

АЛМАЗ – РУКАМИ ЧЕЛОВЕКА

(Продолжение. Начало в № 1(8) за 2005 г.)

В. В. Бескрованов

Бриджмен – пионер сверхвысоких давлений

Границы термодинамической стабильности алмаза и условия перехода графита в алмаз определил О.И. Лейпунский [1]. Главная трудность практического осуществления такого процесса – сверхвысокое давление 60 кбар (6ГПа). Он же назвал имя человека, способного решить проблему достижения рекордного для того времени значения этого параметра и осуществить, наконец, синтез алмаза. Профессор Гарвардского университета Перси Уильямс Бриджмен (1882–1961) был в то время самым известным специалистом в области физики и техники высоких давлений. Этой теме он посвятил свои способности изобретателя и мастерство.

Успех сопутствовал ученому. В 1946 г. он был удостоен Нобелевской премии «...за изобретение аппарата для производства сверхвысоких давлений и за открытия, сделанные с его помощью в области физики высоких давлений» [2, стр. 159].

Бриджмен не был лишен и писательских способностей, о чем свидетельствует его фраза из статьи по синтезу алмаза, опубликованной в 1955 г.: «Попытки добиться успеха в решении этой захватывающей проблемы обнажили весь спектр человечества: люди от блестящих ученых до откровенных шарлатанов и жуликов, дарили ей свой ум и страсти» [3, стр. 42]. Бриджмен не без иронии отмечал, что на протяжении последних 25 лет в среднем два – три человека в год публично заявляли о раскрытии секрета получения искусственного алмаза и предлагали войти в долю в обмен на финансирование создания аппарата для практической реализации идеи.

Научный мир был готов принять сообщение о прорыве в области синтеза алмаза. Такая возможность обсуждалась и в деловых кругах. После публикации статьи О.И. Лейпунского между фирмами «Дженерал

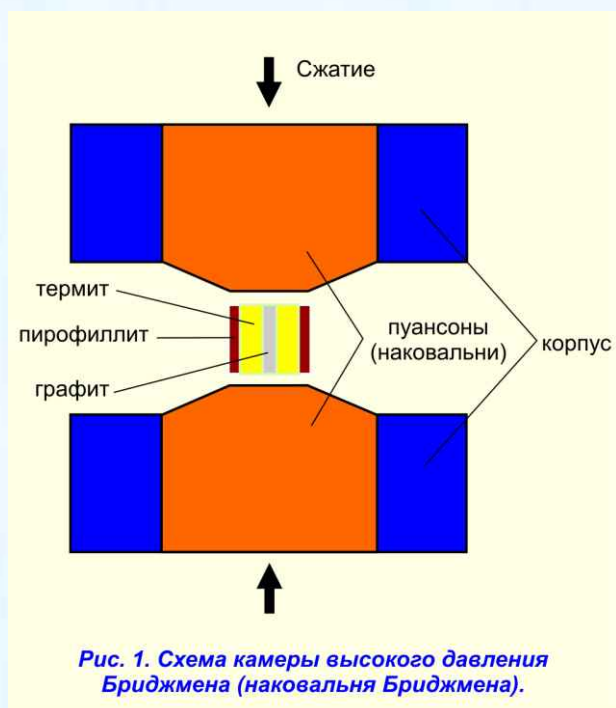
электрик», «Нортон» и «Карборундум» было достигнуто соглашение (1941 г.) о начале совместных работ по получению искусственного алмаза. Для реализации замысла пригласили П.У. Бриджмена, заключив с ним пятилетний контракт на разработку необходимой аппаратуры.

Приступив к опытам, Бриджмен вскоре убедился, что только высокого давления недостаточно для осуществления перехода графита в алмаз. Даже при очень высоких давлениях, но без нагревания, в графите не происходило изменений. Уяснив важность этого параметра, Бриджмен продолжил эксперименты при более высокой температуре. Для этого ему пришлось усовершенствовать используемый аппарат высокого давления, основой конструкции которого являлся гидравлический цилиндр. Бриджмен дополнил его вторым поршнем. Перемещающиеся навстречу друг другу поршни служили пуансонами. Разработанная им камера получила название наковальни Бриджмена (рис. 1). Пуансоны-наковальни сдвигались мощным гидравлическим прессом. Между плоскими рабочими участками наковален размещался экспериментальный образец, заключенный в пластичный материал, в качестве которого использовался пирофиллит ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$). Достоинства пирофиллита при высоких нагрузках – его малая сжимаемость, позволявшая хорошо передавать усилие на образец. Под давлением пирофиллит растекался между пуансонами и создавал запирающее кольцо, в результате чего обеспечивалась герметизация рабочей камеры. Пуансоны были изготовлены из твердого сплава карболоя (карбид кремния и цементированный кобальт).

