

PACS numbers: 61.48.-c, 61.50.Ks, 64.60.fh, 68.35.Rh, 68.70.+w, 81.05.U-, 81.16.-c

Флюїдний синтез фаз вуглецю

А. С. Смоляр, О. П. Золотаренко, О. В. Покропивний, В. О. Куц*,
В. Г. Гурін*, В. В. Невдача*, С. О. Архіпов*, В. О. Бархоленко**,
С. М. Малоштан**, О. Ю. Герасимов***, Д. В. Щур, А. О. Бурхан,
О. М. Блощаневич, А. М. Тітенко*, Б. С. Хоменко****

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
вул. Кржижановського, 3,
03680, МСП, Київ, Україна*

**Інститут магнетизму НАН та МОН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36^б,
03142 Київ, Україна*

***ООО «Карб Екс»,
вул. Червонозаводська, 7/8,
03062 Київ, Україна,*

****Інститут металофізики ім. Г. В. Курдюмова НАН України,
бульв. Акад. Вернадського, 36,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

*****Інститут загальної та неорганічної хімії ім. В. І. Вернадського НАН України,
просп. Акад. Палладіна, 32/34,
03680, МСП, Київ-142, Україна*

Описано спосіб флюїдного синтезу (FS) для одержання різноманітних кристалічних речовин, котрий є окремим напрямом надкритичного флюїдного синтезу (SCFS). Розроблено лабораторні установки для флюїдного синтезу кристалічних речовин. Способом FS синтезовано алмаз (що відповідає нашим термодинамічним розрахункам) та маловивчені поліморфні модифікації вуглецю, а саме, графіт кубічної сингонії (КГ) і кліфтоніт (Кл). Наявність рентгенівських ліній в області малих кутів 4–8° свідчить про можливість присутності у зразках вищих фуллеренів і нанотрубок.

Method of fluid synthesis (FS) for fabrication of various crystalline substances is described. It forms a separate direction of the supercritical fluid synthesis (SCFS). Laboratory installations are also developed for fluid synthesis of crystalline substances. By means of this method, the diamond (according to our thermodynamical calculations) is synthesized together with fullerite and new polymorphic modifications of carbon, namely, graphite of cubic syngony (CG) and cliftonite (Cl).

Описан способ флюїдного синтеза (FS) для получения разнообразных кристаллических веществ, который является отдельным направлением сверхкритического флюїдного синтеза (SCFS). Разработаны лабораторные установки для флюїдного синтеза кристаллических веществ. Способом FS синтезированы алмаз (который согласуется с нашими термодинамическими расчётами), а также фуллериты и малоизученные полиморфные модификации углерода, а именно, графит кубической сингонии (КГ) и клифтонит (Кл). Наличие рентгеновских линий в области малых углов $4-8^\circ$ свидетельствует о возможности присутствия в образцах высших фуллеренов и нанотрубок.

Ключові слова: флюїдний синтез, алмаз, кубічний графіт, кліфтоніт, фуллерит, високі тиски.

(Отримано 13 грудня 2014 р.)

1. ВСТУП

В даній статті описано спосіб флюїдного синтезу (FS) кристалічних речовин у середовищі газу, що знаходиться у надкритичному стані за високих значень температури (T) й тиску (P). На цей спосіб авторським колективом отримано патент України № 31415 за 2000 р.

В багатьох роботах, наприклад [1, 2, 18, 43, 44, 55, 65, 71, 73], розглянуті основні положення, які пов'язані з газовим та флюїдним станом, який є четвертим (IV) агрегатним станом речовини (наряду з газом, рідиною і твердою речовиною).

В ряду переходів $Tв. \rightarrow P. \rightarrow Г. \rightarrow Ф.$ перші два фазових перетворення можуть відбуватися як за звичайних умов (P_0, T_0), так і при високому тиску (ВТ), а утворення флюїду (Ф.) відбувається тільки при надкритичних значеннях P і T . Области існування і межі поділу між твердою (Тв.), газовою (Г.), рідиною (Р.) фазами одного складу, а також область флюїду (Ф.) показано на рис. 1.

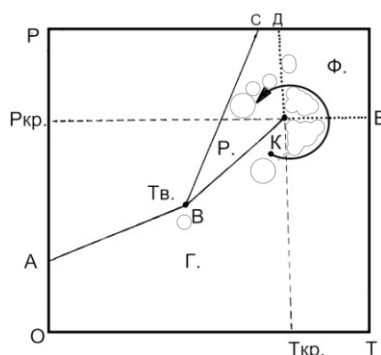


Рис. 1. Діаграма речовини з критичною точкою К.

В [19] зазначено, що будь-яка речовина при температурі вище критичної (такий стан часто називають флюїдним станом, оскільки густина даної речовини під ВТ може бути дуже великою в порівнянні з густиною звичайних газів), може бути сконденсований безпосередньо в кристалічну фазу при будь-якій температурі, якщо прикладений достатньо високий тиск. Це видно з аналізу P – T -діаграм газів, наприклад, з рис. 2, де представлено P – T -діаграму CO_2 [28].

З українських праць по флюїдах слід виділити два довідники [28, 31] і нову монографію [8].

Далі в роботі [28] точно визначені параметри так званої критичної точки, в якій відмінність між газом (парою) і рідиною зникає, а крива $T_{\text{кип}} = f(P)$ обривається. При всіх $T > T_{\text{кр.}}$ рідка фаза нестійка.

Для азоту під час переходу $\text{Тв.} \rightarrow \text{Р.}$ під тиском 1 бар $\Delta V \cong 9,5\%$. Тоді як під час переходу $\text{Тв.} \rightarrow \text{Ф.}$ при $P = 20\text{--}22$ кбар і $T = T_{\text{кімн}}$ (до 298 К) $\Delta V \cong 1,8\%$, причому флюїдна фаза при цьому тиску має значно більшу густину ($\rho_{\text{фл}} = 1,30\text{--}1,32$ г/см³), ніж рідина в потрібній точці ($\rho_{\text{р}} = 0,87$ г/см³). Густина твердого азоту $\rho_{\text{тв}} = 1,33\text{--}1,34$ г/см³ (при $T_{\text{кімн}}$ і $P = 20\text{--}22$ кбар)».

У роботі [31] приведені термодинамічні властивості аргону, гелію, водню, дейтерію, азоту, кисню, оксиду вуглецю, діоксиду вуглецю, води і метану в широкому діапазоні температур (1000–10000 К) і тиску (0,1–40 ГПа).

В 2000 році було опубліковано огляд по надкритичних явищах [25].

В основу способу флюїдного синтезу (FS) [40, 42, 46–54, 78, 79] нами покладені наступні положення:

а) при надкритичних P – T -параметрах гази мають підвищені густину (0,3–0,6 г/см³ і більше), рухливість і реакційну здатність [3, 11, 12, 31, 61];

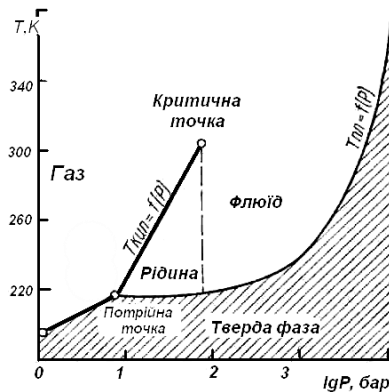


Рис. 2. P – T -діаграма діоксиду вуглецю CO_2 [28].

б) гази під високим тиском можуть бути розчинниками [17];

в) «подібне розчиняється в подібному», тобто, наприклад, для розчинення BN і подальшої перекристалізації цієї речовини можливо використовувати гази, молекули яких є неполярними або мало полярними у флюїдному стані, а саме, N_2 , NH_3 , NO та ін.

Згідно з [61] кристали різних сполук можна одержувати з парової (газової), рідкої або твердої фази. Більшу ступінь досконалости мають кристали, що вирощені з парової фази.

На відміну від методів кристалізації з рідкої фази, що набули найбільшого практичного поширення, вирощування кристалів з газової фази і рідких розчинів можна проводити при температурах значно нижчих, ніж температури топлення монокристалів [7, 12].

Згідно роботи [61] методами вирощування з газової фази можна одержувати кристали практично будь-яких речовин, проте найбільшу важливість ці методи мають при одержанні монокристалів тяжкотопких матеріалів, інконгруентно топких сполук, а також речовин, схильних до поліморфізму, коли необхідно одержати кристали низькотемпературної поліморфної модифікації. Крім того, кристалізація з газової фази ефективна (у закритому об'ємі) при використанні летких сполук. Проте, через малу швидкість росту без застосування високого тиску для одержання великих кристалів потрібні сотні годин [12].

Швидкістю росту кристалів з газової фази можна варіювати: шляхом зміни температури (ΔT), або механізму перенесення маси, наприклад значно збільшуючи тиск газу [61]. Проте, рівень значень тиску, який використовується в різних роботах, в даний час з різних причин обмежений десятками або сотнями атмосфер.

В цій роботі ми розглядатимемо газовий синтез в основному при тисках вище 1000 атм (тобто 0,1 ГПа і більше).

2. УСТАТКУВАННЯ ДЛЯ СИНТЕЗУ МАТЕРІАЛІВ МЕТОДОМ ФЛЮЇДНОГО СИНТЕЗУ

Для проведення FS нами на основі описаної раніше установки [2] було розроблено ряд лабораторних установок високого газового тиску з зовнішнім і внутрішнім нагрівом: універсальна установка (3000 атм, 750°C) з зовнішнім обігрівом — для флюїдного синтезу простих речовин, оксидів, нітридів, сульфідів і таке інше (рис. 3); установка з внутрішнім нагрівачем (1000°C, 10000 атм); установка з горизонтальним реактором (4000 атм, 700°C) з зовнішнім обігрівом — для синтезу в човниковому тиглі (прості речовини, оксиди, нітриди і таке інше); установка з не магнітних матеріалів для синтезу магнітних матеріалів (прості речовини, оксиди, 2000 атм, 600°C) з зовнішнім обігрівом.

