рентгенограмах — у ангстремах (Å)

Зразок № 2268-3 характеризується мінімальною кількістю залишкової шихти та наявністю дуже чітких і інтенсивних дифракційних ліній на рентгенограмі (рис. 38).

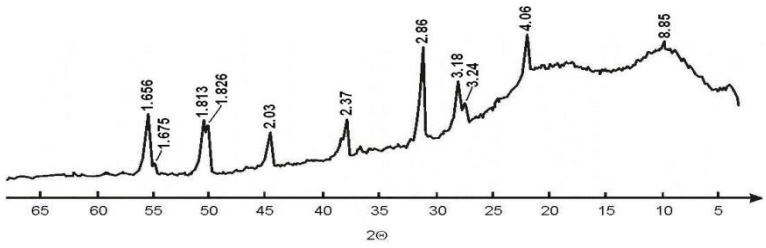


Рис. 38. Рентгенограма зр. № 2268-3

З рисунку (рис. 38) видно, що інтенсивність дифракційних ліній кубічного графіту (Гк) значно перевищує відповідні показники зразка попереднього експерименту (№ 2266-4). При цьому чітко простежується розщеплення ліній, що свідчить про підвищену "досконалість" структури, у діапазоні кутів ~28°, 38°, 50° та 55°. Інтенсивність лінії при 22° (d = 4,06 Е) різко зросла. Поряд розташовані лінії чаоїту (Ч) на фоні гало змінилися незначно, хоча табличні дані для цієї області мають інтенсивність 100 %, 100 % та 90 % [45]. Для зразка № 2268-3 зафіксовано такі рентгенівські лінії: 8,85 Å; 4,06 Å; 3,24 Å; 3,18 Å; 2,86 Å; 2,37 Å; 2,03 Å; 1,826 Å; 1,813 Å; 1,675 Å; 1,656 Å. Основна фаза в цьому зразку — кубічний графіт (Гк). Водночас лінії <200> (2,77 Å) та <300> (1,844 Å) [58] на рентгенограмі відповідають значенням 2,86 Å та 1,826 Å і мають незвично високу інтенсивність, що,

ймовірно, пов’язано з текстурними ефектами по цих напрямках. Слід відзначити високу термостійкість вихідного порошку АСМ 1/0.

а) При нагріванні до 1000 °С у середовищі аргону (Р = 1,1 атм) на установці ВДТА-3000 (НАН України, конструкція Ю.О. Кочержинського зі співробітниками) на кривій ДТА не було зафіксовано ефектів. Порошок після ДТА залишився сірого кольору й складався виключно з діаманту. Інші фази виявилися нестійкими.

б) При нагріванні до 1800 °С на установці ВТТА-3000 зафіксовано екзоефект, початок якого зафіксований 1600 °С. Порошок після ДТА містив не лише діамант, а й графіт (гексагональний Г та ромбоедричний Гр). Основна лінія графіту на рентгенограмі мала більшу інтенсивність, ніж головна лінія залишкового діаманту.

4.1.2 Вихідна речовина — сажа (СЖ).

Нові дані з експерименту № 2355. Особливий інтерес становить зразок № 2355-3В (рис. 28 [35]) та (рис. 39), який демонструє найбільший ступінь кристалізації серед отриманих матеріалів.

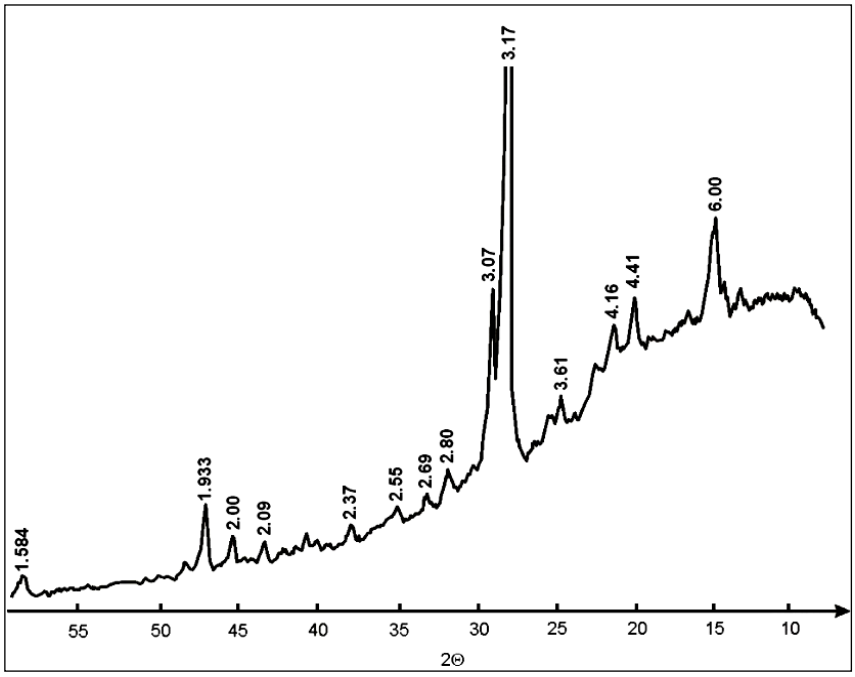


Рис. 39. Рентгенограма зр. № 2355-3В (СЖ + CO_2, 700 °С, 1840 атм, 4 год)

Зразок № 2355-3В демонструє дві основні дифракційні лінії кубічного графіту (Гк) у діапазоні кутів 2θ ≈ 15° та 28°, що відповідає міжплощинним відстаням 6,00 Å та 3,17 Å. Аналогічні рефлекси спостерігаються у нітридборному аналозі (Е-фаза): <111> (6,280 Å) та <222> (3,140 Å) за розрахунками [55], а також експериментально визначені значення 6,146 Å та 3,189 Å [35, табл. 18]. Це підтверджує структурну аналогію між кубічною вуглецевою фазою та нітридборною Е-фазою. Особливістю зразка № 2355-3В є його "ідеальність" щодо кристалізації аморфної складової: на рентгенограмі відсутнє характерне "аморфне" гало, фон рівномірно підвищується до 10°. Експериментальні лінії 6,00 Å, 4,51 Å (плече праворуч від лінії чаоїту 4,41 Å) та 3,61 Å узгоджуються з розрахунковими значеннями моделі C_{96} (6,329 Å, 4,475 Å, 3,654 Å) [103]. Цей зразок демонструє найвищий ступінь кристалізації серед досліджених матеріалів: у зоні гало співіснують кілька фаз вуглецю (Гк, чаоїт та ін.), а головна лінія кубічного графіту при 28° (3,17 Å) має настільки високу інтенсивність, що перевищує межу реєстрації. При цьому фаза гексагонального графіту (Г) не проявляється.

Для порівняння, зразок № 2355-2В [35, рис. 28б] характеризується однофазовим складом кубічного графіту з єдиною лінією біля кута ~28°. Електронограма цього зразка (рис. 40) підтверджує кубічну структуру Гк, що узгоджується з рентгенівськими даними.

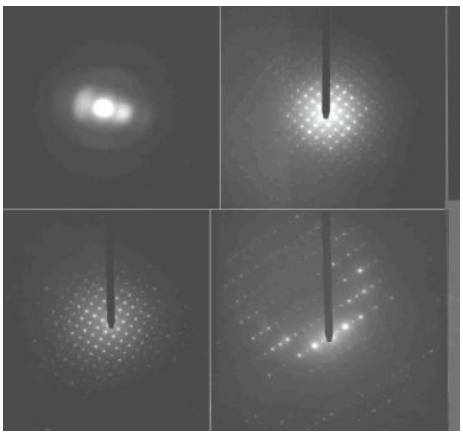


Рис. 40. Електронограма Гк — зр. № 2355-2В

4.1.3 Вихідна речовина — залізо.

Кубічний графіт (Гк) може утворюватися не лише за зворотною реакцією Будуара, але й у наслідок взаємодії металів із вуглекислим газом. Це підтверджує експеримент № 2278-1 (Fe + CO_2, 630 °С, 3300 атм, 2 год), проведений із використанням вихідного залізного порошку марки ПЖР (зернистість 63/0, виробництво Броварського заводу порошкової металургії; зразок № 2180). У середовищі CO_2 було отримано продукт, що складається з кубічного графіту (Гк) та оксиду заліза. Результати рентгенівського аналізу (рис. 41) підтверджують наявність чітких дифракційних ліній, які відповідають фазі Гк, а також — оксиду заліза.

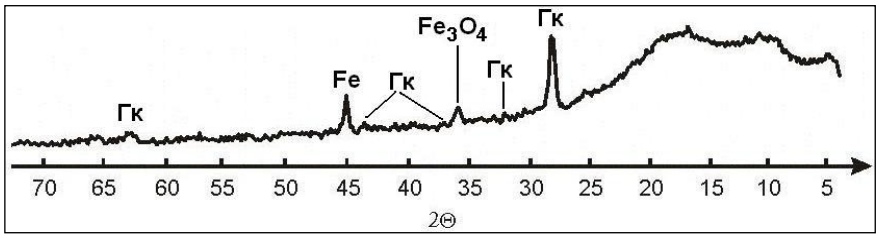


Рис. 41. Рентгенограма зр. № 2278-1

З рисунка видно, що кубічний графіт (Гк) чітко проявляється у вигляді дифракційних ліній в області кутів ~28°, 32°, 36°, 43° та 63°. Це підтверджує його присутність як основної фази у досліджуваному зразку.

Оксид заліза (FeO_x) ідентифікується за характерною лінією в області кута ~36°, тоді як металеве залізо (Fe) визначається за інтенсивним рефлексом у діапазоні ~45°.

4.1.4 Вихідна сировина — магній.

Аналіз експерименту № 2116-Н (Mg + CO_2, 800 °C, 1900 атм, 1 год) свідчить, що реакція протікала за температури, значно вищій за температуру плавлення магнію ($T_{пл}$ = 650 °C). Зразок № 2116-НА (до хімічної обробки) був отриманий з метою синтезу MgO у флюїдних умовах. Реакція $2Mg + CO_2 \rightarrow 2MgO + C$ пройшла дуже інтенсивно, що підтверджується рентгенограмою: лінії MgO мають надзвичайно високу інтенсивність ("зашкалюють"). Після кислотної хімічної обробки зразка № 2116-НА було отримано порошок практично без домішок Mg, MgO та $MgCO_3$ (зразок № 2116-НВ), який представлений на рис. 42. Це свідчить про ефективне вилучення залишкових магнійвмісних фаз і формування чистішого вуглецевого матеріалу, придатного для подальшого аналізу його структурних характеристик.

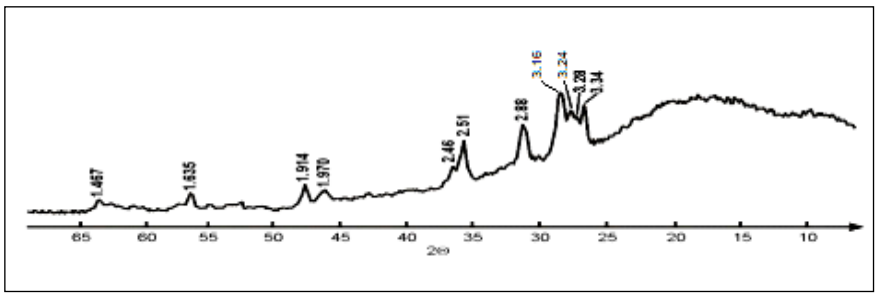


Рис. 42. Рентгенограма зр. № 2116-НВ

Зразок № 2116-НВ являє собою вуглецевий матеріал, що містить гексагональний графіт (Г) з основним рефлексом <002> (d = 3,34 Å) та кубічний графіт (Гк), який представлений найбільшою кількістю чітких дифракційних ліній серед усіх досліджених нами вихідних речовин. У діапазоні кутів 12°–26° спостерігається інтенсивне "чаоїтове гало". Водночас характерні лінії максимальної інтенсивності чаоїту (4,47 Å — 100%; 4,26 Å — 100%; 4,12 Å — 90%; 3,71 Å — 50%) [45] проявляються лише слабко, на фоні великого гало.