Внутри рабочей камеры помещались также термит, необходимый для получения температуры до 3000°C, и сосуд с прокаленным графитом. В течение нескольких секунд тысячетонный пресс создавал огромное дав-



Виктор Васильевич Бескрованов,
доктор геолого-минералогических наук,
профессор, заместитель
главного редактора журнала.



ление, а термит – высокую температуру. Эта установка с плоскими наковальнями позволила достигать давления 425 кбар (42,5 ГПа) при комнатной температуре и 70 кбар (7 ГПа) при температуре красного каления.

Наряду с достоинствами наковальня Бриджмена обладала и существенными недостатками. Ее рабочая камера имела весьма ограниченный реакционный объем. Поддержание в ней высокой температуры затруднялось большой утечкой тепла.

Опыты продолжались четыре года. На своей установке Бриджмен сумел синтезировать многие высокобарические минералы, в том числе и спутник алмаза пироп, но алмаз не получался. Поставленная в контракте цель не была достигнута Бриджменом, и работы вследствие их бесперспективности были прекращены.

Триумф и поражение Эрика Лундблада

Первые искусственные алмазы были получены в Швеции. Шведский след в истории алмазотворения прослеживается с 30-х годов прошлого столетия. Начал исследования в этом направлении Балтазар фон Платен. В научно-технических кругах он известен как изобретатель аммиачного холодильника [4]. Благодаря этой разработке, Платен стал обеспеченным человеком, а главное, получил возможность заниматься любимым делом – разрабатывать технологию достижения высоких давлений. В течение нескольких лет он в одиночку занимался конструированием мощных прессов, но, в конце концов, вынужден был признать, что это не под силу одному человеку. Проведение таких сложных и дорогостоящих экспериментов может осуществляться только при финансовой поддержке крупных промышленных фирм. Переговоры с несколькими фирмами были безрезультатными. Тогда Платен обратился в отдел исследований компании ASEA (Allmänna Svenska Elektriska Aktiebolags

get – Всеобщая шведская электрическая акционерная компания). Здесь не только разрабатывали электрические аппараты, но интересовались также перспективными идеями в других областях науки и техники. Фон Платен представил свою долго вынашиваемую идею о получении искусственных алмазов руководителю отдела доктору Харларду Лиандеру, изложив принцип действия изобретенного им устройства, с помощью которого он надеялся достигнуть необходимых для синтеза алмазов термодинамических параметров. Идея Лиандеру понравилась. Поддержал ее и главный инженер Лилльеблад. Совместными усилиями они сумели убедить правление компании в возможности получения искусственных алмазов. На реализацию проекта были выделены необходимые финансовые средства.

Начало работ показало, что аппарат Платена не может создать давление более 7 000 атм (0,7 ГПа). Его конструкцию необходимо было усовершенствовать. Работа велась около пяти лет (1914–1918 гг.). Главная трудность, с которой столкнулись конструкторы, – удержание высокого давления в рабочей камере. Развивающееся колоссальное давление стремилось разорвать ее изнутри, поэтому приходилось дополнительно упрочнять камеру, стягивая ее корпус по внешнему периметру обручами. Однако обручи даже из самой прочной стали не выдерживали высокого давления и разрывались. Изобретательская смекалка позволила Платену с честью выйти из, казалось бы, безвыходной ситуации. После трудных поисков ему пришла в голову замечательная идея – заменить обручи обычными рояльными струнами. Эмпирически было установлено, что их прочность на разрыв выше, чем стальных обручей. В первых аппаратах Платена на корпус блока высокого давления наматывалось до 300 км стальных струн. После очередного опыта все сматывалось. Однако изматывающие эксперименты к успеху не привели. Платен так и не смог синтезировать алмаз.