Газ з балону (1) під тиском 50–150 атм поступає в газовий комп-

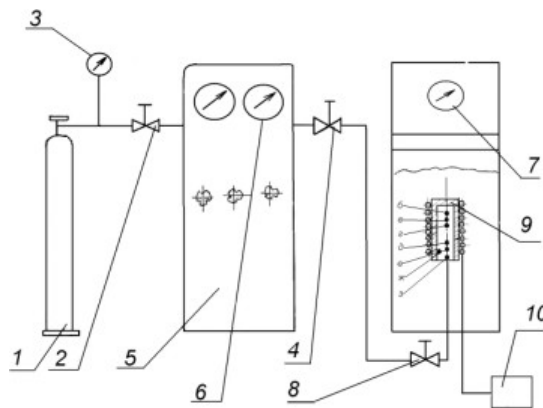


Рис. 3. Принципова схема універсальної установки ГазВТ-1. 1 — газовий балон; 2 — вентиль низького тиску; 3 — манометр низького тиску; 5 — газовий компресор до 2000 атм; 6, 7 — манометр високого тиску; 4, 8 — вентилі високого тиску; 9 — реактор; 10 — електронний блок керування.

ресор (5), де стискається до тиску 200–2000 атм і під цим тиском подається в реактор (9). Після цього вентилем високого тиску (8) відсікають реактор від газової системи установки. Нагрів печі забезпечує подальше підвищення тиску в реакторі при проведенні експерименту.

3. ОСНОВИ МЕТОДУ ФЛЮЇДНОГО СИНТЕЗУ

В роботі [9] показано, що найбільшу швидкість росту кристалів (в тому числі й при синтезі алмазів) забезпечують розтопи. Синтез кристалів в газовому середовищі проходить повільніше.

При флюїдному синтезі густина газів перевищує 0,4 від їх густини в рідкому стані [41, 46–48, 51–53, 77]. Швидкість росту кристалів в перші 3–5 годин складає 0,2–0,3 мм на годину (тобто на порядок більше, ніж при гідротермальном методі). Деякі кристали ростуть із швидкістю 0,5–1 мм на годину (див. далі рис. 5 і 6).

Слід зазначити деякі переваги флюїдних умов кристалізації:

- 1) температура кристалізації (зокрема, для оксидів) складає 0,2–0,4 від температури їх топлення;
- 2) можливість використання різних газових розчинників [17] (тоді як при гідротермальном методі використовують H_2O), які в той же час можуть виконувати роль хімічно активних реагентів;
- 3) можливість використання реагентів в різних агрегатних станах: Тв. + Тв., Тв. + Р., Р. + Р., Г. + Г., Г. + Р., Г. + Тв., в тому числі й при хімічних транспортних реакціях;
- 4) можливість синтезувати низькотемпературні поліморфні мо-

дифікації необхідних сполук (α -кварц, c -BN, c -SiC, алмаз та ін.).

Нами здійснювалася спонтанна кристалізація сполук. Гази, що використовуються в методі 'FS', можуть виступати як середовище, що створює високий тиск (He, Ar), розчинника (пара H₂O, N₂, CO₂) або хімічного реагенту (пара H₂O, N₂, CO₂).

Параметри вищенаведених сполук в критичному стані [11] представлені в табл. 1.

Слід зазначити, що надкритичний флюїд має густину, близьку до густини рідини, і в той же час рухливість і в'язкість, близьку до такої у газовому стані (табл. 2).

Нами було проведено комплекс досліджень можливостей методу FS. Цим методом можна одержувати прості речовини, оксиди, нітриди тощо. Ми використовували його для одержання порошків тяжкотопких кристалічних оксидів, різних модифікацій вуглецю і нітриду бору (при $T < 1000^\circ\text{C}$).

Необхідною складовою синтезу є термодинамічний розрахунок P - T -рівноваги по конкретній реакції. Це дозволяє визначити області утворення необхідних сполук і визначити оптимальні P - T -параметри проведення синтезу.

Наведемо декілька прикладів використання способу флюїдного синтезу кристалів при параметрах: $P < 1$ ГПа і $T < 1000^\circ\text{C}$.

Після теоретичних термодинамічних розрахунків синтезу вугле-

ТАБЛИЦЯ 1. Температура, тиск і густина деяких газів в критичному стані [11].

Газ	$T_{\text{кр.}}, ^\circ\text{C}$	$P_{\text{кр.}}, 0,1$ МПа (атм)	$\rho_{\text{кр.}}, \text{г/см}^3$
He	-267,9	22,9	0,0693
Ar	-122	49	0,5310
N ₂	-147,1	33,9	0,3110
H ₂ O	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

ТАБЛИЦЯ 2. Порівняння фізико-хімічних властивостей CO₂ в стані газу, рідини і надкритичного (НК) флюїду [75].

Фаза	Густина, г/см ³	Дифузія, см ² /с	В'язкість, пуаз
Газ	10 ⁻³	10 ⁻¹	10 ⁻⁴
НК-флюїд	0,3-0,8	10 ⁻³ -10 ⁻⁴	10 ⁻⁴ -10 ⁻³
Рідина	1	10 ⁻⁵	10 ⁻²

цевих фаз за допомогою зворотної реакції Будуара ($C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$) при високому тиску (ВТ) [51] нами були експериментально одержані декілька фаз вуглецю. Перед проведенням експериментів було розраховано зміну ізобарно-ізотермічного потенціалу (Гіббсового потенціалу) за різних P - T -умов.

Розрахункову лінію рівноваги [51] реакції Будуара наведено на рис. 4: для графіту ($P = -13699,92 + 14,1018T$) та для алмазу ($P = -13269,23 + 14,1654T$).

Як показали розрахунки, напрям реакції Будуара в експериментах можна змінювати відхиленням температури реакції від рівноважної при постійному тиску. В подальшому наші теоретичні розрахунки [51] одержали експериментальне підтвердження [52, 53]. Відповідно до рис. 4 утворення вуглецю (алмазу і графіту) стимулюється зниженням температури при одночасному підвищенні тиску.

Поряд з детально вивченими фазами вуглецю (графіт, алмаз, лонсдейліт) і їхніми структурними аналогами нітриду бору [4, 21, 23, 24, 33, 59, 67, 68] останніми роками інтенсивно вивчаються маловідомі фази C і BN [4, 21, 27, 36, 52, 59, 66, 67, 70, 78]. В роботах [36, 37, 39] описано структури багатьох кристалів, складених з кластерів C_n , B_nN_n і Si_nC_n .

Слід відмітити, що синтез алмазу і кубічного нітриду бору в промислових умовах реалізується при тисках 4,5–10 ГПа і температурах 1200–2500°C. А як буде показано нами далі, флюїдний синтез цих фаз можна проводити в більш м'яких умовах при тисках на порядок нижче і температурах — в 2–3 рази менше.

В посиланнях наведені дані як наших робіт по флюїдам [41, 42, 46–53, 77, 78], так і посилання на роботи інших авторів по флюї-

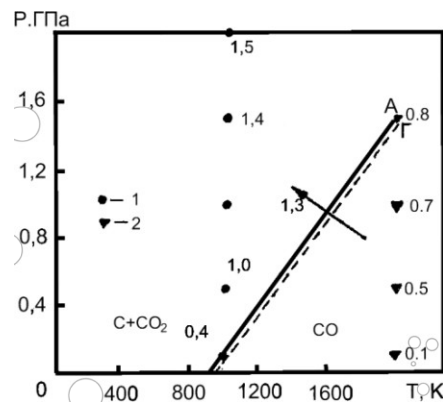


Рис. 4. Лінія рівноваги реакції Будуара з утворенням алмазу (А) і графіту (Г) з оксиду вуглецю CO [51] (1 — густина CO_2 , $г/см^3$; 2 — густина CO, $г/см^3$).

дам, а також широкий ряд робіт по різних фазах вуглецю і нітриду бору [4, 5, 10, 15, 16, 20–23, 26, 29, 32–48, 54–81].

4. ЗАСТОСУВАННЯ СПОСОБУ ФЛЮЇДНОГО СИНТЕЗУ

В експериментальній мінералогії застосовуються три типи устаткування: гідротермальна техніка, газова техніка (апаратура для вивчення розтопів і фізико-хімічних умов мінералоутворення, апаратура для вивчення фізичних констант сполук), а також апаратурне і методичне забезпечення, що використовується при проведенні досліджень при високому «твердофазовому» тиску [56].

Проте для FS-способу техніка тільки починає розроблятися, а в основному пристосовують техніку ВТ [56], яка застосовувалась для вивчення природних процесів.

В результаті проведених експериментів нами було встановлено, що не обов'язково треба прагнути до максимальних параметрів синтезу (T , P , t). В одних випадках необхідний ефект досягається при P_{\max} , в інших — при P_{\min} . Те ж саме стосується відносно впливу T_{\max} і T_{\min} . Універсальність способу FS дозволила нам одержати прості речовини (C, S), оксиди (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , V_2O_5 , FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4), нітриди (BN, Si_3N_4), оксинітриди ($B_xN_yO_z$) та сульфіді. При застосуванні методу FS визначальним фактором є густина флюїду. Висока густина флюїду дає можливість за рахунок інтенсивного масоперенесення за перші 4–5 годин досягати швидкості росту полікристалічних утворень до 0,2–0,3 мм на год., а іноді й до 0,5–1 мм на год. (рис. 5, 6).