Над гало фіксуються слабкі лінії, частину з яких можна віднести до кубічного графіту відповідно до моделі C_{96} [101, 102]. Основний рентгенівський рефлекс у діапазоні кута ~28° (зазвичай один, асиметричної форми) розділився на три лінії — 3,28 Å, 3,24 Å та 3,16 Å. Така розщепленість може свідчити про більш "впорядковану" структуру кубічного графіту порівняно з іншими нашими та літературними даними.

Порівняння рентгенограми зразка № 2116-НВ з табличними та розрахунковими даними [62, 139] показує, що в цьому зразку чітко проявляється лише основна лінія гексагонального графіту <002> (d = 3,34 Å), інші лінії залишаються на рівні фону.

Експеримент із магнієвим порошком (зразок № 2085), проведений нижче температури його плавлення ($T_{пл}$ = 650 °C), показав слабке проходження реакції $2Mg + CO_2 \rightarrow 2MgO + C$ при умовах 600 °C, 5000 атм, 3 год (установка "ГазВД-2"). При цьому залишалася значна кількість непрореагованого магнію, що підтверджується наявністю його дифракційних ліній (один трикутник), а також MgO (два трикутники). Водночас на рентгенограмі проявилася чітка роздвоєна лінія біля кута 28°, а також слабкі лінії кубічного графіту та навіть ознаки основних ліній діаманту (А) і лонсдейліту (Л) (рентгенограма № 2085-3, рис. 43).

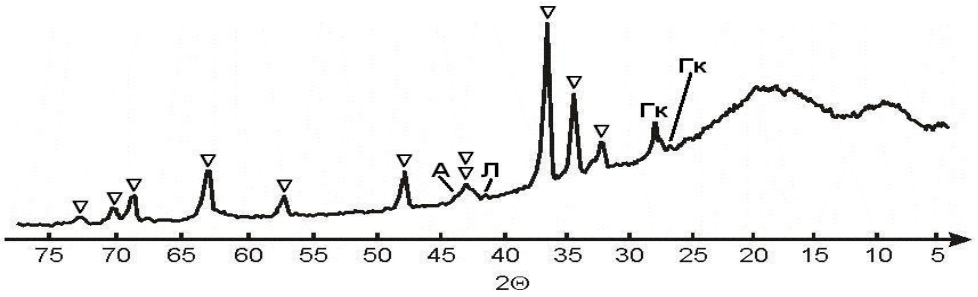


Рис. 43. Рентгенограма зр. № 2085-3

Порівняння нашої рентгенограми (рис. 43) у діапазоні кутів 5–85° з табличними даними свідчить про наявність дифракційних ліній залишкового магнію. Зокрема, характерні рефлекси магнію починаються з кута 32,32°, що підтверджує його присутність у досліджуваному зразку.

4.1.5 Дискусія та обговорення (кубічний графіт).

Незалежно від типу вихідної шихти, у флюїдних умовах надкритичного CO_2 за зворотною реакцією Будуара стабільно утворюється кубічний графіт (Гк) та низка інших маловивчених фаз вуглецю. Це уточнення (фіксація Гк починаючи з кута 28°) було враховано в роботах [101, 102], де структура кубічного графіту представлена як C_{96}.

У роботі [102] показано, що експериментальний кубічний графіт має ряд дифракційних ліній до кута 28°. Зокрема, в інтервалі 14–15° спостерігається інтенсивна лінія (d = 6,27 Å, ~30%), тоді як головна лінія з інтенсивністю 100% знаходиться поблизу 28,14° (d = 3,17 Е). Саме ці дві лінії є найбільш характерними для експериментальних зразків. Аналогічна ізоструктурна фаза спостерігається й у системі бор–азот ($B_{12}N_{12}$, або Е-фаза), де також фіксуються дві інтенсивні лінії в областях ~15° та ~28°.

Рентгенограма зразка № 2116-НВ демонструє найбільшу кількість ліній кубічного графіту, часто розщеплених, і може розглядатися як експериментальний еталон Гк. Вище гало проявляються слабкі лінії, частину

з яких можна віднести до кубічного графіту відповідно до моделі C_{96} [101, 102]. Розрахунок параметра ґратки (a = 8,95 Å) було проведено з урахуванням ліній як до 28°, так і після 28°, що узгоджується з експериментальними даними.

У випадку зразка № 2116-НВ в умовах флюїдного синтезу спостерігається текстура вздовж ліній гексагонального графіту <00L>, зокрема по <002>. Це явище ("лускуватість") нагадує природну будову графіту, яка проявляється у крупно- та дрібнозернистих порошках. Подібна спрямована текстура росту була зафіксована й у зразку № 2355 (сажі + CO_2, 700 °C, 1840 атм, 4 год), де визначалися лінії <002> та <004>.

Важливо відзначити, що процес флюїдного синтезу гексагонального графіту з сажі (зразок № 2355) при 700 °C і 1840 атм є більш наближеним до природних умов утворення графіту (400–750 °C) [98], ніж до промислової графітизації (>2000 °C).

Для узагальнення було використано експериментальні рентгенівські дані кубічного графіту ([140], табл. 17) у порівнянні з розрахунками структури C_{96} [102], а також із результатами інших робіт: [32] (зразок № 2287-4), [102] (рис. 22; зразок № 2375-3Н) та класичними даними Ауста і Дрікамера [58]. При цьому для табл. 17 враховано результати зразків № 2116-НВ (27°–84°) та № 2355-3В (5°–27°).

Таблиця 17. Параметри кубічного графіту [140]

Cubic graphite, d, Å, I(rel.), This work (2026) [140]	Calculation, d(Å) (Pokropivny et al., 2020) [102]	Aust and Drickamer, d(Å), I(%) (Aust and Drickamer, 1963) [58]	Experiments, d(Å), (I, relative.)	
			(Smolyar et al., 2002) [32]	(Pokropivny V.V. et al., 2010, [35] рис. 22)
6.00 (2)	6,329			5,63(1)
4,51 (<1)	4,475			
3,61 (1)	3,654			3,56(1)
3,28.(6)				3,30(2)
3,24.(7)				3,20(6)

3,16.(10)	3,164	3,208 — 10 (weak.)	3,18(4)	3,18(10)
2,88.(6)	2,83	2.770.—50 (Medium)	2,77(1)	2,81(1)
2,51.(7)	2,584		2,52(2)	2,59(1)
2,46 (3)	2,392	2,467 — 50 (Medium)		2,47(2)
2,23.(<1)	2,238			
2,07.(<1)	2,110		2,09(1)	
1.970.(3)	2,001	1,961 — 10 (Weak.)		1,990(<1)
1,914.(4)	1,908	1,844 — 10 (Weak.)		1,904(1)
	1,827			1,791(2)
1,746 (<1)	1,755			
1,635.(3)	1,634	1,600 — 10 (Weak.)	1,607(2)	
	1,582			1,586(1)
1,523.(1)	1,535			
1,486.(1)	1,492	1,485 — 10 (Weak.)		1,472(1)
1,467.(2) 1,344.(2) 1,266.(<1)	1,452		1,451(2)	 1,377(<1) 1,266(1)

Як видно з таблиці 17, отримані експериментальні рентгенівські дані для зразка № 2116-НВ, що відповідають кубічному графіту (Гк), добре узгоджуються з розрахунковими результатами, наведеними у роботі [102] для структури кубічної фази C96. Дифрактограми різних орієнтацій електронних пучків наведено на рис. 44. Рис. 44 (а) відрізняється від рис. 44 (б) додатковим скручуванням у площині, тоді як на рис. 44 (с) чітко простежуються рефлекси другого порядку. На основі аналізу цих моделей нова кубічна елементарна комірка визначена як a = 8,95 Å ± 0,15 Å, що суттєво відрізняється від раніше прийнятого значення a = 5,545 Å (табл. 18).

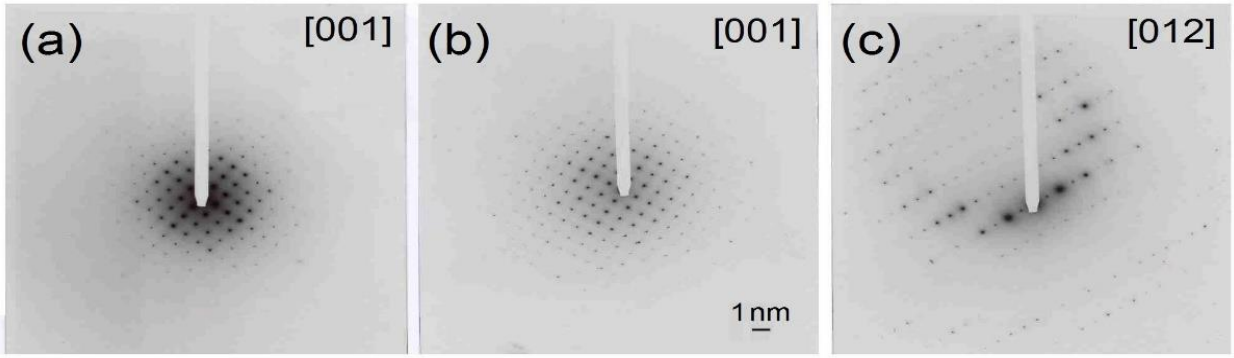


Рис. 44. Електронограми синтезованих зразків у проєкціях [001] (a, b) та [012] (c). Масштабна шкала показана на рис. (b).

Для ідентифікації структури синтезованих зразків було використано атлас кубічних цеолітів [141]. У діапазоні параметрів елементарної комірки досліджуваного матеріалу виявлено лише чотири можливі топології. Три з них — BSV, JST та MTN — відхилені через наявність трикутних і п’ятикутних елементів у каркасі, що нехарактерно для вуглецевих структур, на відміну від силікатів Al і Si. Єдиною топологією, яка корелює з вуглецем, виявилася структура цеоліту KFI з симетрією Im-3m.

По-перше, каркас KFI складається з восьми 6–6 призм, які виступають вторинними будівельними одиницями. У моделі вуглецевої структури T-атоми замінені окремими атомами вуглецю замість Si або Al у реальних цеолітах. Призми з’єднані між собою двома зв’язками або квадратами, що відповідає базовій sp^3-гібридизації.

По-друге, для уточнення структурної моделі було виконано квантово-хімічні розрахунки кластера за допомогою пакету GAMESS (Schmidt M.W. et al., 1993) на рівні теорії RHF-6-31g. Кластер розглядався як окрема елементарна комірка з додаванням атомів водню для компенсації "звисаючих" зв’язків, що імітує періодичні граничні умови (див. рис. 44).

Розраховано дві геометричні моделі:

Структура з єдиним типом гібридизації sp^3 (рис. 45, рис. a–c).

Структура зі змішаною гібридизацією sp^3/sp^2 у співвідношенні 3:1 (рис. 45, рис. d–f). Ця модель є складнішою, оскільки утворює 6-членні кільця замість двох з'єднаних квадратів, що відображено стрілками на рисунку. Обидві моделі містять 96 атомів вуглецю та 48 атомів водню.