В 1949 г. на шведской сцене появляется новое действующее лицо. В исследовательский отдел фирмы ASEA после окончания университета был принят на работу Эрик Гуннар Лундблад. Ему и доверили продолжить эксперименты, начатые фон Платеном. В своей обстоятельной книге о синтетических алмазах В.И. Рич и М.Б. Черненко [4] указывают, что к приходу Лундблада от стальных струн уже отказались. Ему пришлось изобрести новый способ удержания высокого давления в рабочей камере. Сам Лундблад на вопросы о своем достижении высказался скромно: «Ни озарения, ни открытия, ни решающего драматического момента – ничего этого не было; мне, во всяком случае, так кажется. Наверное, дело решила сама обстоятельность, такая, знаете ли, дотошность. Сколько лет возились с этими прессами, должно же было в конце концов что-то получиться!» [4, стр. 88].

Э. Лундбладу удалось сконцентрировать в кристаллизационной камере небольшого объема огромное давление – от 80 000 (8 ГПа) до 90 000 атм (9 ГПа) – при температуре около 2760°С [5]. Это стало возможным благодаря новой конструкции аппарата высокого давления, в котором шесть пуансонов в виде четырехгранных пирамид монтировались таким образом, что их усеченные вершины сходились на поверхности сферической рабочей камеры, а квадратные основания пирамид ограничивали почти куб. Каждый пуансон передавал усилие трех

пар мощных гидравлических поршней, весь комплект которых размещался в трубе диаметром 52 см и высотой 78 см, укрепленной стальными бандажами.

В рабочую камеру ставился контейнер из тугоплавкого металлического тантала (рис. 2). Внутри него находилась смесь из графита и карбида железа, окруженная порошком из металлического магния и перекиси бария. Последние образовывали термитную смесь, которая в результате развивающейся химической реакции обеспечивала необходимую для синтеза алмаза высокую температуру. Для предотвращения утечки тепла вокруг термита создавался термоизоляционный пояс из пятимиллиметрового слоя талькового камня в медной оправке. Горение термита продолжалось всего несколько минут, затем происходило понижение температуры вследствие отвода и рассеяния тепла через массивные пуансоны.

Историческое событие – синтез алмаза – произошло 15 января 1953 г. В этот памятный день, как и много раз

и предположений, почему шведы не обнародовали свое достижение. Вот что говорил сам Лундблад: «Мы сомневались: а много ли мы знаем, что там происходит в графитовом растворе? Надо продолжать опыты, объяснить механизм. Что мы можем положить на стол, чтобы фирма брала патент и платила за него немалые деньги? Что поделать: мы, кажется, не были опытными дельцами» [4, стр. 90].

Предполагалось, что у шведов не была готова заводская технология синтеза алмазов, и они откладывали официальное сообщение до ее разработки. Еще одно соображение несколько иного толка: группа ASEA не сообщила об успешном синтезе алмаза в 1953 г., поскольку считала целью своих работ получение кристаллов ювелирного качества и не придавала значения мелким техническим алмазам [4].

Лундблад с сотрудниками многократно повторяли и видоизменяли опыты, получая за один эксперимент от 20 до 50 кристалликов размером 0,1–0,5 мм. Позднее выход алмазов был увеличен путем повышения температуры, для чего вместо термита стали применять электрический ток силой до 1500 А.

Завершение гонки за приоритет в получении искусственного алмаза

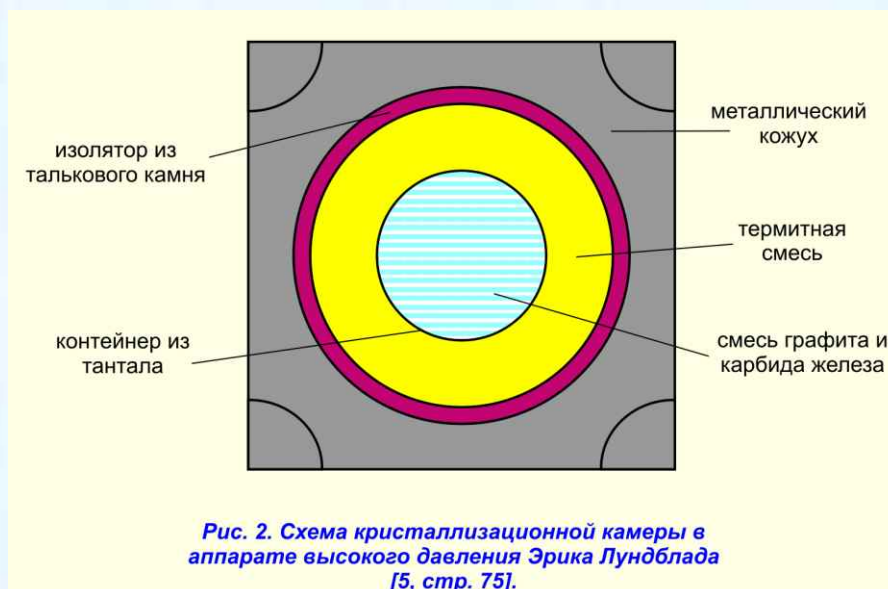
Таким образом, впервые искусственный алмаз получили шведы, но первыми заявили об успешном его синтезе американцы. События развивались следующим образом. После неудачи Бриджмена руководители «Дженерал электрик» решили продолжить работы по синтезу алмаза самостоятельно и создали в 1951 г. «Проект сверхдавления», закодировав в названии содержание работы. Начали работу по реализации