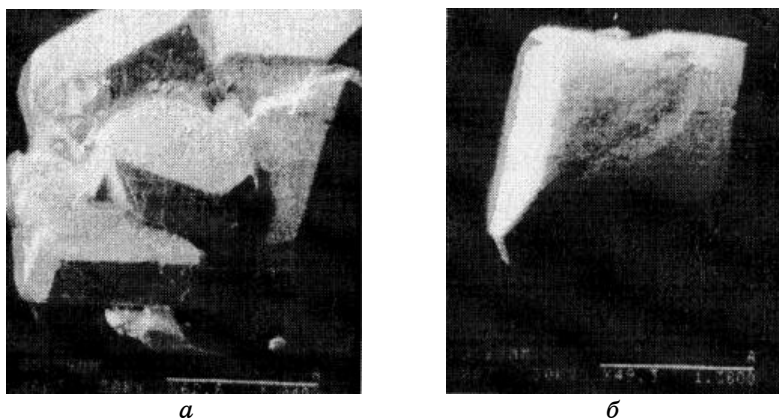


Рис. 5. Вид кристалів в системі В–N–O–H. Витримка при FS на максимумі температури 430°C (500 атм) — 2 години, лінійка — 1,09 мм (а) та 1,38 мм (б). Зйомка на растровому мікроскопі РЕММА-101А (завод-виготовлювач — Сумський завод електронних мікроскопів, Україна).



Рис. 6. Дендрити кристалів, одержаних методом FS за 6 годин (на підкладці шириною 6 мм); $\times 4$. Пряма зйомка на цифрову фотокамеру через оптичний бінокулярний мікроскоп МБС-10.

При застосуванні флюїдного методу на першому етапі експериментів визначені умови масової кристалізації. При цьому, в певних умовах утворювалися і окремі правильні монокристали (рис. 5). На даний час виконуються експерименти по одержанню окремих монокристалів, що у флюїдних умовах представляє певні труднощі, особливо в системах з поліморфними модифікаціями або за участю елементів змінної валентності. При цьому у кожному випадку необхідно проводити відповідні термодинамічні розрахунки, як це було зроблено для синтезу алмазу з використанням реакції Будуара [51], для визначення P - T -області існування відповідної фази.

Нами було одержано полікристалічні осади (кубічний графіт), пористі монокристали в системі В- N - O - H , нанопорошок (c - BN), порошок з нанопорами ($B_{12}N_{12}$), полікристалічні осади ($B_{24}N_{24}$), порошки кристалічних оксидів, порошок алмаз + кубічний графіт, аморфний вуглець, аморфний BN .

5. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ВИВЧЕННЯ СИНТЕЗУ АЛМАЗУ

Синтез різних фаз вуглецю (і їхніх нітридборних аналогів), а також вивчення їх структури і властивостей описані в багатьох роботах, наприклад [20, 22, 29, 38, 57, 62, 64, 69, 74].

В таблиці 3 представлено основні значення міжплощинних відстаней загальноновизнаних і дискусійних фаз вуглецю згідно з даними деяких з цих робіт.

Існує також багато робіт по вивченню утворення алмазу із газової фази при атмосферному тиску, або близькому до нього, в той час як утворенню із газу при ВТ — кількість робіт обмежена (наприклад, [81]). Детально огляд цих робіт проведено в монографії [13].

Результати наших термодинамічних розрахунків [51] утворення алмазу за реакцією Будуара ($\Delta G_{298}^0 = -27,889$ ккал/моль, тобто $-116,688$ кДж/моль) близькі до даних інших авторів [14] стосовно утворення алмазу з СО ($\Delta G_{298}^0 = -27,948$ ккал/моль, тобто $-116,934$ кДж/моль). В роботі [10] для реакції утворення вуглецю при де-струкції СО теж одержані близькі результати ($\Delta G_{298}^0 = -120,2$ кДж). При певних умовах, наприклад, по реакції Будуара [51] (рис. 4), або при використанні скловуглецю і коксу [6] синтез алмазу до температури приблизно 600°C теж не потребує ВТ для його одержання.

Слід відмітити, що синтез алмазу можливий також без використання високого тиску по реакції деструкції метану (CH_4) [51], реалізований в багатьох експериментах, наприклад [13, 30]. Необхідність попереднього нагріву підкладки при подібних синтезах до температури $\approx 600^\circ\text{C}$, і яка визначалась експериментально, показана нами в [51] по результатах розрахунків. Експериментальне підтвердження наших термодинамічних розрахунків по утворенню алмазу із CH_4 [51] є в багатьох інших роботах [13, 30].

Відповідно до розрахунків по зворотній реакції Будуара при ВТ [51] (рис. 4) нами було експериментально одержано алмаз при $T = 720^\circ\text{C}$ і $P < 0,2$ ГПа (тобто < 2000 атм) із активованого вугілля (рис. 7). Шихта піддавалась обробці по складному P - T -режиму з присадкою, яка при термообробці в реакторі слугувала додатковим джерелом вуглецю і водню. Наявність водню, як відомо [13], сприяє утворенню алмазу з газової фази.

Продукт реакції являв собою чорний порошок, який залишає подряпини на корунді. На його рентгенограмі (рис. 7) присутні всі лінії кубічного графіту ($d = 3,18, 2,81, 2,47, 1,99, 1,904, 1,586, 1,482$ Å) і три лінії алмазу ($d = 2,06, 1,266$ і $1,082$ Å), а також основні лінії

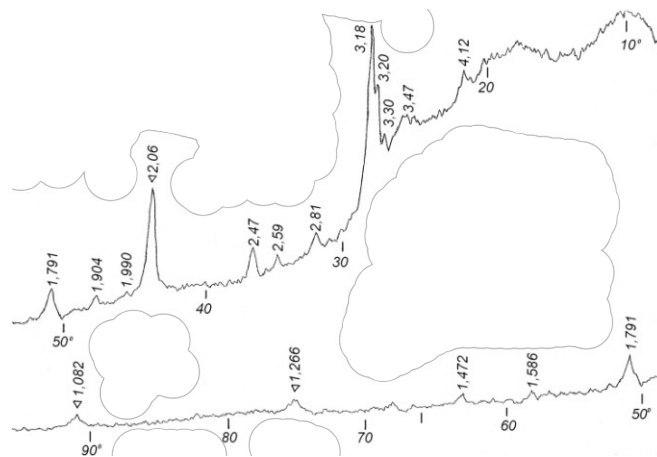


Рис. 7. Рентгенограма одержаного вуглецевого матеріалу; $\text{CuK}\alpha$.

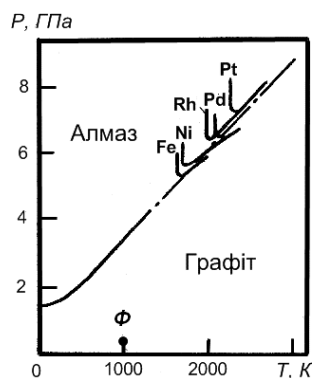


Рис. 8. Лінія рівноваги алмаз–графіт на P – T -діаграмі вуглецю [23] і положення P – T -параметрів нашого експерименту із синтезу алмазу (точка Φ).

кліфтоніту ($d = 3,47 \text{ \AA}$) і чаоїту ($d = 4,12 \text{ \AA}$). Цю і подальші дифрактограми зареєстровано на приладах ДРОН-0,5 і ДРОН-УМ.

Таким чином, наші термодинамічні розрахунки по деструкції СО [51] одержали експериментальне підтвердження в наших дослідках. Положення P – T -параметрів нашого експерименту по синтезу алмазу (точка Φ) показано на рис. 8.

З рисунку 8 видно, що точка Φ знаходиться в полі стабільності графіту за загальноприйнятими варіантами P – T -діаграми вуглецю. Гіббсів потенціал ΔG_{298}^0 утворення алмазу з СО має близькі значення [51, 14] зі знаком «–» (обчислення виконано різними способами).

Слід відмітити, що згідно з даними авторів [45, 81] утворення алмазу і графіту із СО по реакції Будуара теж можливе навіть при атмосферному тиску.

Вихідною речовиною в вищенаведеному синтезі алмазу (рис. 7) і подальших синтезах вуглецевих фаз по реакції Будуара ми використовували: сажу (технічний вуглець), активоване вугілля, мікропорошок синтетичного алмазу.

6. СИНТЕЗ КУБІЧНОГО ГРАФІТУ

У 2002 році нами було одержано фазу вуглецю, що рідко зустрічається; це — графіт кубічної сингонії [53].

Кубічна модифікація графіту (КГр) ($\rho = 2,80 \text{ г/см}^3$) була вперше одержана американськими ученими в 1963 році [72] з монокристалів природного гексагонального графіту (далі — Гр) при «твердофазовому тиску» 15–60 ГПа. Фазовий перехід Гр \rightarrow КГр фіксувався по різкому зростанню електроопору. Проте до цих пір ніхто не зміг повністю відтворити ці результати, і тому багато хто вважає дискусійним саме питання існування графіту кубічної сингонії.

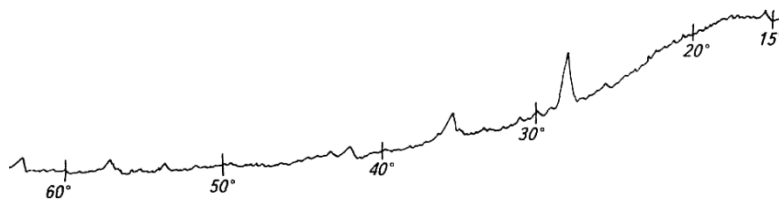


Рис. 9. Рентгенограма графіту кубічної сингонії [53]; CuK_α . Мікрорентгеноспектральний аналіз хімічного складу КГр (зразок 2): С — основа; інші елементи (мас. %): Si — 0,70, Fe — 3,66, Al — 0,34, Cr — 1,28, O — 2,74.