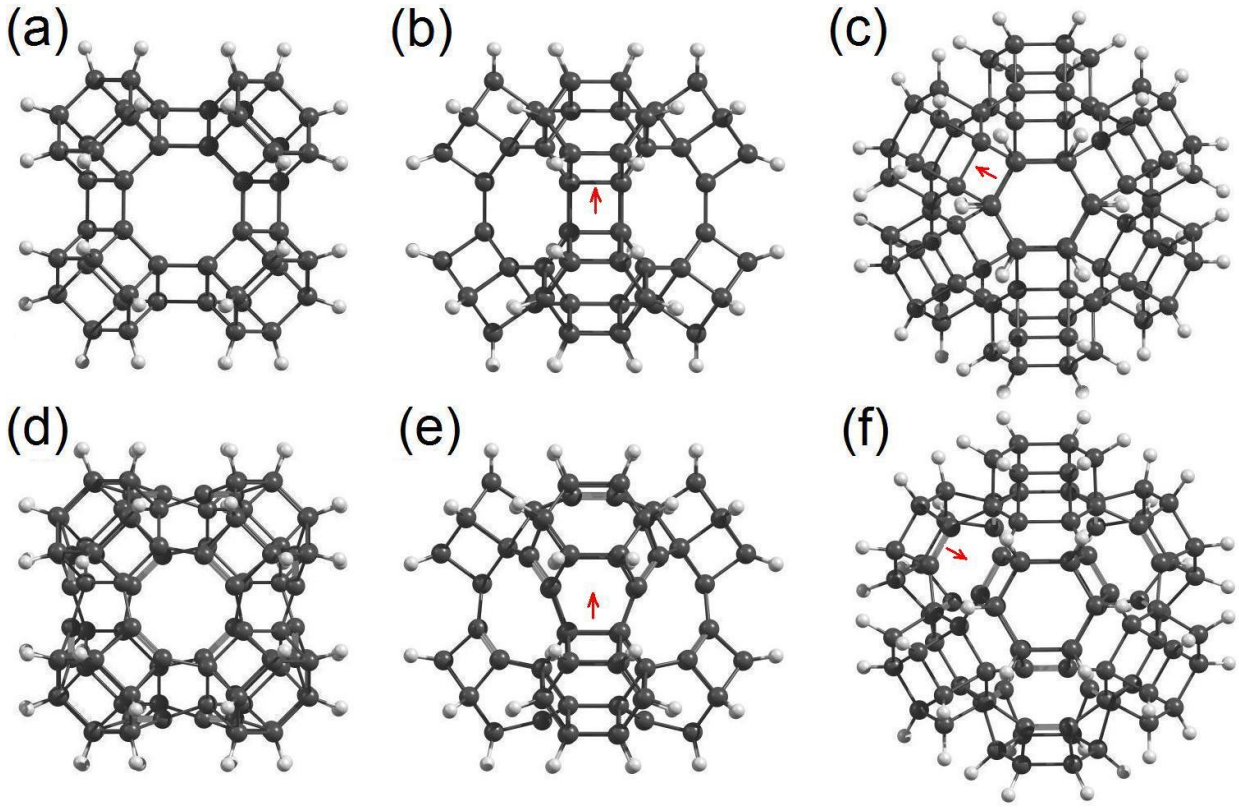


Рис. 45. Структура оптимізованих елементарних комірок sp3 (a-c) і гібридного sp3/sp2(d-f) вуглецевого цеоліту KFI в проєкціях [001] (a, d), [011] (b, e) і [111] (c, f). Атоми Карбону та Гідрогену показані темно-сірим і світло-сірим відповідно. Стрілки вказують на основну різницю між двома структурами, а саме перетворення 4-4 одиниць на 6 одиницю.

Розраховані параметри ґратки базуються з характерних міжатомних відстанях та довжинах зв'язків між призмами. Для чистої sp^3-структури вони становлять 9,274 Å, а для гібридної sp^3/sp^2-структури — 9,208 Å. Останнє значення добре узгоджується з експериментальним параметром ґратки 8,95

Å, враховуючи систематичне збільшення довжин зв’язків на 1–3 % при використанні методу RHF-6-31g.

Після визначення моделі структури проведено порівняння з експериментальними даними рентгенівської дифракції синтезованого зразка (див. табл. 18). У другому стовпчику наведено міжплощинні відстані, перший стовпчик містить інтервали для нової та старої моделі. Третій стовпчик являє собою перераховані параметри елементарної комірки, відповідно до старих і нових припущень.

Таблиця 18. Рентгеноструктурний аналіз вихідного зразка з [19]. Старі індекси та перераховані елементарні комірки відображаються в дужках, а нові — на початку колонки 1 і 3 відповідно.

hkl new (old)	dhkl, Å	a, Å new (old)
220 (111)	0.3208	9.074 (5.556)
310 (200)	0.2770	8.760 (5.540)
320(210)	0.2467	8.895 (5.516)
421 (220)	0.1961	8.986 (5.547)
422 (300)	0.1844	9.034 (5.532)
440 (222)	0.1600	9.051(5.543)
600 (321)	0.1485	8.910 (5.556)

Нові індекси дифракційних ліній уможливили здійснити перерахунок параметрів елементарної комірки на основі останнього стовпця таблиці 18. Середнє арифметичне значення параметра ґратки для нової структури становить 8,959 Å, що практично збігається з експериментальним значенням 8,95 Å ± 0,15 Å.

Таке узгодження між теоретичними розрахунками та експериментальними даними підтверджує коректність нової інтерпретації

дифракційних результатів і достовірність запропонованої моделі кубічної модифікації графіту як С96. Це відкриває можливість розглядати нову структуру як стабільну фазу вуглецю з параметрами ґратки, що узгоджуються з реальними експериментальними спостереженнями.

4.2 Синтез діаманту.

Дослідження утворення діаманту з газової фази при атмосферному тиску або близькому до нього представлені у значній кількості робіт, тоді як експериментів із синтезу діаманту з газу при високих тисках виконано обмежено. Детальний огляд цих досліджень наведено в монографії [39].

Термодинамічні розрахунки [30] утворення діаманту за реакцією Будуара (ΔG^0_{298} = –27,889 ккал/моль) та дані інших авторів [38] щодо утворення діаманту з CO (ΔG^0_{298} = –27,948 ккал/моль) (табл. 9) свідчать, що діамант є термодинамічно стабільною фазою вуглецю при стандартних умовах. Встановлено, що синтез діаманту за реакцією Будуара [30] або при використанні скловуглецю й коксу [40] до температури близько 600 °С не потребує високого тиску (рис. 3, 5).

Синтез діаманту можливий також без застосування високого тиску за реакцією деструкції метану (CH_4) [30] (рис. 19). Цей процес підтверджено численними експериментами, зокрема [39], а також у дослідженнях ІПМ [41]. Доцільність попереднього нагрівання підкладки до температури близько 600 °С обґрунтована показана нами раніше [30] (п. 7.2) на засаді термодинамічних розрахунків. Експериментальне підтвердження цих розрахунків наведено в багатьох роботах — від досліджень Спіцина [39] (1957 р.) до експериментів Г.О. Колесниченка зі співавторами [41] (1999 р.).

Згідно з розрахунками за реакцією Будуара в умовах високого тиску [30] (рис. 5), експериментально отримано діамант при Т = 720°С і Р = 0,2 ГПа (2000 атм). Продукт реакції являє собою чорний порошок, здатний дряпати корунд. На його рентгенограмі (рис. 46) зафіксовано лінії кубічного графіту (3,18; 2,81; 2,47; 1,99; 1,904; 1,586; 1,482 Е), три лінії діаманту (d = 2,06;

1,266; 1,082 Å), а також основні лінії, ймовірно, кліфтоніту (3,47 Å) та чаоїту (4,12 Å).

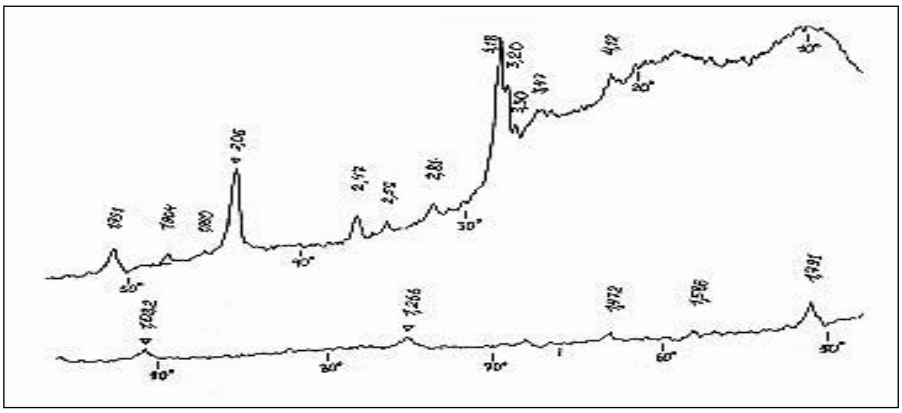


Рис. 46. Рентгенограма отриманого вуглецевого матеріалу, CuKα

Таким чином, проведені термодинамічні розрахунки щодо деструкції CO [30] отримали експериментальне підтвердження у дослідах, зокрема при синтезі діаманту за низьких P-T параметрів, що на порядок нижчі від промислових технологій. Це свідчить про принципову можливість утворення діаманту в умовах, які традиційно вважалися несприятливими для його стабільності. Положення P-T параметрів нашого експерименту з синтезу діаманту (точка Ф) наведено на (рис. 47). Відповідно до діаграми, ця область знаходиться в полі стабільності графіту, що підкреслює важливу роль кінетичних факторів, каталізу та особливостей газової фази у формуванні діаманту.

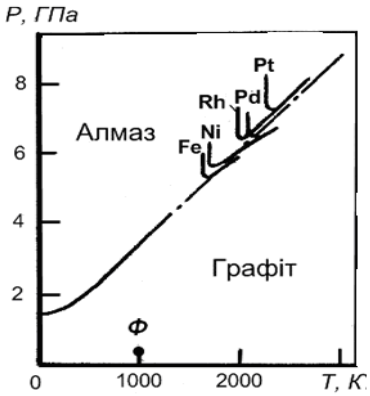


Рис. 47. Лінія рівноваги діамант-графіт на РТ-діаграмі вуглецю [105] і положення РТ- параметрів нашого експерименту по синтезу діаманту(точка Ф).

4.3 Синтез Аморфного вуглецю.

У проведених експериментах при Р = 120 — 220 МПа та Т = 650-750 ºС, було отримано рентгеноаморфні прозорі зерна (табл. 19), які за аналогією з літературними даними [61, 63] визначені як "аморфний діамант" ($А_{ам}$). Відповідно до літературних джерел [61, 63, 142], Аам характеризується за наявністю "діамантного гало" на рентгенограмах у діапазоні 2θ ≈ 20°, тоді як "графітове гало" ($Г_{ам}$) спостерігається в області 2θ ≈ 10°.

Термобарична обробка вихідного графіту (рис. 48, крива 1) показала, що після впливу умов синтезу (рис. 48, крива 2) інтенсивність графітового гало (2θ ≈ 12–10°) різко зменшилася, натомість з’явилося діамантне гало (2θ = 20–17°). Відсутність дифракційних ліній від структурних площин діаманту дає підставу припускати утворення аморфного діаманту ($А_{ам}$) за наявності залишкового графіту. Це підтверджується високою твердістю зразків: мікротвердість $А_{ам}$ становить 1500 Гк/мм² і більше. Аналогічні результати наведеної на рис. 49, на якому показано, що утворення кубічного графіту супроводжується появою аморфного діаманту.

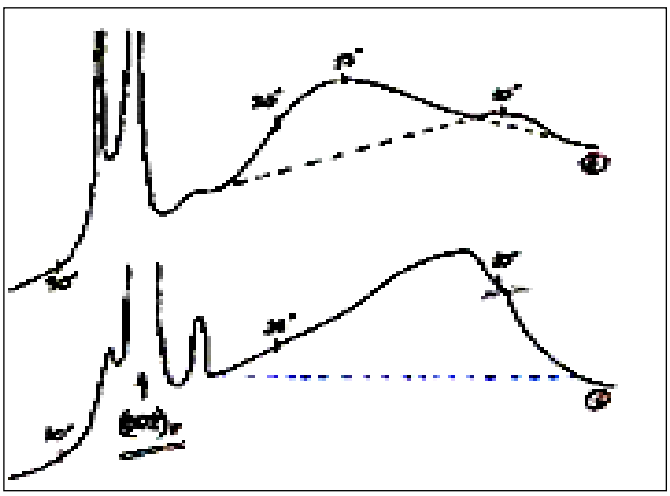


Рис. 48. Рентгенограма Гк; CuKα, зразок № 2

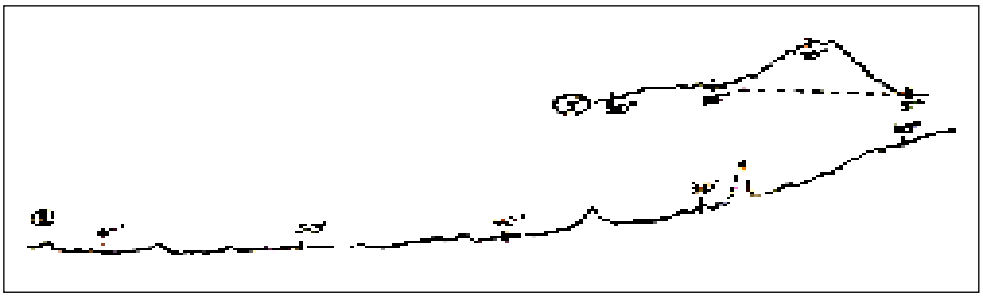


Рис. 49. Хімічний аналіз аморфного діаманту ($А_{ам}$) наведено в табл. 19. Жовті та білі напівпрозорі зерна розміром 0,2–0,5 мм не містять дифракційних ліній кристалічних фаз, а характеризуються лише гало.