проекта Френсис Банди и Герберт Стронг, позднее к ним присоединились физикохимики Трейси Холл и Роберт Уинторф. Каждому из четырех исследователей фирма предоставила свободу действий, неограниченные финансовые возможности и группу исполнителей.

Обязанности распределялись следующим образом. Предполагалось, что конструкторы Банди и Стронг займутся разработкой аппаратов высокого давления, а Холл и Уинторф сосредоточат усилия на подборе исходных веществ и катализаторов, способных снизить термодинамические параметры процесса кристаллизации алмаза. Жизнь, однако, внесла свои коррективы.

Трейси Холл пришел в лабораторию «Дженерал Электрик» в 1948 г. Приступив к работе по проекту, он быстро уяснил, что успешно решить проблему синтеза алмаза можно только с помощью надежных аппаратов высокого давления и сам занялся их конструированием.

После долгих поисков Холл разработал проект установки, в которой вместо двух наковален, как это было в аппарате Бриджмена, использовались четыре, симмет-



до этого, Эрик Лундблад, его ассистент Эриксон и механик Валлин вскрыли содержимое рабочей камеры после окончания очередного эксперимента с высоким давлением. И тогда их взору предстали мелкие, блестящие, желтого цвета кристаллики, вкрапленные в твердую серую массу. Рентгеноструктурный анализ показал, что они имеют кристаллическую решетку алмаза. Это был подлинный триумф человека, сумевшего разгадать одну из загадок природы – таинство рождения прекрасного камня.

Полученные кристаллы подвергли всевозможным анализам, и только после многократного подтверждения их алмазной природы сообщили об успехе доктору Лиандеру и главному инженеру Лилльебладу, а затем и руководству компании ASEA.

Как и полагается в таких торжественных случаях, успех отпраздновали шампанским, но оповещать весь мир о своем достижении не стали. Это была роковая ошибка шведских ученых и конструкторов, стоившая им, в конечном счете, утраты приоритета. Есть много догадок

рично расположенные в пространстве [2, 7]. Двигаясь навстречу друг другу, пуансоны сжимали тетраэдр из пиррофиллита с опытным образцом внутри. Нагревательным элементом служила графитовая трубка, помещенная между двумя противоположными ребрами тетраэдра. В дальнейшем Холл усовершенствовал эту конструкцию и создал аппарат «Белт», ставший известным во всем мире (рис. 3) [2, 7, 8]. Термин «белт» (англ. – пояс) отражает присутствие в аппарате детали, упрочняющей его конструкцию. Некоторые изменения в проект внес Ф. Банди. Поскольку в аппарате предполагалось создание сверхвысоких давлений, основные его детали были изготовлены из твердого сплава – карбида вольфрама. Это позволило проводить эксперименты при давлении до 120 000 атм (12 ГПа) и температуре 1800°С, выдерживая экстремальные условия в течение нескольких минут. В рабочую камеру аппарата помещалась графитовая трубка, заполненная смесью графита и троилита (сульфид железа FeS) [7]. Трубка, подводящая электрический ток для нагрева образца, с обоих торцов была закрыта токопроводящими танталовыми дисками. Тантал использовался для восстановления металлического железа из FeS.