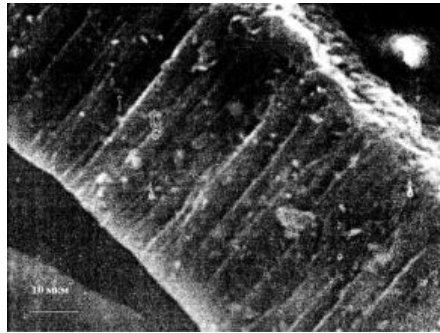


Рис. 10. Мікроструктура зламу зразка осаду кубічного графіту [54]. Зйомка на растровому мікроскопі РЕММА-101А виготовлення заводу електронних мікроскопів (м. Суми, Україна).

Нами на устаткуванні високого газового тиску при $P < 1$ ГПа і $T < 1000^\circ\text{C}$ в багатьох експериментах одержано кубічний графіт різного ступеня досконалості, наприклад, синтез КГр з використанням як вихідної речовини мікропорошку синтетичного алмазу марки АСМ1/0 [53] (рис. 9).

Параметри кубічного графіту по даних експериментальних робіт [53, 66, 72] і розрахунок його по структурі ПКФ-С₂₄ [36] представлені в табл. 4.

Мікротвердість кубічного графіту для наших зразків [53] складає 1–5 ГПа, в той час як для гексагонального графіту, наведеного в [26] — 0,07–0,12 ГПа. Таким чином, судячи з наведених даних, з великою долею ймовірності можна стверджувати, що в наших експериментах виявляється кубічний графіт з густиною і параметром ґратки, близькими до наведених в [67, 72].

Кубічний графіт утворювався як у вигляді дрібнодисперсного порошку, так і в вигляді осаду товщиною 40–50 мкм на деталях реактора (рис. 10).

Мікрорентгеноспектральний аналіз хімічного складу КГр: С — основа, Cl — 0,1 ат.%, Ti — 0,00n ат.%. .

ТАБЛИЦЯ 4. Параметри кубічного графіту ПКФ-С₂₄ (експериментальні [53, 66, 72] і розрахункові [36] дані).

КГ [66]	Кубічний графіт [72]			Досліджувані зразки [53]									
				1			2			3			
				<i>I</i> *	<i>D, Å</i>	<i>hkl</i>	<i>I</i> *	<i>D, Å</i>	<i>d, Å</i>	<i>I</i> *	<i>D, Å</i>	<i>d, Å</i>	<i>I</i> *
3,192	Слабка	3,208	111	2	3,22	4	3,18	4	3,16	4	3,16	3,2014	27,84
2,730	Середня	2,770	200	5	2,82	1	2,77	3	2,87	3	2,87	2,7725	32,26
1,985	Середня	2,467	210	1	2,33	2	2,52	1	2,49	1	2,49	2,4798	36,19
1,834	Слабка	1,961	220	—	—	1	2,09	2	1,965	2	1,965	1,9605	46,27
1,450	Слабка	1,844	221, 300	4	1,814	—	—	4	1,821	4	1,821	1,8483	49,26
	Слабка	1,600	222	5	1,653	2	1,607	3	1,655	3	1,655	1,6007	57,73
	Слабка	1,485	321	—	—	2	1,451	—	—	—	—	1,4820	62,63

Примітка: * — Інтенсивність за десятибальною шкалою.

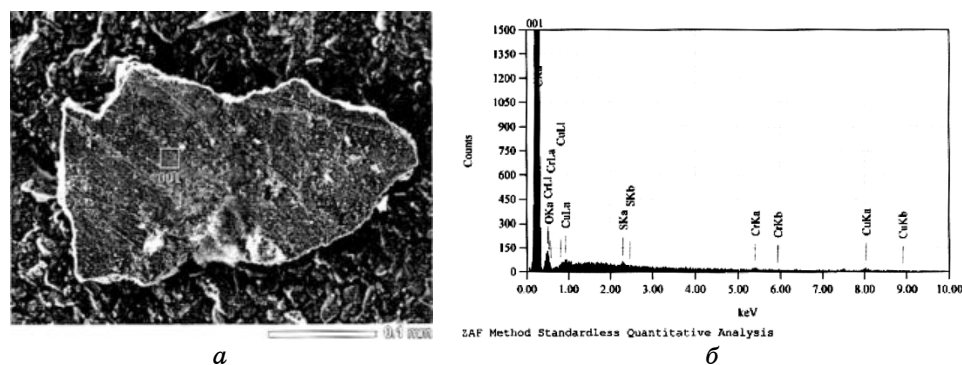


Рис. 11. Пластинка осаду кубічного графіту, одержаного з сажі, а також аналіз його хімічного складу (спектр рис. 11 і табл. 5). Мікрорентгеноспектральний аналіз на приладі JED-2300 (виготовлювач — JEOL, Японія).

ТАБЛИЦЯ 5. Мікрорентгеноспектральний аналіз хімічного складу КГр.

Елемент	Мас. %	Атом. %
C	96,75	98,68
O	1,13	0,86
S	0,18	0,07
Cr	0,38	0,09
Cu	1,55	0,30
Разом	100,00	100,00

На рисунку 11 представлено мікроструктуру поверхні осаду кубічного графіту з іншого експерименту по реакції Будуара, а в табл. 5 — також його хімічний склад.

З хімічного аналізу осаду стає зрозуміло, що він практично складається з одного вуглецю з невеликою домішкою кисню (найбільше ймовірно, він адсорбований на поверхні нешліфованої пластинки).

Вищенаведені експерименти були проведені по реакції Будуара з використанням як вихідної речовини різних вуглецевих матеріалів.

В той же час нами був синтезований кубічний графіт в реакціях відновлення двооксиду вуглецю металами ($\text{CO}_2 + Me$), наприклад, залізом (табл. 6).

З цієї таблиці 6 видно, що рентгенограма даного зразка має всі лінії кубічного графіту (КГр), а також основні лінії магнетиту Fe_3O_4 (ЖЗО). Однак в рентгенограмі даного зразка міжплощинні відстані для КГр мають більші значення, ніж в [72]. Це свідчить про те, що параметр ґратки кубічного графіту в даному разі має більше значення, ніж в [72].

Структуру кубічного графіту, яку запропоновано в роботах [37, 42, 76, 78, 79], показано на рис. 12.

Варіюваннями довжин зв'язків a_{C-C} було розраховано параметри ґратки, теоретичну густину, а також міжплощинні відстані, дифракційні кути і теоретичні дифрактограми за програмою PowerCell і порівняння їх з експериментальними. Максимальний збіг відповідних значень служив критерієм вибору структури. Таким методом було встановлено, що структура так званого «кубічного графіту» — це простий кубічний фуллерит ПКФ- C_{24} . (рис. 12).

ТАБЛИЦЯ 6. Дані дебаєграми продукту взаємодії вуглекислого газу з порошком заліза (знято на приладі УРС-60).

I	$d, \text{Å}$	Інтерпретація
8	3,25	КГ
4	2,85	КГ
10	2,54	ЖЗО
5	2,42	КГ, ЖЗО
2	2,20	КГ
8	2,09	ЖЗО
3	1,88	КГ
1	1,78	
6	1,70	ЖЗО
2	1,61	КГ, ЖЗО
5	1,48	КГ, ЖЗО
2	1,41	
3	1,33	ЖЗО

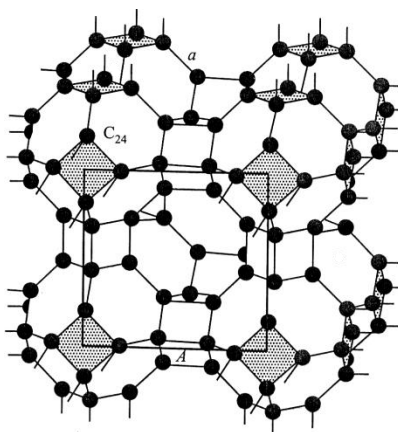


Рис. 12. Структура кубічного графіту [42].

Фуллерен C_{24} — найменший з багатогранників, що мають число граней (шість квадратів і вісім гексагонів), достатніх для утворення кубічних ґраток, і в яких молекули C_{24} зв'язані між собою ковалентними зв'язками, що виникають між суміжними квадратними гранями при кополімеризації. Природно назвати таку ґратку простим кубічним фуллеритом — ПКФ- C_{24} [37].

В роботі [37] були також розраховані параметр ґратки ($a = 5,545 \text{ \AA}$) і густина ($2,808 \text{ г/см}^3$) ПКФ- C_{24} , які виявилися близькими до експериментальних. Розраховані міжплощинні відстані ($d = 3,2014, 2,7725, 2,4798, 1,9605, 1,8483, 1,6007, 1,4820 \text{ \AA}$) [37] теж близькі до експериментальних даних. Це вагомий доказ того, що структура кубічного графіту є ПКФ- C_{24} .

Подібно цеолітам, структура ПКФ- C_{24} включає двовимірну ґратку циліндричних нанопор діаметром $4,1 \text{ \AA}$, яка може бути використана як молекулярне сито. Як і в мезопористому кремнії, внаслідок розмірного ефекту можуть виникати незвичайні оптичні властивості, але в рентгенівському діапазоні, і це може знайти широке використання в електроніці [37].