Таблиця 19. Хімічний склад зразків $А_{ам}$

Оксид	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	∑	C
Зразок (жовт.)	0,793	4,751	0,000	5,543%	Основа
Зразок (біл.)	0,000	0,000	0,251	0,251%	Основа

Масивний аморфний діамант ($А_{ам}$) був спочатку випадково отриманий у процесі експериментів з кубічним графітом (Гк). Він являє собою монолітні, непористі частки неправильної форми (рис. 50–59; зразки 38–46), іноді з кубічною морфологією. Частки $А_{ам}$ відзначаються високою крихкістю та значною твердістю (Нμ ≈ 1500 Гк/мм² і більше).

Вимірювання мікротвердості проводилися при навантаженні на індентор 100 г. На рис. 50–54 наведено фото шліфів Аам, у центрі яких чітко видно відбитки від замірів мікротвердості. Особливо виразні сліди спостерігаються при великому збільшенні (×1480, зразок № 40, рис. 52). У деяких випадках під час вимірювань виникали сколи (рис. 53, 54; зразки № 41, 42).

При більшому збільшенні (зразки № 43–45; рис. 55–57) виявлено окремі осередки кристалізації, що свідчить про складність внутрішньої структури аморфного діаманту та можливість локальної упорядкованості в його об’ємі.

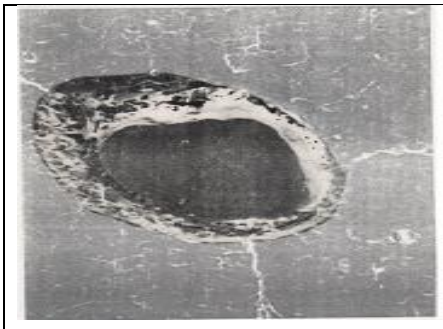
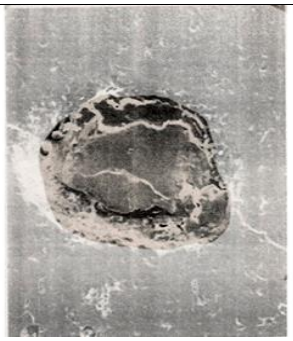
	

Рис. 50. Мікрошліф зразка № 38)	Рис. 51. Мікрошліф зразка № 39	Рис. 52. Мікрошліф зразка № 40 (× 1480)

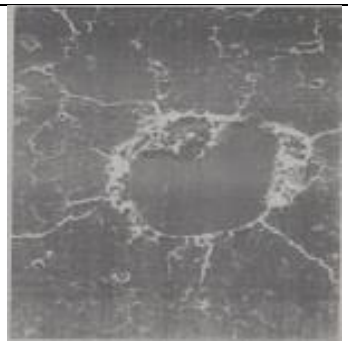
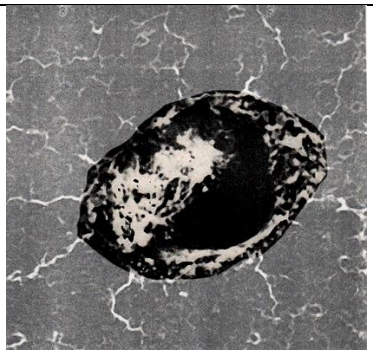
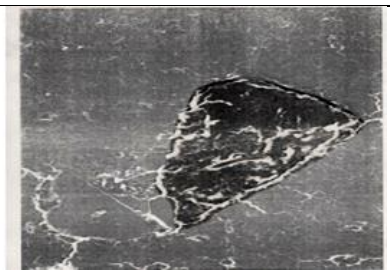

	

Рис. 53. Мікрошліф зразка № 41	Рис. 54. Мікрошліф зразка № 42	Рис. 55. зразок № 43 (×1700)
		
Рис. 56. Мікрошліф зразка № 44 (× 1480)	Рис. 57. Мікрошліф зразка № 45 (× 820)	Рис. 58. Мікрошліф зразка № 46

4.4 Синтез аморфного вуглецю за типом "кольорова капуста".

Також отримані зразки за P = 90 МПа та T = 600 ºC з розгалуженою структурою, яку ми умовно назвали "тип кольорової капусти" (рис. 59—66).

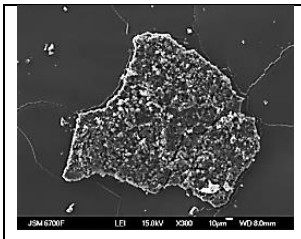
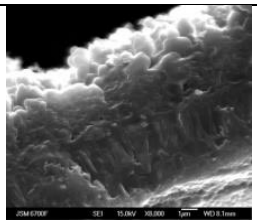
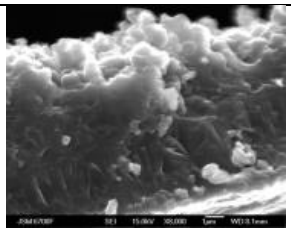
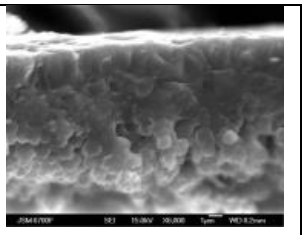
			

Рис. 59	Рис. 60	Рис. 61	Рис. 62

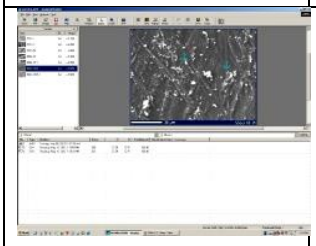
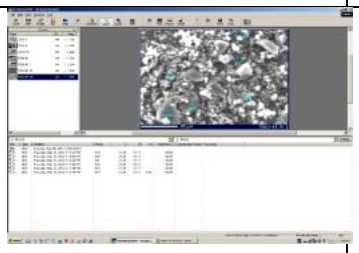
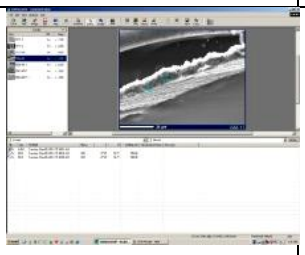
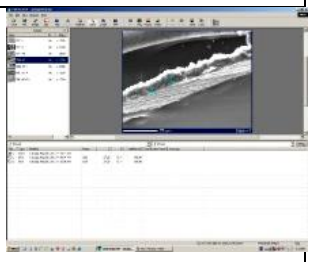

			

Рис. 63	Рис. 64	Рис. 65	Рис. 66

Рис. 59—66. Зразок 5563 4T — PI 1 — 1

4.5 Одночасний синтез декількох фаз вуглецю.

Одночасне утворення багатьох модифікацій вуглецю, включаючи кубічний графіт (Гк), було відмічено ще у 1976 році [48]. У зазначеній роботі стверджується, що нарощування високодисперсних діамантних порошків із метану та інших вуглеводнів за певних умов осадження отримано суміш різних модифікацій вуглецю, одна з яких була віднесена до кубічного графіту [39, 45]. Водночас, як вперше показано у роботі [43], у природних зразках виявлено співіснування графіту, чаоїту та лонсдейліту. Подібне співіснування фаз спостерігається і в умовах синтезу діаманту за P = 8 ГПа та T = 1280 °C у твердофазових установках, де в одному й тому ж зразку (рис.

67) зафіксовано мікро- та нанокристали діаманту, графіту, графенові стрічки та глобулярний ("цибулиноподібний") вуглець [143].

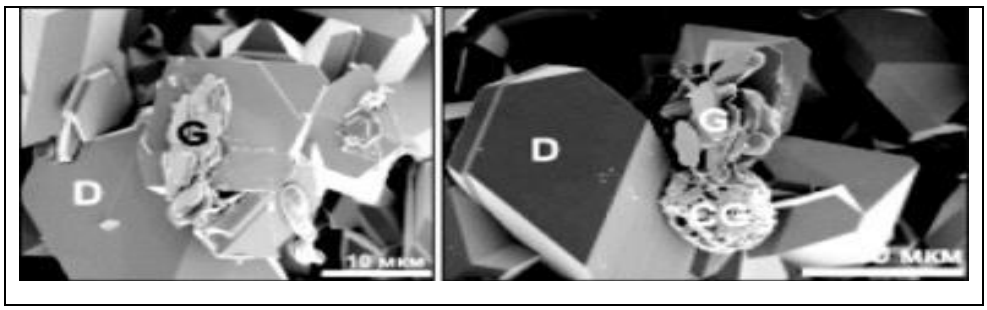


Рис. 67. Мікрофотографія зразка, одержаного з нафталіну при P = 8 ГПа і T = 1280 °C: D — діамант, G — графіт, CG — глобула вуглецю [143].

На відміну від процесів, що відбуваються у тиглі з максимальної температури (зона 1, або "а"), у випадку газового переносу (зони 2–5, або "б, в, г, д, е") (рис. 17) за зворотною реакцією Будуара утворюються різні фази вуглецю. Це свідчить про те, що механізм фазоутворення вуглецю залежить не лише від термобаричних параметрів, але й від характеру масопереносу в реакторі.

1) *Експерименти з активованим вугіллям.*

У багатьох експериментах з надкритичними газами за температури 700–750 °C, тиску 1500–2000 атм та витримці 1–5 годин було отримано суміш кількох фаз вуглецю [133]. Основна проблема полягає у забезпеченні умов, за яких у зразку утворюється переважно одна вуглецева фаза. Аналогічні труднощі спостерігаються і для нітридборних фаз. Можливість одночасного утворення графіту та діаманту в однакових P–T-умовах із флюїдизованих газів підтверджена як для CO, так і для CH_4 у роботі [30] (див. рис. 3, 4). Це свідчить про складність процесів фазоутворення та про високу поліморфність вуглецю, що визначається тонким балансом фізико-хімічних параметрів середовища. Таким чином, результати експериментів демонструють, що

навіть за однакових термобаричних умов можливе формування різних алотропних модифікацій вуглецю. Це відкриває перспективи для подальших досліджень механізмів кристалізації та керованого синтезу вуглецевих фаз у надкритичних середовищах. Якщо рентгенограми звести в скороченому варіанті до одного рисунку, то отримаємо таку узагальнену картину рис. 68 [133]:

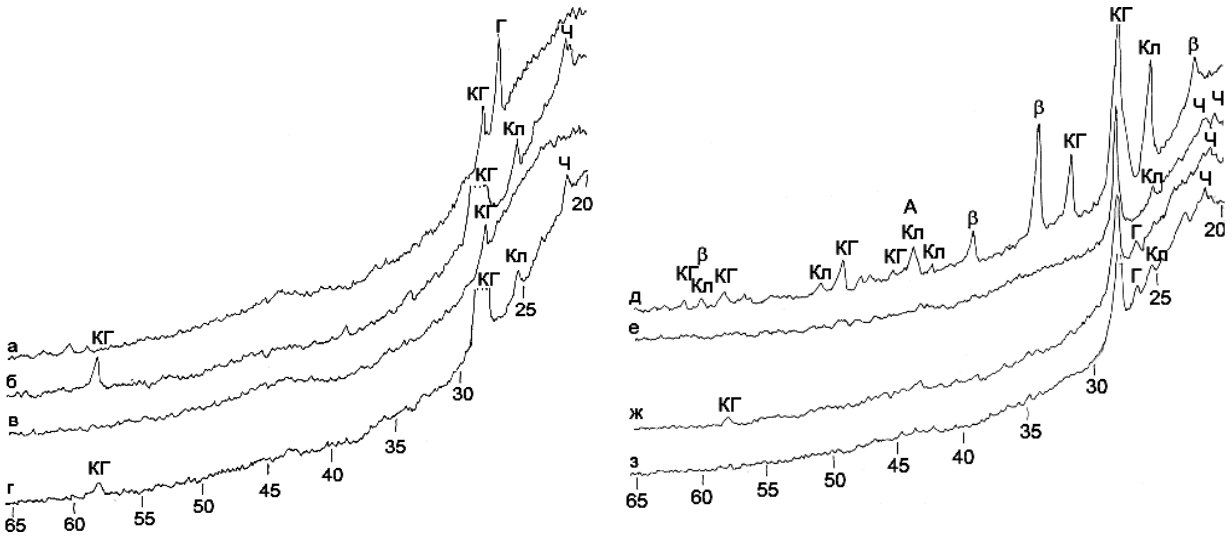


Рис. 68. Рентґенограми різних зразків, вирощених в умовах одного і того ж експерименту, одержаних в різних зонах реактора ((*б*, *в*, *г*, *д*, *е*, *ж*, *з* відповідно) (рис. 17)), де *а* — вихідний вуглець (активоване вугілля); Cu*K*) [98]

Кристалізація конкретної фази вуглецю визначається комплексом фізико-хімічних факторів, серед яких важливу роль відіграють окисно-відновлювальні умови. Високий тиск у даному випадку виступає лише сильний стимулятор [31], синтезу діаманту.