Однако в течение почти года Холла преследовали неудачи. Первый успех пришел 16 декабря 1954 г. Холл позднее писал: «Руки мои тряслись, учащенно билось сердце, я ощутил слабость в коленях и вынужден был сесть. Мои глаза поймали блеск дюжин мелких треугольных граней октаэдрических кристаллов... и я понял, что

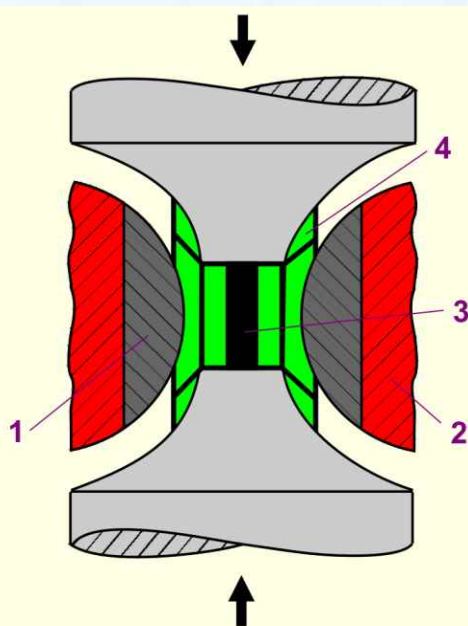


Рис. 3. Схема (разрез) камеры высокого давления «белт» для синтеза алмазов:

1 – камера, изготовленная из твердого сплава; 2 – стальные кольца, укрепляющие детали камеры; 3 – реакция смесь; 4 – твердые, но пластичные вещества, передающие давление на реакцию смесь. Стрелками показано направление сжатия в гидравлическом прессе [9, стр. 7].

наконец-то алмазы сделаны человеком» [5, стр. 73]. Условия этого эксперимента были такими: давление – 70 000 атм (7 ГПа), температура – 1600°С. После вскрытия камеры высокого давления на танталовых дисках были обнаружены мелкие черные кристаллики алмаза.

В 1972 году американское химическое общество наградило Т. Холла золотой медалью за его работу с формулировкой: «... за открытие воспроизводимой реакционной системы для получения синтетических алмазов из графита и за разработку и создание аппаратов сверхвысокого давления, которые не только сделали возможным синтез, но и открыли новую эпоху в изучении высокого давления» [2, стр. 162].

Алмаз был сотворен, но осталось множество вопросов, касающихся процессов в кристаллизационной камере, приводящих к его образованию. По воспоминаниям Ф. Банди, эксперименты проводились и днем, и ночью. Необходимо было определить, какие реакции приносят успех. В результате было установлено, что Ni, Fe, Co и их сплавы с некоторыми другими металлами способствуют превращению графита в алмаз. Реакция происходила на границе «графит – металл».

Следующей проблемой было повышение производительности установки для синтеза алмазов. За один цикл получалось несколько десятков кристалликов, а их размеры (как и у шведов) не превышали 0,5 мм.

Экспериментальные работы с целью увеличения выхода алмазов непрерывно велись в течение нескольких недель. Ставилась задача синтезировать количество алмазов, достаточное для изготовления хотя бы небольшого шлифовального круга – первого на основе искусственных алмазов! Цель была достигнута – получено необходимое количество кристаллов темного цвета. Испытания алмазного круга на органической связке показали, что по эксплуатационным возможностям он превосходит аналогичный круг, содержащий дробленые природные кристаллы.

На повестку дня был поставлен вопрос о промышленном производстве синтетических алмазов по конкурентоспособным ценам. Для реализации этой цели руководство фирмы пригласило в качестве консультанта профессора П.У. Бриджмена. Началось с того, что он согласился с предложением самому провести цикл синтеза алмаза. Собственноручно проделав всю необходимую подготовительную работу по представленной инструкции, Бриджмен привел пресс в действие. Опыт оказался удачным, и ему вручили полученные блестящие кристаллики алмаза.

Только после этого, в ноябре 1957 г., фирма «Дженерал электрик» объявила о начале промышленного синтеза алмазов и получении нескольких тысяч каратов кристаллов технического качества. Была установлена и цена изготовленного из них алмазного порошка – 3 доллара 48 центов за карат. В то время это было на 24% выше стоимости порошка из природных алмазов.

Технология синтеза оставалась, разумеется, тайной. Два годами позже Т. Холл в своем научном докладе высказался так: «Точное давление и температуру, а также вещества, необходимые для синтеза, я не привожу. Во-первых, эта информация – собственность "Дженерал электрик". Во-вторых, существует приказ о секретности патентов "Дженерал электрик". В-третьих, засекречен и патент на установку "Белт"» [4, стр. 95].