7. СИНТЕЗ ДЕКІЛЬКОХ ФАЗ ВУГЛЕЦЮ ОДНОЧАСНО

Одночасне утворення багатьох модифікацій вуглецю (в тому числі й КГ) з газової фази відмічалось ще в 1976 році [66]. В цій роботі при експериментах з метаном та іншими вуглеводнями при певних умовах осадження була одержана суміш різних модифікацій вуглецю, одна з яких віднесена до КГ [13, 67].

В той же час, як вперше показано в роботі [35], в природних зразках виявлено співіснування різних вуглецевих модифікацій як за типом, так і за формою відповідних утворень — графіту, чаюту і лонсдейліту.

В умовах синтезу алмазу при $P = 8 \text{ ГПа}$ і $T = 1280^\circ\text{C}$ в «твердофазових» установках теж виявлено співіснування в одному й тому ж зразку (рис. 13) мікро- і нанокристалів алмазу, графіту, графенових

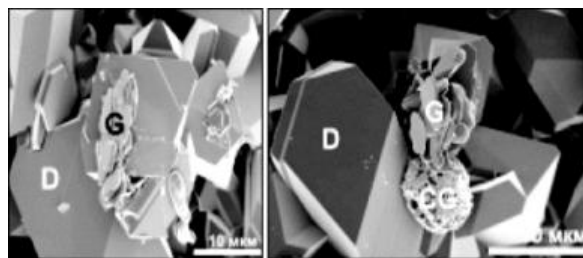


Рис. 13. Мікрофотографія зразка, одержаного з нафталіну при $P = 8 \text{ ГПа}$ і $T = 1280^\circ\text{C}$: D — алмаз, G — графіт, CG — глобула вуглецю [60].

стрічок і глобулярного (цибулиноподібного) вуглецю [60].

В багатьох експериментах з надкритичними газами при температурі 700–750°C, тиску 1500–2000 атм. і витримці 1–5 годин ми також одержували суміш декількох фаз вуглецю [52]. Проблема полягає, в основному, в тому, щоб одержувати зразки, в яких переважно існувала тільки б одна вуглецева фаза, або одна і тільки одна. Те ж саме можна сказати і про нітридборні фази.

Можливість утворення графіту і алмазу в однакових P – T -умовах з флюїдизованих газів показано, як для CO, так і для CH₄, в роботі [51] (див., наприклад, рис. 4). На кристалізацію конкретної фази вуглецю може впливати багато фізико-хімічних факторів, наприклад, окисно-відновлювальні умови. Високий тиск може бути тільки сильним стимулятором [47], в основному, при синтезі алмазу.

Наведемо приклад одночасного одержання декількох різних фаз вуглецю флюїдним методом у вищенаведеному діапазоні.

По зворотній реакції Будуара [51] в одному і тому ж експерименті нами із активованого вугілля було одержано декілька модифікацій вуглецю в різних зонах реактора (рис. 3). Рентгенограми одержаних матеріалів зображено на рис. 14.

З рисунку 14 видно, що в різних зонах реактора, яких позначено на рис. 3, утворюються різні модифікації вуглецю. Відносна кількість КГ в двох зонах (б і г) набагато більша, ніж в зоні (в), а в зоні (д) утворюється багатофазовий вуглецевий матеріал, що має на рентгенограмі великий набір дифракційних рефлексів.

На рисунку 14, де в інтервалі кутів $2\theta = 20$ – 65° («фуллеритовий» інтервал 4– 20° був виключений з порівняння в зв'язку з слабкою інтенсивністю ліній фуллериту) фіксуються лінії кубічного графіту

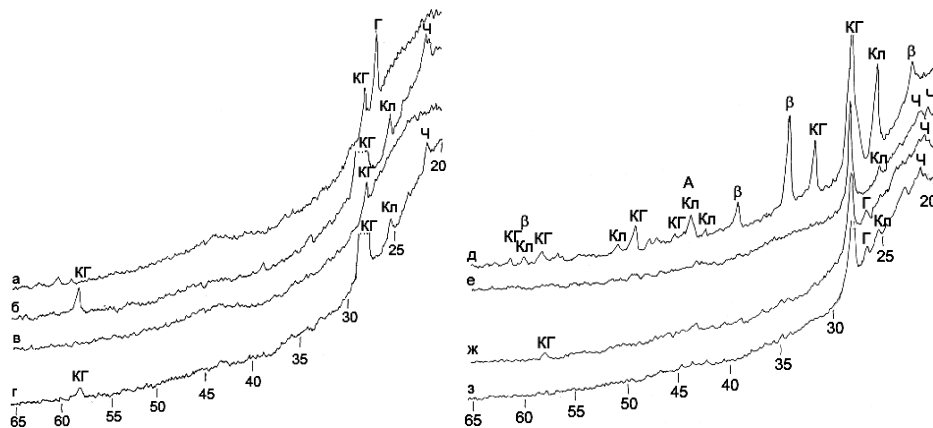


Рис. 14. Рентгенограми різних зразків з одного і того ж експерименту, одержаних в різних зонах реактора (б, в, г, д, е, ж, з відповідно), де а — вихідний вуглець (активоване вугілля); $\text{CuK}\alpha$.

КГ ($d = 3,17, 2,81, 2,00, 1,853, 1,590, 1,515 \text{ \AA}$) і кліфтоніту Кл ($d = 3,46, 2,14, 2,07, 1,799, 1,547 \text{ \AA}$). Можливо, в цьому зразку присутні алмаз А ($d = 2,07-1,269 \text{ \AA}$) і β -карбін ($d = 5,09, 4,01, 2,62, 2,31, 1,547 \text{ \AA}$).

На дифрактограмах інших зразків фіксуються основні лінії графіту (Г) і чаоїту (Ч).

Таким чином, залежно від фізико-хімічних умов нам вдалося встановити утворення FS-методом різних фаз вуглецю в різних зонах реактора. Цей експеримент чітко підтверджує факт великої поліморфності вуглецю і можливість утворення різних поліморфних (алотропних) модифікацій вуглецю в різних зонах газового реактора, а також широкі можливості способу FS. Те ж саме відноситься і до нітридборних фаз [40].

Слід відмітити, що в умовах даного експерименту при відносно низькій температурі синтезу (750°C) в деяких зразках гексагональний графіт (Г) був відсутній, а в інших (рис. 14, ж, з) гексагональний графіт утворювався. Це може свідчити про те, що даний синтез графіту ближчий до природного процесу флюїдного утворення графіту ($400-750^\circ\text{C}$) [16, с. 111], ніж до промислового синтезу графіту ($2000-3000^\circ\text{C}$) [34].

В багатьох інших експериментах ми також одержували графіт Г, навіть якщо в вихідній сировині його не було. А в даному експерименті графіт Г міг утворитися або при деструкції СО, або це — продукт газового переносу Г, що є в вихідному активованому вугіллі (а), в інші зони реактора (ж, е). Тому цей процес вимагає додаткових досліджень.

В деяких інших експериментах з використанням реакції Будуара, крім кубічного графіту (КГ) і чаоїту (Ч), одержані також і фуллерити. На рентгенограмах наших зразків (рис. 15) спостерігаються перші лінії фуллеритів ($4-11^\circ$). Крім того, з рисунку 15 витікає, що в області малих кутів ($10^\circ \pm 1^\circ$) на дифрактограмах є перші лінії фуллеритів C_{60} і C_{70} (Ф), а їх інші лінії можуть співпадати з лініями інших вуглецевих фаз (наприклад, чаоїту).

При одержанні фуллеренів (Ф) дуговим методом з графіту в одержаній «фуллереновій сажі» загальна кількість фуллеренів складає до 10%, а вищих фуллеренів (C_{76} , C_{84} та ін.) — біля 1%. Зафіксувати наявність такої кількості вищих фуллеренів на рентгенограмі фуллеренової сажі [32] практично неможливо. Крім того, ця технологія вимагає вилучення графіту для збагачення C_{60} і C_{70} , а для збагачення вищих фуллеренів — ще й вилучення C_{60} , C_{70} .

Наявність рентгеновських ліній в області кутів $4-8^\circ$ може свідчити [32] про можливість присутності в зразках вищих фуллеренів (ФФ) (і можливо, нанотрубок). Наявність на наших рентгенограмах хімічно необроблених вуглецевих матеріалів після флюїдного синтезу (рис. 15) ліній в області кутів $4-8^\circ$ показує на значну їх кіль-

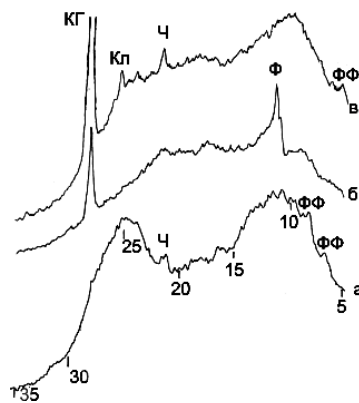


Рис. 15. Рентгенограми зразків, одержаних флюїдним способом з використанням як вихідної речовини природного вуглецю (*а*) і сажі (*б, в*); $\text{CuK}\alpha$.

кість в продуктах синтезу. Причому, в цих зразках практично відсутній гексагональний графіт. Це є актуальною проблематикою в синтезі фуллеренів і фуллеритів, що потребує подальших досліджень в цьому напрямку [63].

Ще один висновок випливає з останнього рисунку. На рисунку 15 *а, в* і на багатьох інших рентгенограмах спостерігаються інтенсивні гало, в основному, в дографітової області. Можливо це — так званий «аморфний фуллерит». При одній і тій же вихідній шихті при різних P – T -умовах можливе утворення як аморфного, так і кристалічного фуллеритів (рис. 15, *б, в*), як випливає з рентгенограм в області малих кутів. Це говорить про складність процесу фазоутворення вуглецевих фаз при різних P – T -параметрах флюїдного синтезу, що вимагає додаткових досліджень.