У межах одного експерименту за зворотною реакцією Будуара [30] із активованого вугілля було отримано кілька модифікацій вуглецю, що утворювалися в різних зонах реактора (рис. 17). Рентгенограми відповідних матеріалів наведено на рис. 68. Аналіз дифракційних картин показав, що у зонах б і г відносна кількість кубічного графіту (Гк) значно перевищує його

вміст у зоні в, тоді як у зоні д формується багатофазовий вуглецевий матеріал із широким набором дифракційних рефлексів. У діапазоні кутів 2θ = 20–65° (при виключенні "фулеритового" інтервалу 4–20° через слабку інтенсивність ліній) зафіксовано характерні лінії кубічного графіту Гк (d = 3,17; 2,81; 2,00; 1,853; 1,590; 1,515 Å) та кліфтоніту Кл (d = 3,46; 2,14; 2,07; 1,799; 1,547 Å). Імовірно, у зразку присутні також діамант А (d = 2,07–1,269 Å) і β-карбін (d = 5,09; 4,01; 2,62; 2,31; 1,547 Å). На інших дифрактограмах виявлено основні лінії гексагонального графіту (Г) та чаоїту (Ч). Важливо відзначити, що при відносно низькій температурі синтезу (750 °С) у частині зразків гексагональний графіт був відсутній, тоді як в інших (рис. 68, ж, з) він утворювався. Це свідчить про близькість умов експерименту до природних процесів флюїдного утворення графіту (400–750 °С) [22, с. 111], на відміну від промислового синтезу (2000–3000 °С) [144].

У декількох експериментах за реакцією Будуара, крім кубічного графіту (Гк) та чаоїту (Ч), були отримані також фулерити. На рентгенограмах (рис. 68) спостерігаються перші лінії фулеритів у діапазоні 4–11°. У зоні малих кутів (10°–1°) зафіксовано дифракційні лінії фулеренів C_{60} і C_{70}, інші рефлекси яких можуть збігатися з лініями інших фаз (наприклад, чаоїту). Відомо, що при дуговому методі синтезу фулеренів із графіту загальна кількість C_{60} і C_{70} у "фулереновій сажі" сягає до 10 %, а вищих фулеренів (C_{76}, C_{84} тощо) — близько 1 % [145]. Зафіксувати їх на рентгенограмі практично неможливо, що зумовлює необхідність вилучення графіту для збагачення C_{60} і C_{70}, а також додаткового вилучення цих фулеренів для отримання вищих. Таким чином, залежно від фізико-хімічних умов експерименту методом флюїдного синтезу (ФС) вдалося отримати різні фази вуглецю в різних зонах реактора. Це підтверджує високу поліморфність вуглецю та можливість утворення різних алотропних модифікацій у межах одного процесу. Аналогічні закономірності простежуються і для нітридборних фаз [35].

Експеримент з природним вугіллям.

В результаті проведення експериментів з природним вугіллям отримані результати, які демонструють, що вихідна природа вуглецевої сировини суттєво впливає на фазовий склад кінцевих продуктів. У випадку використання антрациту спостерігається формування впорядкованих структур. Застосування сажі призводить до утворення багатофазових матеріалів з різноманітними дифракційними рефлексами. Це підтверджує високу чутливість процесів флюїдного синтезу до вихідних умов та складності вихідної шихти.

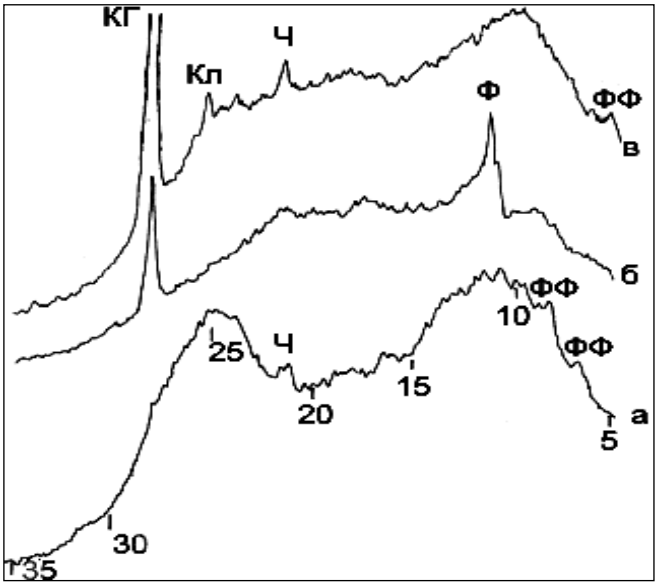


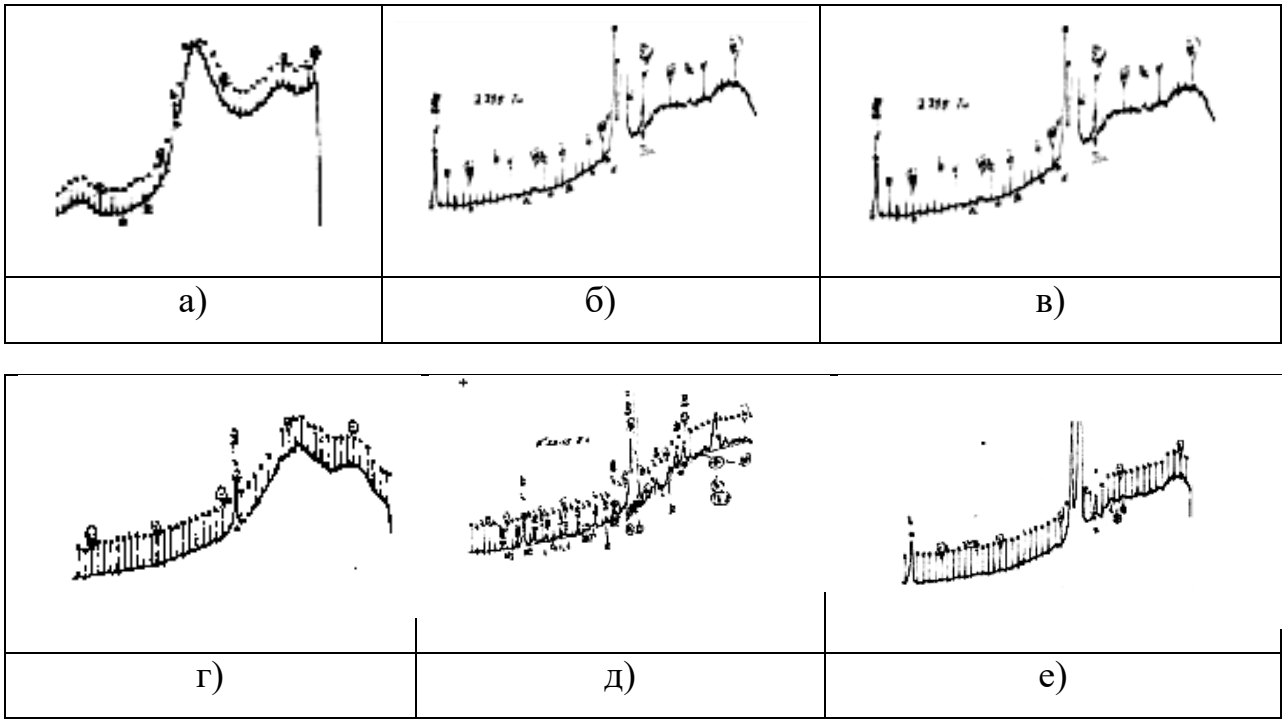
Рис. 69. Рентгенограми зразків, одержаних методом флюїдного синтезу з використанням природного вуглецю (антрациту) (а) та сажі (б, в); випромінювання CuKα [98].

Наявність рентгенівських ліній у діапазоні 4–8° може свідчити про присутність у зразках вищих фулеренів або нанотрубок [146]. Виявлення таких ліній у продуктах флюїдного синтезу (рис. 69) підтверджує їх значну кількість, при цьому гексагональний графіт практично відсутній. Це є актуальною проблемою синтезу фулеренів і фулеритів, що потребує

подальших досліджень [147]. Додатково слід зазначити, що на рентгенограмах (рис. 69, а, в) спостерігаються інтенсивні гало в дографітовій області, що може відповідати так званому "аморфному фулериту". При однаковій вихідній шихті утворення аморфних або кристалічних фулеритів залежить від конкретних РТ-умов, що підтверджує складність процесів фазоутворення вуглецевих матеріалів у середовищі флюїдного синтезу.

2) *Експерименти з сажею*.

При проведенні експериментів із сажею (а) в різних зонах реактора (б, в, г, д, е) було отримано різні фази вуглецю (рис. 70).



а)	б)	в)
г)	д)	е)

Рис. 70. Рентгенограми різних зразків з одного і того ж експерименту із сажею, 2323 а) исх (сажа), CuKα

У ході реакції Будуара [30] зафіксовано феноменальне явище: одночасне утворення чотирьох модифікацій вуглецю в різних зонах реактора. Встановлено наявність гексагонального графіту (Г), кубічного графіту (Гк), чаоїту (Ч) та, ймовірно, кліфтоніту (Кл). Основні рентгенівські лінії зазначених фаз наведено на рис. 70 [133]. Для узагальнення рентгенограм

(рис. 70) число було скорочено та представлено у вигляді єдиного рисунку (рис. 71) [133].

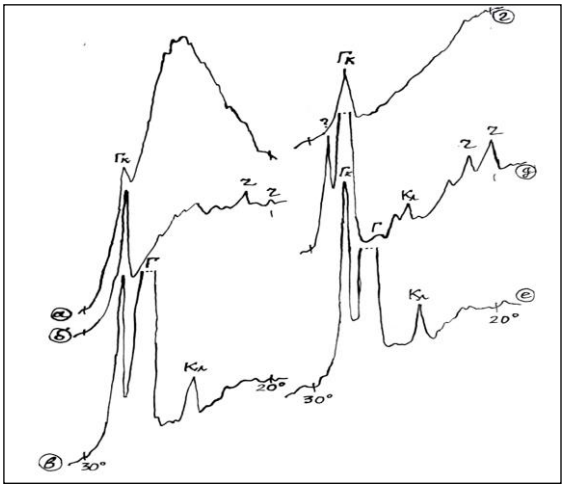


Рис. 71. Фрагменти дифракційних картин (20°–30°, CuKα) для зразків, отриманих у різних зонах реактора (*б*, *в*, *г*, *д*, *е*), де *а* відповідає вихідному вуглецю (сажа).

Ілюстрація демонструє основні дифракційні лінії різних фаз вуглецю. Таким чином, залежно від фізико-хімічних умов експерименту вдалося просторово розмежувати утворення різних фаз вуглецю, синтезованих методом флюїдного синтезу (ФС) у межах одного реактора. Отримані результати підтверджують високу поліморфність вуглецю та доводять можливість формування різних алотропних модифікацій у різних зонах газового реактора. Це, у свою чергу, свідчить про широкі перспективи застосування методу ФС для керованого синтезу нових фаз вуглецю.

5. Дискусія та обговорення результатів.