Справедливости ради надо сказать, что первый результат при попытке синтеза алмаза был получен Г. Стронгом за несколько дней до триумфа Т. Холла. Но он не смог добиться его воспроизводимости. Ф. Банди во время вручения ему медали им. П. Бриджмена отметил, что в своем эксперименте Стронг использовал в качестве затравки мелкие кристаллики алмаза, окруженные углеродсодержащим составом и завернутые в железную фольгу.

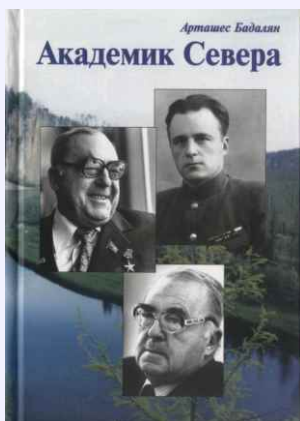
(Продолжение следует)

Литература

1. Лейпунский О.И. Об искусственных алмазах // Успехи химии. – 1939. – Т. VIII. – Вып. 10. – С. 1519–1534.
2. Nassau K. The history and present status of synthetic diamond // Journal of Crystal Growth. – 1979. – No 37. – P. 157–172.

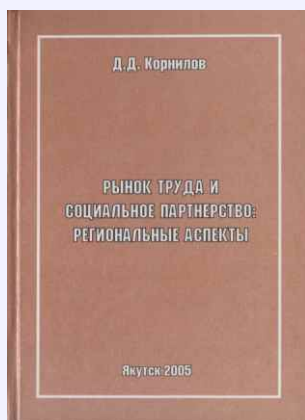
3. Bridgman P.W. Scientific American. Synthetic diamonds. – 1955. – V. 193. – No 5. – P. 42–46.
4. Рич В.И., Черненко М.Б. Неоконченная история искусственных алмазов. – М.: Наука, 1976. – 137 с.
5. Элзуэлл Д. Искусственные и драгоценные камни. 2-е изд. – М.: Мир. – 1986. – 160 с.
6. Лундبلاد Е.Г. Синтез алмаза // Синтетические алмазы в промышленности. – Киев: Наукова думка, 1974. – С. 11–15.
7. Безруков Г.Н., Бутузов В.П., Самойлович М.И. Синтетический алмаз. – М.: Недра, 1976. – 119 с.
8. Ф.П. Банди. Синтез алмаза и исследования в области высоких давлений // Сверхтвердые материалы. – 1983. – № 3. – С. 3–9.
9. Калашников Я.А. Проблема синтеза алмазов // Природа. – 1980. – № 5. – С. 34–43.

НОВЫЕ КНИГИ



Бадалян А. В. Академик Севера. Документально-биографическая повесть о Николае Васильевиче Черском. – М., «Полярный круг», 2005. – 480 с.

Жизнь выдающегося ученого академика Николая Васильевича Черского, о которой повествует книга, охватывает собой почти весь XX век. Своим богатством и многообразием судьба этой удивительной личности была подстать столетию, наполненному открытиями и разочарованиями, свершениями человеческого ума и международными боями, драмами и надеждами. Многогранность природных дарований, пылкий ум, энциклопедические знания, блестящая интуиция – всё это о Н.В. Черском. Углублённое и непрерывное самообразование как образ жизни, жажда познания, любовь к истине и неудержимое стремление проникнуть в тайны природы, расширить границы разума – все эти качества, глубоко укоренённые в личности героя книги, подлинного труженика и жизнелюба, достойны восхищения.



Корнилов Д.Д. Рынок труда и социальное партнерство: региональные аспекты / Отв. ред. А.К. Акимов; Ин-т соц. проблем труда АН РС(Я), Финан.-экон. ин-т ЯГУ им. М.К. Аммосова. – Якутск: Изд-во ЯНЦ СО РАН, 2005. – 284 с.

Монография посвящена исследованию формирующегося в России института социального партнерства, представляющего собой сложную систему взаимодействия субъектов социально-трудовых отношений, институтов их функционирования, правового поля, а также механизмов переговорного процесса.

Предназначена для специалистов, интересующихся проблемами социально-трудовых отношений, аспирантов, студентов, обучающихся по специальности «Экономика труда».