8. ВИСНОВКИ

1. Розроблено і запатентовано спосіб флюїдного синтезу (FS) [48] і устаткування для його реалізації. На наш погляд, перспективи застосування нового методу синтезу матеріалів достатньо широкі. Так, наприклад, показано [40], що ним можна одержувати: прості речовини (C), оксиди (Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , V_2O_5), нітриди (BN), оксинітриди ($\text{B}_x\text{N}_y\text{O}_z$). Спосіб FS — універсальний, і його можна віднести до одного з найбільш перспективних методів одержання різних сполук.

2. Встановлено, що застосування надмаксимальних параметрів тиску та температури не є обов'язковою умовою при проведенні флюїдного синтезу.

3. Проведені нами термодинамічні розрахунки утворення алмазу

із флюїдизованого СО одержали експериментальне підтвердження в наших дослідках. Тиск при цьому був на порядок нижче, аніж у промисловості.

4. Одержано маловивчені вуглецеві фази — кубічний графіт і кліфтоніт.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. А. Е. Ферсман, *Избранные труды* (Москва: Изд. АН СССР: 1960), т. IV.
2. М. Д. Бондаренко, В. Г. Гурин, Л. И. Алистратов, Г. П. Михайленко, К. И. Соколов, *Физика и техника высоких давлений*, № 5: 80 (1981).
3. А. Г. Булах, К. Г. Булах, *Физико-химические свойства минералов и компонентов гидротермальных растворов* (Ленинград: Недра: 1978).
4. А. А. Вальтер, Г. К. Еременко, В. Н. Квасница, Ю. А. Полканов, *Ударные метаморфогенные минералы углерода* (Киев: Наукова думка: 1992).
5. Г. П. Вдовыкин, *Углеродистое вещество метеоритов* (Москва: Наука: 1967).
6. Л. Ф. Верещагин, Е. Н. Яковлев, Л. Н. Бучнев, Б. К. Дымов, *Теплофизика высоких температур*, 15, № 2: 316 (1977).
7. К. Т. Вильке, *Выращивание кристаллов* (Ленинград: Недра: 1977).
8. Д. К. Возняк, *Мікрровключення та реконструкція умов ендегенного мінералоутворення* (Київ: Наукова думка: 2007).
9. Ю. К. Воробьев, *Закономерности роста и эволюции кристаллов минералов* (Москва: Наука: 1990).
10. В. В. Гарбуз, В. В. Захаров, *Наноструктурное материаловедение*, № 1: 74 (2007).
11. И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч, *Краткий справочник по химии* (Киев: Наукова думка: 1974).
12. С. Гузик, Я. Облаковский, *Искусственные монокристаллы* (Москва: Металлургия: 1975).
13. Б. В. Дерягин, Д. В. Федосеев, *Рост алмаза и графита из газовой фазы* (Москва: Наука: 1977).
14. В. В. Дигонский, С. В. Дигонский, *Закономерности образования алмаза* (Санкт-Петербург: Недра: 1992).
15. Р. Л. Дунин-Барковский, А. Р. Дунин-Барковский, О. В. Дроздова, С. С. Коляго, Е. М. Кожбахтеев, Е. Е. Лисицына, А. А. Марьин, В. А. Смирнов, *Труды Международной конференции «Кристаллы: рост, свойства, реальная структура, применение» (18–22 октября 1999 г., Александров)*, т. 1, с. 370.
16. Н. И. Еремин, *Неметаллические полезные ископаемые* (Москва: Изд. МГУ: 1991).
17. Т. П. Жузе, *Сжатые газы как растворители* (Москва: Наука: 1974).
18. В. С. Зубков, *Геохимия*, № 2: 131 (2001).
19. Я. А. Калашников, *Физическая химия веществ при высоких давлениях* (Москва: Высшая школа: 1987).
20. Я. А. Крыль, *Высокотемпературное газостатическое уплотнение нитрида кремния* (Киев: Наукова думка: 1993).
21. А. В. Курдюмов, В. Ф. Бритун, Н. И. Боримчук, В. В. Ярош,

- Мартенситные и диффузионные превращения в углероде и нитриде бора при ударном сжатии* (Киев: Куприянова О. О.: 2005).
22. А. В. Курдюмов, В. Ф. Бритун, Н. И. Боримчук, В. В. Ярош, В. Ю. Куликовский, *Тез. докл. конф. «Новейшие технологии в порошковой металлургии и керамике»* (Киев: ИПМ: 2003), с. 265.
 23. А. В. Курдюмов, В. Г. Малоголовец, Н. В. Новиков, А. Н. Пилянкевич, Л. А. Шульман, *Полиморфные модификации углерода и нитрида бора: Справочник* (Москва: Металлургия: 1994).
 24. А. В. Курдюмов, Ф. Н. Пилянкевич, *Фазовые превращения в углероде и нитриде бора* (Киев: Наукова думка: 1979).
 25. А. Г. Лепешков, А. Р. Водяник (Ростов-на-Дону: ТОВ НИЦ ЭР «ГОРО»: 2000); www.extract.ru/publ/s7.html.
 26. С. И. Лебедева, *Определение микротвердости минералов* (Москва: Изд. АН СССР: 1963).
 27. Л. И. Ман, Ю. А. Малиновский, С. А. Семилетов, *Кристаллография*, **35**, № 4: 1029 (1990).
 28. Ю. П. Мельник, *Термодинамические свойства газов в условиях глубинного петрогенеза* (Киев: Наукова думка: 1978).
 29. Д. И. Менделеев, *Основы химии* (Москва–Ленинград: Госхимиздат: 1947), т. 1.
 30. Ю. В. Найдич, Г. А. Колесниченко, В. Н. Сергеенкова, В. А. Мельникова, *Адгезия расплавов и пайка материалов* (Киев: ИПМ: 1999), вып. 34: 59.
 31. В. И. Недоступ, Е. П. Галькевич, Е. С. Каминский, *Термодинамические свойства газов при высоких температурах и давлениях* (Киев: Наукова думка: 1990).
 32. Е. А. Никитина, *Рентгенографическое исследование и компьютерное моделирование углеродных материалов* (Петрозаводск: 2003); <http://plasma.karelia.ru/>.
 33. Н. В. Новиков, В. Л. Соложенко, В. З. Туркевич, *Доповіди НАН України*, **12**: 90 (2003).
 34. В. С. Островский, Ю. С. Виргильев, В. И. Костиков, Н. Н. Шишков, *Искусственный графит* (Москва: Металлургия: 1986).
 35. В. А. Петровский, Е. Н. Яковлев, В. П. Филоненко, *Вестник Института геологии Коми НЦ УрО РАН*, **3**: 9 (2004).
 36. В. В. Покропивный, *Наноструктурное материаловедение*, **1**: 39 (2005).
 37. В. В. Покропивный, А. В. Покропивный, *ФТТ*, **46**: вып. 2: 380 (2004).
 38. В. В. Покропивный, А. В. Покропивный, В. В. Скороход, А. В. Курдюмов, *Доп. АН Украины*, **4**: 112 (1999).
 39. В. В. Покропивный, В. В. Скороход, В. Л. Бекенев, А. В. Покропивный, А. С. Смоляр, *Тезисы пятой международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий»*, (Большая Ялта, Крым, Украина: 2008), с. 57.
 40. В. В. Покропивный, А. С. Смоляр, С. М. Малоштан, В. О. Куц, В. Г. Гурін, О. П. Архіпов, О. В. Покропивний, В. О. Бархоленко, *Флюїдний синтез нових поліморфних модифікацій вуглецю і нітриду бору* (Київ: Альфа-Реклама: 2010).
 41. В. В. Покропивный, А. С. Смоляр, А. В. Покропивный, *ФТТ*, **49**, вып. 3: 562 (2007).
 42. В. В. Покропивный, А. С. Смоляр, А. В. Покропивный, В. В. Скороход,