1. *Кубічний графіт (Гк).*

Отримані експериментальні дані підтверджують, що кубічний графіт є домінуючою фазою у флюїдному синтезі в середовищі CO_2 за реакцією Будуара. Незалежно від вихідної сировини (сажі чи активованого вугілля), саме Гк формується як основна модифікація. Важливо, що параметри синтезу для різних типів вихідних речовин мають такі відмінності: для сажі критичними є температура і тиск, тоді як для активованого вугілля визначальним чинником виступає тривалість процесу. Це свідчить про різну кінетику фазоутворення.

Рентгеноструктурний аналіз показав відповідність отриманих даних моделі C96 з параметром ґратки a ≈ 8,95 Å. Найбільш інтенсивні лінії (d = 6,27 Å та d = 3,17 Å) підтверджують характерну структуру кубічного графіту. Вперше визначено його мікротвердість (1–5 ГПа), яка значно перевищує показники гексагонального графіту. Текстурні ефекти (<002>, <004>) свідчать про спрямований ріст кристалів, який наближає процес синтезу до природних умов утворення графіту, на відміну від промислової графітизації (>2000 °C).

Отже, кубічний графіт можна розглядати як стійку модифікацію вуглецю, яка утворюється у флюїдних умовах за відносно низьких P-T параметрів, тому має як фундаментальне, так і прикладне значення.

2. *Діамант.*

Термодинамічні розрахунки за реакцією Будуара та деструкції CO/CH_4 показали, що діамант є термодинамічно стабільною фазою у стандартних умовах. Це підтверджено експериментально: діамант отримано при T < 1000 °C і P < 0,2 ГПа, що на порядок нижче промислових технологій.

На рентгенограмах зафіксовано характерні лінії діаманту (d = 2,06; 1,266; 1,082 Å) поряд із лініями кубічного графіту та супутніх фаз (кліфтоніт,

чаоїт). Синтез діаманту можливий також у газовій фазі за атмосферного тиску шляхом деструкції метану, що підтверджено експериментами Спіцина (1957) та Колесниченка (1999).

Ці результати ставлять під сумнів традиційні уявлення про необхідність надвисоких тисків для утворення діаманту. Вони доводять, що кінетичні фактори, каталіз та особливості газової фази можуть забезпечити стабілізацію діаманту в умовах, які раніше вважалися несприятливими.

3. *Аморфний діамант ($А_{ам}$).*

У ряді експериментів отримано рентгеноаморфні прозорі зерна, які характеризуються "діамантним гало" ($2\theta \approx 17–20°$). Відсутність дифракційних ліній кристалічних площин підтверджує аморфний характер фази.

Мікротвердість Аам становить ≈1500 кг/мм² і більше, що наближає його до діаманту. Виділення є монолітними, безпористими, крихкими, неправильної форми, іноді кубічними. Хімічний аналіз показав високий вміст вуглецю з мінімальними домішками оксидів. У мікрошліфах зафіксовано осередки локальної кристалізації, що може свідчити про перехідний характер $А_{ам}$ між аморфним станом і кристалічними модифікаціями.

Таким чином, аморфний діамант можна розглядати як нову проміжну фазу вуглецю, яка поєднує риси аморфного стану та властивості надтвердих матеріалів.

4. *Одночасне утворення декількох фаз.*

В умовах надкритичного флюїдного синтезу з CO_2 часто спостерігається співіснування кількох фаз: кубічного графіту, аморфного діаманту та діаманту. Це підтверджується рентгенограмами, де поряд із лініями Гк з’являються "діамантні гало" та характерні рефлекси діаманту.

Таке багатофазне утворення свідчить про складність процесів фазових перетворень у системі "вуглець–флюїд". Кінетика росту, тривалість синтезу

та локальні умови в різних зонах реактора визначають співвідношення між різними модифікаціями. Виявлене одночасне утворення фаз відкриває нові перспективи для уточнення механізмів фазоутворення та створення матеріалів із комбінованими властивостями.

Загальне обговорення.

Отримані результати демонструють, що метод флюїдного синтезу є універсальним і дозволяє отримувати різні алотропні модифікації вуглецю — кубічний графіт, діамант, аморфний діамант та інші фази. Важливо, що утворення цих фаз відбувається при значно нижчих значеннях P-T параметрів, ніж у промислових процесах, що робить метод енергоефективним і ближчим до природних умов.

Наукова новизна полягає у підтвердженні існування нових фаз (Гк, Аам), уточнених даних, які стосуються їхніх структурних параметрів та властивостей, а також у доведенні можливості утворення діаманту за низьких тисків і температур. Практичне значення сконцентровано у перспективі використання цих матеріалів для зберігання водню, створення надтвердих покриттів, пористих низькодіелектричних матеріалів та розвитку нових напрямів у нанотехнологіях.

Висновки.

Методологія флюїдного синтезу (ФС)

1. Розроблено та запатентовано новий спосіб флюїдного синтезу кристалічних речовин, підтверджений патентом України.

2. Метод ФС є універсальним: він дозволяє отримувати прості речовини (C), оксиди (Al_2O_3, SiO_2, MgO, V_2O_3), нітриди (BN), оксинітриди (BxNyOz), а також нові поліморфні модифікації.

3. Основною рушійною силою фазоутворення є густина флюїду, а застосування надмаксимальних параметрів тиску та температури не є обов'язковим.

4. Порівняльний аналіз показав, що метод ФС ближчий до природних процесів мінералоутворення, ніж традиційні промислові методи.

Кубічний графіт як нова стійка модифікація вуглецю

5. Кубічний графіт є стійкою модифікацією вуглецю, яка утворюється в умовах надкритичного флюїдного синтезу. Експериментально доведено можливість синтезу кубічного графіту в умовах надкритичного флюїду з різних вихідних речовин (сажі, активованого вугілля, порошків металів, діамантових мікропорошків).

6. Отримано уточнені рентгенівські дані Гк: параметри ґратки, міжплощинні відстані та інтенсивність дифракційних рефлексів.

7. Вперше визначено мікротвердість Гк (1–5 ГПа), яка значно перевищує показники гексагонального графіту (0,1–0,2 ГПа).

8. Параметри синтезу Гк (P, T, τ) є значно нижчими за промислові умови синтезу (на два порядки за тиском), що підтверджує ефективність методу ФС.

Нова алотропна фаза вуглецю з топологією KFI

9. Ідентифіковано нову алотропну фазу C_{96} з елементарною коміркою ~8,95 Å та топологією KFI.

10. Запропоновано дві модифікації структури з гібридизацією sp3/sp2, які близькі до експериментальних даних. Квантово-хімічні розрахунки показали їхню вищу стабільність, ніж з чистої sp3.

11. За аналогією з цеолітами, ці структури мають пористі канали (8-кільця з d = 3,7 Å та 6-кільця з d = 2,7 Å), підтверджені рентгенограмами.

12. Відкрита перспектива використання нової фази для зберігання водню та створення надтвердих пористих матеріалів.

Кореляція експериментальних і природних умов утворення графіту

13. Експериментальні результати з флюїдного синтезу гексагонального графіту із сажі (700–800 °C) узгоджуються з літературними даними про його природну кристалізацію (400–750 °C).

14. Водночас ці умови істотно відрізняються від умов промислового синтезу (>2000 °C), засвідчуючи адекватність методу ФС як моделі природного мінералоутворення.

Розмаїття фаз вуглецю та їхнє практичне значення

15. Підтверджено існування не менше 10 фаз вуглецю (Г, Гр, Гк, А, Аам., Л, Ч, Кл, Ф, Уам.), що значно розширює попередні класифікації (у довіднику 1994 р. описано лише 4 фази).

16. Термодинамічні розрахунки утворення діаманту із флюїдизованого CO_2 отримали експериментальне підтвердження. Тиск при цьому був на порядок нижчій, ніж у промисловості.

17. Вперше достовірно підтверджено відкриття R. Aust і H. Drickamer (1963) про існування кубічного графіту.

18. Нові матеріали перспективні для практичного використання: зберігання водню, створення надтвердих пористих низькодіелектричних матеріалів, розвитку нових напрямів у нанотехнологіях.

Література

1. Таиров Ю. М., Цветков В. Ф. *Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов*. М.: Высшая школа. 1990.
2. Гузик С., Облаковский Я. *Искусственные монокристаллы.* Пер. с польск. М.: Металлургия, 1975. 192 с.
3. Яценко В.Г. Геология, минералогия и генезис Украинского щита. Киев: Логос, 2008, 127 с.
4. Смоляр А. С., Бархоленко В. О., Куц В. О., Гурін В. Г., Архіпов О. П., Малоштан С. М., Развадовський М. А., Свято В. П., Климович А. П. Спосіб синтезу кристалічних матеріалів, переважно оксидних: Пат. України №31415. *Промислова власність*. 2002. Бюл. № 6. Пріоритет від 27.08.1998.
5. Pokropivny V., Smolyar A., Pokropyvny A., Kuts V., Parteh R. Fluid synthesis and structure of novel boron nitride polymorphe-hyperdiamond fulborenite HDF — B12N12 (E-phase). *Abstracts of the 8-th Applied Diamond Conference Nano-Carbon–2005*. Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois, USA, May 15–19, 2005.
6. Жузе Т. П. *Сжатые газы как растворители*. М.: Наука, 1974. 112 с.
7. Воробьев Ю. К. *Закономерности роста и эволюции кристаллов минералов*. М.: Наука, 1990. 184 с.
8. Гороновский И. Т., Назаренко Ю. П., Некряч Е. Ф. *Краткий справочник по химии*. Киев: Наукова думка, 1974. 991 с.
9. Chordia L., Martinez J. L. What is so Hot about Supercritical Fluids. *Laboratory Focus*. 2002. Vol. 6, No. 1.
10. Калашников Я. А. *Физическая химия веществ при высоких давлениях*. М.: Высшая школа, 1987. 240 с.
11. XIII Всероссийское совещание по экспериментальной минералогии: Тез. докл., Черноголовка, 12–15 сент. 1995.

12. Недоступ В. И., Галькевич Е. П., Каминсий Е. С. *Термодинамические свойства газов при высоких температурах и давлениях*. Киев: Наукова думка, 1990. 196 с.

13. Мельник Ю. П. *Термодинамические свойства газов в условиях глубинного петрогенеза*. Киев: Наукова думка, 1978. 152 с.

14. Возняк Д. К. *Мікровключення та реконструкція умов ендогенного мінералоутворення*. Київ: Наукова думка, 2007. 280 с.

15. Уїльям Д. М., Спренджер Дж. Х. Четвертое состояние материи: состояние ДЕЛЬТА. Режим доступу: www.extract.ru.

16. Лепешков А. Г., Водяник А. Р. НДЦ ЕР ГОРО, м. Ростов-на-Дону. Режим доступу: www.extract.ru/publ/s7.html.

17. Brogle H. Papers presented at a meeting of the SCI Food Group Food Engineering Panel. London, 4 February 1982.

18. Зубков В. С. К вопросу о составе и формах нахождения флюида системы C–H–N–O–S в PT-условиях верхней мантии. *Геохимия*. 2001. № 2. С. 131–145.

19. *Современная техника и методы экспериментальной минералогии*: Сб. М.: Наука, 1985. 280 с.

20. Сб. *Взаимодействие флюид–порода при метаморфизме.* Под ред. Дж. Уолтера, Б. Вуда. М.: Мир, 1989. 248 с.

21. Ферсман А. Е. *Избранные труды*. ТГУ. М.: Изд. АН СССР, 1960. 646 с.

22. Покропивный В. В., Смоляр А. С., Покропивный А. В. Флюидный синтез и структура новой полиморфной модификации нитрида бора — гипералмазного фулборенита ГАФ — B12N12 (Е-фазы). *Физика твердого тела*. 2007. Т. 49, Вып. 3. С. 5.

23. Ман Л. І., Малиновський Ю. А., Семілєтов С. А. Кристалічні фази вуглецю. *Кристаллография*. 1990. Т. 35, № 4. С. 1029–1039.

24. Pokropivny V. V., Bekenev V. L. Electronic Properties and Bulk Moduli of New Boron Nitride Polymorphs, i.e., Hyperdiamond $B_{12}N_{12}$ and

Simple Cubic $B_{24}N_{24}$, $B_{12}N_{12}$ Fulborenites. *Semiconductors*. 2006. Vol. 40, No. 6. P. 634–641.

25. Покропивний В. В., Бекенев В. Л. Електронні властивості та об'ємні модулі нових поліморфів нітриду бору — гіпералмазного B12N12 і простих кубічних B24N24, B12N12 фулборенітів. *Физика и техника полупроводников*. 2006. Т. 40, № 6. С. 656–662.

26. Wang J. B., Zhong X. L., Zhang C. Y., Huang B. Q., Yang G. W. Explosion phase formation of nanocrystalline boron nitrides upon pulsed-laser-induced liquid/solid interfacial reaction. *Journal of Materials Research*. 2003. Vol. 18. P. 2774–2778.

27. Штеренберг Л. Е., Богданова С. В. Влияние никеля на графитацию углеродных материалов при высоких давлениях и температурах. *Неорганические материалы*. 1979. № 5. С. 807–811.

28. Куликова Л. Ф., Бенделиани Н. А. Кристаллизация кубического нитрида бора в расплавах боратов аммония. *Сверхтвердые материалы*. 2005. № 4. С. 17–22.

29. Смоляр А. С. Область образования алмазов из флюидов. *Сверхтвердые материалы*. 1993. № 3. С. 5–14.

30. Смоляр А. С., Малик В. Р. Термодинамические аспекты образования алмазов из флюида. *Сверхтвердые материалы*. 1996. № 2. С. 35–43.

31. Смоляр А. С. О фазах высокого давления. *Сверхтвердые материалы*. 1996. № 5. С. 13–18.

32. Смоляр А. С., Созин Ю. И., Бархоленко В. А., Малоштан С. Н., Куц В. А., Гурин В. Г., Архипов А. П., Герасимов А. Ю., Развадовский Н. А., Титенко А. Н. К вопросу о существовании кубического графита. *Сверхтвердые материалы*. 2002. № 2. С. 79–81.

33. Бондаренко М. Д., Гурин В. Г., Алистратов Л. И., Михайленко Г. П., Соколов К. И. Высокотемпературный газостат с внутренним охлаждением. *ФТВД*. 1981. № 5. С. 80–82.

34. Бондаренко М. Д., Бандур А. М. Мембранный компрессор. *ПТЭ*. 1977. № 4. С. 278–279.

35. Покропивний В. В., Смоляр А. С., Малоштан С. М., Куц В. О., Гурін В. Г., Архіпов О. П., Покропивний О. В., Бархоленко В. О. Флюїдний синтез нових поліморфних модифікацій вуглецю і нітриду бору. Монографія. Київ: Альфа-Реклама, 2010. 168 с.

36. Реддер Э. *Флюидные включения в минералах*. Т. 1. М.: Мир, 1987. 558 с.

37. Реддер Э. *Флюидные включения в минералах*. Т. 2. М.: Мир, 1987. 632 с.

38. Дигонский В. В., Дигонский С. В. *Закономерности образования алмаза*. С.-Петербург: Недра, 1992. 223 с.

39. Дерягин Б. В., Федосеев Д. В. *Рост алмаза и графита из газовой фазы*. Москва: Наука, 1977. 116 с.

40. Верещагин Л. Ф., Яковлев Е. Н., Бучнев Л. Н., Дымов Б. К. Условия термодинамического равновесия алмаза с различными углеродными материалами. *Теплофизика высоких температур*. 1977. Т. 15, № 2. С. 316–321.

41. Найдич Ю. В., Колесниченко Г. А., Сергеенкова В. Н., Мельникова В. А. Характерные особенности синтеза алмазных кристаллов и пленок методом CVD, контактное взаимодействие и их адгезия к различным материалам. *Адгезия расплавов и пайка материалов*. 1999. Вып. 34. С. 59–64.

42. Булах А. Г., Булах К. Г. *Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов*. Ленинград: Недра, 1978. 168 с.

43. Вильке К. Т. *Выращивание кристаллов.* Пер. с нем. Ленинград: Недра, 1977. 600 с.

44. Szymanski A., Abgarowicz E., Bakon A., Niedbalska A., Salacinski R., Sentek J. Diamond and Related Materials. 1995. No. 3. P. 234–235.

45. Федосеев Д. В., Новиков Н. В., Вишневский А. С., Теремецкая И. Г. *Алмазы: справочник*. Киев: Наукова думка, 1981. 78 с.

46. Менделеев Д. И. *Основы химии*. Т. 1. М.–Л.: Госхимиздат, 1947. 624 с.

47. Тонков Е. Ю. *Фазовые превращения соединений при высоком давлении*: справочник. Т.1. Москва: Металлургия, 1988. 464 с.

48. Федосеев Д. В., Дерягин Б. В., Варнин В. П. и др. О полиморфизме в системах углерода и нитрида бора. *Доклады АН СССР*. 1976. Т. 228, № 2. С. 371–375.

49. Вальтер А. А., Еременко Г. К., Квасница В. Н., Полканов Ю. А. *Ударные метаморфогенные минералы углерода*. Киев: Наукова думка, 1992. 172 с.

50. Смоляр А. С., Созин Ю. І., Бархоленко В. А., Малоштан С. Н., Куц В. А., Гурін В. Г., Архіпов А. П., Герасимов А. Ю., Развадовський Н. А., Титенко А. Н. Графит кубической сингонии. Стендовий доклад на Міжнар. конф. "Science for Materials in the Frontier of Centuries: Advantages and Challenges". Київ, Україна, 4–8 листоп. 2002.

51. Akashi T., Pak H.-R., Sawaoka A. B. Structural changes of wurtzite-type and zincblende-type boron nitrides by shock treatments. *Journal of Materials Science*. 1986. Vol. 21. P. 4060–4066.

52. Вдовыкин Г. П. Углеродистое вещество метеоритов. М.: Наука, 1967. 71 с.

53. Ямагучи С. Метод внутреннего взрыва для получения алмаза и нитрида бора. *Сверхтвердые материалы*: Тез. докл. Междунар. семинара. Киев: ИСМ АН УССР, 1981. Т. 1. С. 100–101.

54. Курдюмов А. В., Пилянкевич Ф. Н. *Фазовые превращения в углероде и нитриде бора*. Киев: Наукова думка, 1979. 188 с.

55. Покропивный В. В. Структуры нетрадиционных аллотропных модификаций углерода и полиморфных фаз нитрида бора. *Наноструктурное материаловедение*. 2005. № 1. С. 39–56.

56. Шумилова Т. Г. *Минералогия самородного углерода*: автореф. дис. … д-ра геол.-мин. наук. Санкт-Петербург, 2003. 37 с.

57. Недома И. *Расшифровка рентгенограмм порошков: Справочник.* Пер. с польск. Москва: Металлургия, 1975. 424 с.

58. Aust R. B., Drickamer H. G. Carbon: a new crystalline phase. *Science*. 1963. Vol. 140, No. 3568. P. 817–819.

59. Соколов В. И., Станкевич И. В. Фуллерены — новые аллотропные формы углерода: структура, электронное строение и химические свойства. *Успехи химии*. 1993. Т. 62, № 5. С. 455.

60. Liu A. J., Cohen M. L., Hass K. C., Tamor M. A. Structural properties of three-dimensional all sp2 phase of carbon. *Physical Review B*. 1991. Vol. 43, No. 8. P. 6742–6745.

61. Курдюмов А. В., Британ В. Ф., Боримчук Н. И., Ярош В. В., Куликовский В. Ю. Ударно-волновой синтез нанокристаллических сверхтвердых фаз. *Новейшие технологии в порошковой металлургии и керамике*: Тези доп. Київ, 8–12 верес. 2003. С. 265.

62. Курдюмов А. В., Британ В. Ф., Боримчук Н. И., Ярош В. В. *Мартенситные и диффузионные превращения в углероде и нитриде бора при ударном сжатии*. Киев: Куприянова О. О., 2005. 192 с.

63. Созин Ю. И., Кацай М. Я. Кинетика структурных и фазовых превращений фуллерита С60 при высоких давлениях и температурах с образованием аморфного алмаза. *Сверхтвердые материалы*. 2001. № 1. С. 77–80.

64. Бражкин В. В., Ляпин А. Г., Ляпин С. Г. та ін. Новые кристаллические и аморфные модификации углерода, полученные из фуллерита при высоком давлении. *Успехи физических наук*. 1997. Т. 167, № 9. С. 1019–1022.

65. Крестовников А. Н., Владимиров Л. П., Гуляницкий Б. С., Фишер А. Я. *Справочник по расчетам равновесий металлургических реакций*. М.:

Гос. науч.-техн. изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии, 1963. 418 с.

66. Андреев В. Д., Малик В. Р. Активационный барьер и линии превращения графит–алмаз. *Сверхтвердые материалы*. 1993. № 4. С. 3–6.

67. Руденко А. П., Кулакова И. И., Скворцова В. Л. О механизме зарождения и роста кристаллов алмаза в условиях химического синтеза. В кн.: *Сверхтвердые материалы: синтез, свойства, применение*. Киев: Наукова думка, 1983. С. 40–44.

68. Андреев В. Д., Семенович В. А., Начальная Т. А., Гончаров А. Ф. Спектры КРС алмазного конденсата, осаждаемого из газовой фазы на сбрикетированный алмазный порошок. *Сверхтвердые материалы*. 1992. № 4. С. 8–10.

69. Setako Nobuo. Diamond synthesis at low pressure. *Chunky Journal of Vacuum Society of Japan*. 1983. Vol. 26, No. 1. P. 7–14.

70. Frenklach M., Wang H. Detailed surface and gas-phase chemical kinetics of diamond deposition. *Physical Review B.* 1991. Vol. 26, No. 2. P. 1520–1545.

71. Banholzer W., Spiro C. L. Nontraditional applications of diamond made possible by CVD. *Diamond Films and Technology*. 1991. Vol. 1, No. 2. P. 115–126.

72. Berman R., Simon F. On the graphite–diamond equilibrium. *Zeitschrift für Elektrochemie*. 1955. Vol. 59, No. 2. P. 333–338.

73. Neuhans A., Meyer N. Die Synthese des Diamanten. Angewandte Chemie. 1957. No. 17. S. 551–557.

74. Karabacek H. Herstellung von künstlichen Diamanten: Пат. Германия No.589144. Опубл. 02.12.1933.

75. Collins A. T. The Hannay diamonds. *Industrial Diamond Review*. 1975. December. P. 434–437.

76. Hannay J. On artificial formation of diamond (preliminary information). Proceedings of the Royal Society of London. 1880. Vol. 30. P. 188–189.

77. Seal M. Comments on some early attempts to synthesize diamond. The experiments of Hannay and Moissan. Proceedings of the First International Congress on Diamond in Industry. Paris, 1962. P. 313–327.

78. Элуэлл Д. Искусственные драгоценные камни. М.: Мир, 1986. 160 с.

79. Lonsdale K. Some comments on attempts by H. Moissan, J. H. Hannay and Charles Parson to take diamonds in the Laboratory. In book: Physical Properties of Diamond. Ed. R. Berman. Oxford: Clarendon Press, 1965. P. 64–68.

80. Мишкевич Г. И. Его величество алмаз. Ленинград: Машиностроение, 1972. 152 с.

81. Brand book of steels and alloys. Ed. V. G. Sorokin. Moscow: Mashinostroenie, 1989. 640 p.

82. Olszyna A., Konwerska-Hrabowska J., Lisicki M. Molecular structure of E-BN. *Diamond and Related Materials*. 1997. No. 6. P. 617–620.

83. Григорьев О. Н., Ляшенко В. И., Рогозинская А. А., Дубовик Т. В., Котенко В. А., Панашенко В. М. Исследование процесса синтеза и спекания тройного соединения BNC. *Новейшие технологии в порошковой металлургии и керамике*: Тези доп. Київ, 8–12 верес. 2003. С. 236–237.

84. Косолапова Т. Я., Андреева Т. В., Бартницкая Т. Б., Гнесин Г. Г., Макаренко Г. Н., Осипова И. И., Прилуцкий Э. В. *Неметаллические тугоплавкие соединения*. М.: Металлургия, 1985. 224 с.

85. Бартницкая Т. С., Власова М. В., Ляшенко В. И., Серебрякова Т. И., Тимофеева И. И., Томила Т. В. Образование высокодисперсного нитрида бора при карботермическом восстановлении в присутствии соединений лития. *Порошковая металлургия*. 1993. № 1. С. 64–73.

86. Pokropivny V. V., Smoljar A. S., Pokropivny A. V., Bekenev V. L. Unconventional polymorphic modifications of carbon and boron nitride: existence, structure, electronic properties, and bulk moduli. *Abstracts of the 2nd International Workshop "Smart Materials and Structures"*. Kiel, 29–31 August 2007. P. 140.

87. Марочник сталей и сплавов. Ред. В. Г. Сорокин. М.: Машиностроение, 1989. 640 с.

88. Пономарев С. Д., Бидерман В. Л., Лихарев К. К. и др. Основы современных методов расчета на прочность в машиностроении. М.: Машгиз, 1950. 704 с.

89. Андреев В. Д. Многообразие и единые фундаментальные основы механизмов образования алмаза. В кн.: *Развитие синтеза сверхтвердых материалов в ИСМ АН УССР*. Киев: ИСМ АН УССР, 1989. С. 24–32.

90. Pat. 3030187 USA. Syntesis of diamond. W.S. Ewersole. Опубл. 17.04.1962.

91. Дунин-Барковский Р. Л., Дунин-Барковский А. Р., Дроздова О. В., Коляго С. С., Кожбахтеев Е. М., Лисицына Е. Е., Марьин А. А., Смирнов В. А. Рост кристаллов алмаза при атмосферном давлении. Труды Международной конференции "Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение". Александров: ВНИИСИМС, 1999. Т. 1. С. 370–378.

92. Шумилова Т. Г., Каблис Г. Н., Пушкарев Е. В. Типоморфные особенности графитовой минерализации возможных альтернативных высокобарических источников алмазов. *Докл. Рос. акад. наук.* 2002, № 1. С. 98—101.

93. Schellenbaum, R. Thesis, University of North Dakota; Deleted pattern, 1954, No. 5, 625 p.

94. Покропивный В. В., Покропивный А. В., Скороход В. В., Курдюмов А. В. Фуллерены и фуллериты из BN — фулборены и фулбориниты. *Доповіді АН України*. 1999. № 4. С. 112–117.

95. Покропивний В. В., Покропивний А. В. Структура "кубічного графіту" — простий кубічний фуллерит С24. *Физика твердого тела*. 2004. Т. 46, № 2. С. 380–382.

96. Pokropivny V. V., Bekenev V. L. Electronic Structure of Novel Carbon Allotrope, the Simple Cubic Fullerite SCF-C24 ("Cubic Graphite") as Prospective Low-Dielectric Molecular Semiconductor. *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*. 2005. Vol. 13. P. 415–426.

97. Pokropivny V., Smolyar A., Pokropivny A., Bekenev V. L., Kuts V., Partch R. Novel unconventional carbon allotropes and BN polymorphs synthesized by supercritical fluid method at T = 700–1000 °C, P = 100–200 MPa for development of unique superhard porous low-dielectric semiconductor materials. Abstracts of "Applied Diamond Conference Nanocarbn". May 15–19, 2005. P. 24.

98. Смоляр А. С., Золотаренко О. П., Покропивний О. В., Куц В. О., Гурін В. Г., Невдача В. В., Архіпов С. О., Бархоленко В. О., Малоштан С. М., Герасимов О. Ю., Щур Д. В., Бурхан А. О., Блощаневич О. М., Тітенко А. М., Хоменко Б. С. (2014), Флюїдний синтез фаз вуглецю. *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. Том 12, Вип. 4. Київ: РВВ ІМФ, С. 675-704.

99. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. М.: Высшая школа, 1982. 528 с.

100. Шумилова Т.Г. (2003), Минералогия самородного углерода. Екатеринбург: УрО РАН, 315 с. ISBN 5-7691-1347-2.

101. Малоштан С. М., Покропивний О. В., Смоляр А. С., Куц В. О., Бархоленко В. О., Тітенко А. М. Надкритичний флюїдний синтез і структура нової кубічної С96 фази як вуглецевого цеоліту KFI з sp3/sp2 гібридизацією. *Мінерал. журн.* 2024, 46, № 2, С. 46-53. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.46.02.046

102. Pokropivny A. V., Enyashin A. N., Smolyar A. S., Kuts V. A., Gurin V. G., Antipov S. A., Silenko P. M., Solonin Yu. M. Supercritical fluid

synthesis and possible properties of "cubic graphite" Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics, 2020, 11 (4), P. 1–9.

103. Капустин Ю. Л. Геохимические критерии. *Доклады АН СССР*. 1991. Т. 317, № 5. С. 1201–1206.

104. Соложенко В. Л. О фазовой диаграмме нитрида бора. *Доклады АН СССР*. 1988. Т. 301, № 1. С. 147–149.

105. Курдюмов А. В., Малоголовец В. Г., Новиков Н. В. и др. *Полиморфные модификации углерода и нитрида бора: справочник*. Москва: Металлургия, 1994. 318 с.

106. Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы элементов при высоком давлении. М.: Наука, 1979. 191 с.

107. Kennedy C. S., Kennedy G. C. The equilibrium boundary between graphite and diamond. *Journal of Geophysical Research*. 1976. Vol. 81, No. 4. P. 2467–2470.

108. Bandy F. P., Bovenkerk H. P., Strong H. M., Wentorf R. H. *Journal of Chemical Physics*. 1961. Vol. 35, No. 2. P. 383–391.

109. А.с. СССР №120509. Способ получения нитрида бора / Родионов Б.Д., Самсонов Г.В., Никитин Д.Н. Опубл.19.06.1959.

110. Соложенко В. Л., Муханов В. А., Новиков Н. В. О PT-области образования сфалеритоподобного нитрида бора. *Доклады АН СССР*. 1989. Т. 308, № 1. С. 131–133.

111. Соложенко В. Л., Муханов В. А., Новиков Н. В. Область образования сфалеритоподобного нитрида бора. *Доклады АН СССР*. 1990. Т. 312, № 3. С. 630–633.

112. Wickery R. *Nature,* 1959, Vol. 184, P. 268.

113. Гоникберг М.Г. Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях М.: Химия, 1989, 428 с.

114. Реми Г. Курс неорганической химии. М.: Мир, 1972. Т. 1. 824 с.

115. Годовиков А.А. Минералогия. М.: Недра, 1975. 520 с.

116. Бетехтин А.Г. Минералогия. М.: Госгеолиздат, 1950. 956 с.

117. Мицюк Б.М., Горогоцкая Л.И. Физико-химические превращения кремнезема в условиях метаморфизма. Киев: Наукова думка, 1980. 234 с.

118. Green H.W. *J. Geophys. Res.* 1972, Vol. 77, No. 4, P. 2478-2482.

119. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. Л.: Химия, 1991. 432 с.

120. Бучнев Л.М., Дмитриев И.А., Кутейников А.Ф., Смыслов А.И. Конструкционные материалы на основе углерода. *Сб. трудов*, № 15. М.: Металлургия, 1980. С. 46-55.

121. Бабушкин В. И., Матвеев Г. М., Мчедлов-Петросян О. П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1986. 408 с.

122. Лейпунский О. И. Об искусственных алмазах. *Успехи химии*. 1939. Т. 8, № 10. С. 1519–1543.

123. Жуков А. А. От теории к эксперименту. *Сверхтвердые материалы.* 1993. № 6. С. 63–64.

124. Тонков Е. Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении. Справочник. Т. 2. М.: Металлургия, 1988. 360 с.

125. Тонков Е. Ю. Фазовые диаграммы соединений при высоком давлении (соединения Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba). М.: Наука, 1983. 280 с.

126. Boyd F. R., England *J. L. Journal of Geophysical Research.* 1960. Vol. 65, No. 2. P. 749–756.

127. Соболев В. С. *Избранные труды. Петрология верхней мантии и происхождение алмазов*. Новосибирск: Наука, 1989. 252 с.

128. Перчук Л. Л., Лаврентьева И. В., Аранович И. Я., Подлесский И. К. Биотит-гранат-кордиеритовые равновесия и эволюция метаморфизма. М.: Наука, 1983. 200 с.

129. Минералы: справочник. Диаграммы фазовых равновесий. Вып. 1. Фазовые равновесия, важные для природного минералообразования. Отв. ред. Ф. В. Чухров, И. А. Островский, В. В. Лапин. М.: Наука, 1974. 516 с.

130. Balaban A. T., Rentia C. C., Ciupitu E. *Revue Roumaine de Chimie*. 1968. Vol. 13, No. 2. P. 231.

131. Малоштан С.М., Павлишин В.І. вплив тиску, температури та часу на утворення кубічного графіту в процесі флюїдного синтезу з надкритичними параметрами CO_2. *Мінерал. журн.* 2026, т. 48, № 2, С. 57—63. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.48.02.057

132. Верещагин Л. Ф., Бенделиани Н. А. Синтез плотных модификаций кремнезема в присутствии воды. *Доклады АН СССР*. 1964. Т. 158, № 3. С. 819–820.

133. Смоляр А. С., Покропивный В. В., Депмейер В., Покропивный А. В., Куц В. А., Гурин В. Г., Архипов А. П., Бархоленко В. А., Малоштан С. Н., Архипов С. А. Флюидный синтез нетрадиционных аллотропных модификаций углерода. *Материалы и покрытия в экстремальных условиях*: Материалы V Междунар. конф. Большая Ялта, Крым, Украина, 22–26 сент. 2008. С. 129.

134. Фекличев В. Г. *Диагностические спектры минералов*. М.: Недра, 1977. 288 с.

135. Новиков Н. В., Соложенко В. Л., Туркевич В. З. Концепция кристаллизации кубического нитрида бора во флюидных системах. *Доповіді НАН України*. 2003. № 12. С. 90–95.

136. Станкевич И. В., Никеров М. В., Бочвар Д. А. Структурная химия кристаллического углерода: геометрия, стабильность, электронный спектр. *Успехи химии*. 1984. Т. 53, № 7. С. 1101–1124.

137. Туркевич В. З., Боримский А. И., Новиков Н. В. и др. Сверхтвердые материалы. Получение и применение (в 6 томах). Т. 1. Синтез алмаза и подобных материалов. Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля; ИПЦ "Алкон" НАН Украины, 2003. 320 с.

138. Покропивний В. В., Скороход В. В., Бекенев В. Л., Покропивний О. В., Смоляр А. С. Фулкарбоніти, фулбореніти і фулсіценіти — новий клас напівпровідникових цеолітів із кластерів Cn, BnNn і SinCn.

Матеріали і покриття в екстремальних умовах: матеріали V Міжнар. конф. Велика Ялта, Крим, Україна, 22–26 верес. 2008. С. 57.

139. Курдюмов О. В., Британ В. Ф. Вуглецеві структури — реальні і гіпотетичні. Київ: Наукова думка, 2023. 297 с.

140. Смоляр А. С., Покропивний О. В., Малоштан С. М., Павлишин В. І., Куц В. О., Бархоленко В. О., Тітенко А. М. Бродніковский М. П., Шелудько В. Є., Блощаневич О. М., Стегній А. І., Хоменко В. Г. Флюїдний синтез кубічного графіту. *Мінерал. журн.,* 2026, т. 48, № 1. С. 43-57. https://doi.org/10.15407/mineraljournal.48.01.045

141. Baerlocher Ch., McCusker L. B. and Olson D. H. Atlas of zeolite framework types, Elsevier, Amsterdam, 2007. 404 p.

142. Кацай М. Я., Созин Ю. И. Фуллериты и влияние на них высоких температур и давлений. Сообщение 2. Аморфный алмаз из фуллерита C_{60} и его идентификация методом дифрактометрии координационных сфер. *Сверхтвердые материалы*. 1997. № 4. С. 66–72.

143. Сухарев Е. А., Филоненко В. П., Давыдов В. А., Петровский В. А. Механизмы формирования микро- и наноструктурированного алмаза. Материалы конференции "Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента", Сыктывкар, 2007. С. 198-201.

144. Островский В. С., Виргильев Ю. С., Костиков В. И., Шипков Н. Н. Искусственный графит. М.: Металлургия, 1986. 272 с.

145. Никитина Е. А. Рентгенографическое исследование и компьютерное моделирование углеродных материалов. Петрозаводск, 2003. Электронный ресурс. Режим доступа: http://plasma.karelia.ru/