- Тезисы докладов международной конференции «Новейшие технологии в порошковой металлургии и керамике»* (Киев: 2003), с. 274.
43. Э. Реддер, *Флюидные включения в минералах* (Москва: Мир: 1987), т. 1 (пер. с англ.).
 44. Э. Реддер, *Флюидные включения в минералах* (Москва: Мир: 1987), т. 2 (пер. с англ.).
 45. А. П. Руденко, И. И. Кулакова, В. Л. Скворцова, *Сверхтвердые материалы: Синтез, свойства, применение* (Киев: Наукова думка: 1983).
 46. А. С. Смоляр, *Сверхтвердые материалы*, 3: 5 (1993).
 47. А. С. Смоляр, *Сверхтвердые материалы*, 5: 13 (1996).
 48. А. С. Смоляр, В. О. Бархоленко, В. О. Куц, В. Г. Гури́н, О. П. Архіпов, С. М. Малоштан, М. А. Развадовський, В. П. Свято, А. П. Климович, *Способ синтезу кристалічних матеріалів, переважно оксидних* (Патент України на винахід № 31415. Промислова власність: Бюл. № 6 (2002). Пріоритет від 27.08.1998р.).
 49. А. С. Смоляр, В. А. Бархоленко, В. А. Куц, В. Г. Гури́н, А. П. Архіпов, А. Н. Титенко, С. Н. Малоштан, *Стеновий доклад на міжнародній конференції «НР-2000»* (Донецк: 2000).
 50. А. С. Смоляр, В. А. Куц, В. Г. Гури́н, А. П. Архіпов, В. А. Бархоленко, С. Н. Малоштан, А. Н. Титенко, Л. И. Проскурко, *Тезисы докладов международной конференции «ICHMS-2001» (16–22 сентября 2001 г., Алушта, Крым, Украина)*, с. 544.
 51. А. С. Смоляр, В. Р. Малик, *Сверхтвердые материалы*, 2: 35 (1996).
 52. А. С. Смоляр, В. В. Покропівний, В. Демейер, А. В. Покропівний, В. А. Куц, В. Г. Гури́н, А. П. Архіпов, В. А. Бархоленко, С. Н. Малоштан, С. А. Архіпов, *Тезисы пятой международной конференции «Материалы и покрытия в экстремальных условиях: исследования, применение, экологически чистые технологии производства и утилизации изделий»*, (Большая Ялта, Крым, Украина: 2008), с. 129.
 53. А. С. Смоляр, Ю. И. Созин, В. А. Бархоленко, С. Н. Малоштан, В. А. Куц, В. Г. Гури́н, А. П. Архіпов, А. Ю. Герасимов, Н. А. Развадовський, А. Н. Титенко, *Сверхтвердые материалы*, 2: 79 (2002).
 54. А. Смоляр, Ю. Созин, В. Бархоленко, С. Малоштан, В. Куц, В. Гури́н, А. Архіпов, А. Герасимов, Н. Развадовський, А. Титенко, *Стеновий доклад на міжнародній конференції 'Science for Materials in the Frontier of Centuries' Advantages and Challenges (4–8 November 2002, Kyiv, Ukraine)*.
 55. *Взаимодействие флюид–порода при метаморфизме* (Ред. Дж. Уолтер, Б. Вуд) (Москва: Мир: 1989) (пер. с англ.).
 56. *Современная техника и методы экспериментальной минералогии* (Москва: Наука: 1985).
 57. В. И. Соколов, И. В. Станкевич, *Успехи химии*, 62, № 5: 455 (1993).
 58. В. Л. Соложенко, *ДАН СССР*, 301, № 1: 147 (1988).
 59. И. В. Станкевич, М. В. Никеров, Д. А. Бочвар, *Успехи химии*, 53, № 7: 1101 (1984).
 60. Е. А. Сухарев, В. П. Филоненко, В. А. Давыдов, В. А. Петровский, *Материалы конференции «Структура, вещество, история литосферы Тимано-Североуральского сегмента»* (Сыктывкар: 2007), с. 198.
 61. Ю. М. Таиров, В. Ф. Цветков, *Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов* (Москва: Высшая школа: 1990).
 62. Е. Ю. Тонков, *Фазовые превращения соединений при высоком давлении:*

- Справочник* (Москва: Металлургия: 1988), т. 1.
63. В. И. Трефилов, Д. В. Щур и др., *Фуллерены — основа материалов будущего* (Киев: Адеф-Украина: 2001).
 64. В. З. Туркевич, А. И. Боримский, Н. В. Новиков и др., *Сверхтвердые материалы. Получение и применение. В 6 т.* (Киев: ИСМ им. В. Н. Бакуля–ИПЦ «Алкон» НАНУ: 2003), т. 1.
 65. Д. М. Уильямс, Дж. Х. Спренджер, *Четвертое состояние материи: состояние ДЕЛЬТА* (www.extract.ru) (пер. с англ.).
 66. Д. В. Федосеев, Б. В. Дерягин, В. П. Варнин, *ДАН СССР*, **228**, № 2: 371 (1976).
 67. Д. В. Федосеев, Н. В. Новиков, А. С. Вишневский, И. Г. Теремецкая, *Алмазы: Справочник* (Киев: Наукова думка: 1981).
 68. В. Г. Фекличев, *Диагностические спектры минералов* (Москва: Недра: 1977).
 69. И. Н. Францевич, Г. Г. Гнесин, А. В. Курдюмов, Г. Г. Карюк, А. В. Бочко, Н. П. Семененко, *Сверхтвердые материалы* (Киев: Наукова думка: 1980).
 70. Т. Г. Шумилова, *Минералогия самородного углерода* (Автореферат дисс. ... д-ра геолого-минералогических наук) (Санкт-Петербург: 2003).
 71. *XIII Российское совещание по экспериментальной минералогии: Тезисы докладов* (Черноголовка: 1995).
 72. R. V. Aust and H. G. Drickamer, *Science*, **140**, No. 3568: 817 (1963).
 73. L. Chordia and J. L. Martinez, *Laboratory Focus*, **6**, No. 1 (2002).
 74. A. E. Goresy and G. Donney, *Science*, **161**, No. 3839: 363 (1968).
 75. H. Brogle, *Papers Presented at a Meeting of the SCI Food Group Food Engineering Panel (4 February 1982, London)*.
 76. V. V. Pokropivny and V. L. Bekenev, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, **13**: 415 (2005).
 77. V. Pokropivny, A. Smolyar, A. Pokropivny, V. Kuts, and R. Parteh, *Abstracts of 8-th Applied Diamond Conference 'Nano-Carbon-2005'* (Illinois, Argonne, USA: Argonne National Laboratory: 2005).
 78. V. V. Pokropivny, A. S. Smoljar, A. V. Pokropivny, and V. L. Bekenev, *Abstracts of 2nd International Workshop 'Smart Materials and Structures'* (Kiev: 2007), p. 140.
 79. V. Pokropivny, A. Smolyar, A. Pokropivny, V. Bekenev, V. Kuts, and R. Parteh, *Abstracts of Applied Diamond Conference Nano-Carbon' (May 15–19, 2005)*, p. 24.
 80. A. Szymanski, E. Abgarowicz, A. Bakon, A. Niedbalska, R. Salacinski, and J. Sentek, *Diamond and Related Materials*, **3**: 234 (1995).
 81. W. S. Ewersole, *Syntesis of Diamond* (Patent 3030187 USA. Publ. 17.04.1962).

REFERENCES

1. A. E. Fersman, *Izbrannyye Trudy* (Moscow: Izd. AN SSSR: 1960), vol. IV (in Russian).
2. M. D. Bondarenko, V. G. Gurin, L. I. Alistratov, G. P. Mihailenko, and K. I. Sokolov, *Fizika i Tekhnika Vysokikh Davleniy*, **5**: 80 (1981) (in Russian).
3. A. G. Bulakh and K. G. Bulakh, *Fiziko-Khimicheskie Svoistva Mineralov i Komponentov Gidrotermal'nykh Rastvorov* (Leningrad: Nedra: 1978) (in Russian).

4. A. A. Val'ter, G. K. Eremenko, V. N. Kvasnitsa, and Yu. A. Polkanov, *Udarnyye Metamorfogennyye Mineraly Ugleroda* (Kiev: Naukova Dumka: 1992) (in Russian).
5. G. P. Vdovykin, *Uglerodistoe Veshchestvo Meteoritov* (Moscow: Nauka: 1967) (in Russian).
6. L. F. Vereshchagin, E. N. Yakovlev, L. N. Buchnev, and B. K. Dymov, *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, **15**, No. 2: 316 (1977) (in Russian).
7. K. T. Vil'ke, *Vyrashchivanie Kristallov* (Leningrad: Nedra: 1977) (in Russian).
8. D. K. Voznyak, *Mikrovklyuchennya ta Rekonstruktsiya Umov Ehdogennogo Mineraloutvorenniya* (Kyiv: Naukova Dumka: 2007) (in Ukrainian).
9. Yu. K. Vorob'ev, *Zakonomernosti Rosta i Ehvolutsii Kristallov Mineralov* (Moscow: Nauka: 1990) (in Russian).
10. V. V. Garbuz and V. V. Zakharov, *Nanostrukturnoe Materialovedenie*, No. 1: 74 (2007) (in Russian).
11. I. T. Goronovskiy, Yu. P. Nazarenko, and E. F. Nekryach, *Kratkiy Spravochnik po Khimii* (Kiev: Naukova Dumka: 1974) (in Russian).
12. S. Guzik and Ya. Oblakovskiy, *Iskusstvennyye Monokristally* (Moscow: Metallurgiya: 1975) (in Russian).
13. B. V. Deryagin and D. V. Fedoseev, *Rost Almaza i Grafita iz Gazovoi Fazy* (Moscow: Nauka: 1977) (in Russian).
14. V. V. Digonskiy and S. V. Digonskiy, *Zakonomernosti Obrazovaniya Almaza* (Saint-Petersburg: Nedra: 1992) (in Russian).
15. R. L. Dunin-Barkovskiy, A. R. Dunin-Barkovskiy, O. V. Drozdova, S. S. Kolyago, E. M. Kozhbakhteev, E. E. Lisitsyna, A. A. Mar'in, and V. A. Smirnov, *Trudy Mezhdunarodnoi Konferentsii 'Kristally: Rost, Svoistva, Real'naya Struktura, Primenenie' (18–22 Oct., 1999, Aleksandrov)*, vol. 1, p. 370 (in Russian).
16. N. I. Eremin, *Nemetallicheskie Poleznyye Iskopaemye* (Moscow: Izd. MGU: 1991) (in Russian).
17. T. P. Zhuze, *Szhatyye Gazy Kak Rastvoriteli* (Moscow: Nauka: 1974) (in Russian).
18. V. S. Zubkov, *Geokhimiya*, No. 2: 131 (2001) (in Russian).
19. Ya. A. Kalashnikov, *Fizicheskaya Khimiya Veshchestv pri Vysokikh Davleniyakh* (Moscow: Vysshaya Shkola: 1987) (in Russian).
20. Ya. A. Kryl', *Vysokotemperaturnoe Gazostaticheskoe Uplotnenie Nitrida Kremniya* (Kiev: Naukova Dumka: 1993) (in Russian).
21. A. V. Kurdyumov, V. F. Britun, N. I. Borimchuk, and V. V. Yarosh, *Martensitnyye i Diffuzionnyye Prevrashcheniya v Uglerode i Nitride Bora pri Udarnom Szhatii* (Kiev: Kupriyanova O. O.: 2005) (in Russian).
22. A. V. Kurdyumov, V. F. Britun, N. I. Borimchuk, V. V. Yarosh, and V. Yu. Kulikovskiy, *Tezisy Dokladov 'Noveishie Tekhnologii v Poroshkovo Metallurgii i Keramike'* (Kiev: IPM: 2003), p. 265 (in Russian).
23. A. V. Kurdyumov, V. G. Malogolovets, N. V. Novikov, A. N. Pilyankevich, and L. A. Shul'man, *Polimorfnyye Modifikatsii Ugleroda i Nitrida Bora: Spravochnik* (Moscow: Metallurgiya: 1994) (in Russian).
24. A. V. Kurdyumov and F. N. Pilyankevich, *Fazovye Prevrashcheniya v Uglerode i Nitride Bora* (Kiev: Naukova Dumka: 1979) (in Russian).
25. A. G. Lepeshkov and A. R. Vodyanik (Rostov-on-Don: SIC ED 'GORO') (in Russian); www.extract.ru/publ/s7.html.
26. S. I. Lebedeva, *Opredelenie Mikrotverdosti Mineralov* (Moscow: Izd. AN SSSR:

- 1963) (in Russian).
27. L. I. Man, Yu. A. Malinovskiy, and S. A. Semiletov, *Kristallografiya*, **35**, No. 4: 1029 (1990) (in Russian).
 28. Yu. P. Mel'nik, *Termodinamicheskie Svoistva Gazov v Usloviyakh Glubinnogo Petrogeneza* (Kiev: Naukova Dumka: 1978) (in Russian).
 29. D. I. Mendeleev, *Osnovy Khimii* (Moscow–Leningrad: Goskhimizdat: 1947), vol. 1 (in Russian).
 30. Yu. V. Naidich, G. A. Kolesnichenko, V. N. Sergeenkova, and V. A. Mel'nikova, *Adheziya Rasplavov i Paika Materialov* (Kiev: IPM: 1999), No. 34: 59 (in Russian).
 31. V. I. Nedostup, E. P. Gal'kevich, and E. S. Kaminskiy, *Termodinamicheskie Svoistva Gazov pri Vysokikh Temperaturakh i Davleniyakh* (Kiev: Naukova Dumka: 1990) (in Russian).
 32. E. A. Nikitina, *Rentgenograficheskoe Issledovanie i Komp'yuternoe Modelirovanie Uglerodnykh Materialov* (Petrozavodsk: 2003) (in Russian); <http://plasma.karelia.ru/>.
 33. N. V. Novikov, V. L. Solozhenko, and V. Z. Turkevich, *Dopovidi NAN Ukrainy*, **12**: 90 (2003) (in Russian).
 34. V. S. Ostrovskiy, Yu. S. Virgil'ev, V. I. Kostikov, and N. N. Shipkov, *Iskusstvennyy Grafit* (Moscow: Metallurgiya: 1986) (in Russian).
 35. V. A. Petrovskiy, E. N. Yakovlev, and V. P. Filonenko, *Vestnik Instituta Geologii Komi NTs UrO RAN*, **3**: 9 (2004) (in Russian).
 36. V. V. Pokropivny, *Nanostrukturnoe Materialovedenie*, **1**: 39 (2005) (in Russian).
 37. V. V. Pokropivny and A. V. Pokropivny, *Fizika Tverdogo Tela*, **46**, No. 2: 380 (2004) (in Russian).
 38. V. V. Pokropivny, A. V. Pokropivny, V. V. Skorokhod, and A. V. Kurdyumov, *Dop. AN Ukrainy*, **4**: 112 (1999) (in Russian).
 39. V. V. Pokropivny, V. V. Skorokhod, V. L. Bekenev, A. V. Pokropivny, and A. S. Smolyar, *Tezisy Pyatoi Mezhdunarodnoi Konferentsii 'Materialy i Pokrytiya v Ekhstremal'nykh Usloviyakh: Issledovaniya, Primenenie, Ekhkologicheski Chistyye Tekhnologii Proizvodstva i Utilizatsii Izdeliy'* (Bol'shaya Yalta, Crimea, Ukraine: 2008), p. 57 (in Russian).
 40. V. V. Pokropivny, A. S. Smolyar, S. M. Maloshtan, V. O. Kuts, V. G. Gurin, O. P. Arkhipov, O. V. Pokropivny, and V. O. Barkholenko, *Fluidnyi Sintez Novykh Polimorfnykh Modyfikatsiy Vugletsyu i Nitrydu Boru* (Kyiv: Alfa-Reklama: 2010) (in Ukrainian).
 41. V. V. Pokropivny, A. S. Smolyar, and A. V. Pokropivny, *Fizika Tverdogo Tela*, **49**: No. 3: 562 (2007) (in Russian).
 42. V. V. Pokropivny, A. S. Smolyar, A. V. Pokropivny, and V. V. Skorokhod, *Tezisy Dokladov Mezhdunarodnoi Konferentsii 'Noveishie Tekhnologii v Poroshkovo Metallurgii i Keramike'* (Kiev: 2003), p. 274 (in Russian).
 43. E. Redder, *Fluidnyye Vklyucheniya v Mineralakh* [Fluid Inclusions in the Minerals] (Moscow: Mir: 1987), vol. 1 (Russian translation).
 44. E. Redder, *Fluidnyye Vklyucheniya v Mineralakh* [Fluid Inclusions in the Minerals] (Moscow: Mir: 1987), vol. 2 (Russian translation).
 45. A. P. Rudenko, I. I. Kulakova, and V. L. Skvortsova, *Sverkhvyordyye Materialy: Sintez, Svoistva, Primenenie* (Kiev: Naukova Dumka: 1983) (in Russian).
 46. A. S. Smolyar, *Sverkhverdyye Materialy*, **3**: 5 (1993) (in Russian).

47. A. S. Smolyar, *Sverkhtverdyye Materialy*, **5**: 13 (1996) (in Russian).
48. A. S. Smolyar, V. O. Barkholenko, V. O. Kuts, V. G. Gurin, O. P. Arkhipov, S. M. Maloshtan, M. A. Razvadovs'kyi, V. P. Svyato, and A. P. Klymovych, *Sposib Syntezu Kristalichnykh Materialiv, Perevazhno Oksydnykh* (Patent Ukrainy na Vynakhid No. 31415. Promyslova Vlasnist': Bul., No. 6 (2002). Prioritet vid 27.08.1998) (in Ukrainian).
49. A. S. Smolyar, V. A. Barkholenko, V. A. Kuts, V. G. Gurin, A. P. Arkhipov, A. N. Titenko, and S. N. Maloshtan, *Stendovyi Doklad na Mezhdunarodnoi Konferentsii 'NR-2000'* (Donetsk: 2000) (in Russian).
50. A. S. Smolyar, V. A. Kuts, V. G. Gurin, A. P. Arkhipov, V. A. Barkholenko, S. N. Maloshtan, A. N. Titenko, and L. I. Proskurko, *Tezisy Dokladov Mezhdunarodnoi Konferentsii 'ICHMS-2001' (16–22 Sept., 2001, Alushta, Crimea, Ukraine: 2011)*, p. 544 (in Russian).
51. A. S. Smolyar and V. R. Malik, *Sverkhtverdyye Materialy*, **2**: 35 (1996) (in Russian).
52. A. S. Smolyar, V. V. Pokropivny, V. Depmeyer, A. V. Pokropivny, V. A. Kuts, V. G. Gurin, A. P. Arkhipov, V. A. Barkholenko, S. N. Maloshtan, and S. A. Arkhipov, *Tezisy Pyatoi Mezhdunarodnoi Konferentsii 'Materialy i Pokrytiya v Ehkstremal'nykh Usloviyakh: Issledovaniya, Primenenie, Ehkologicheski Chistyie Tekhnologii Proizvodstva i Utilizatsii Izdeliy' (Bol'shaya Yalta, Crimea, Ukraine: 2008)*, p. 129 (in Russian).
53. A. S. Smolyar, Yu. I. Sozin, V. A. Barkholenko, S. N. Maloshtan, V. A. Kuts, V. G. Gurin, A. P. Arkhipov, A. Yu. Gerasimov, N. A. Razvadovskiy, and A. N. Titenko, *Sverkhtverdyye Materialy*, **2**: 79 (2002) (in Russian).
54. A. Smolyar, Yu. Sozin, V. Barkholenko, S. Maloshtan, V. Kuts, V. Gurin, A. Arkhipov, A. Gerasimov, N. Razvadovskiy, and A. Titenko, *Stendovyi Doklad na Mezhdunarodnoi Konferentsii 'Science for Materials in the Frontier of Centuries' Advantages and Challenges' (4–8 November, 2002, Kyiv, Ukraine)* (in Russian).
55. *Vzaimodeistvie Fluid–Poroda pri Metamorfizme* [Fluid–Rock Interactions During Metamorphism] (Eds. J. V. Walther and B. J. Wood) (Moscow: Mir: 1989) (Russian translation).
56. *Sovremennaya Tekhnika i Metody Ehksperimental'noi Mineralogii* (Moscow: Nauka: 1985) (in Russian).
57. V. I. Sokolov and I. V. Stankevich, *Uspekhi Khimii*, **62**, No. 5: 455 (1993) (in Russian).
58. V. L. Solozhenko, *Doklady AN SSSR*, **301**, No. 1: 147 (1988) (in Russian).
59. I. V. Stankevich, M. V. Nikerov, and D. A. Bochvar, *Uspekhi Khimii*, **53**, No. 7: 1101 (1984) (in Russian).
60. E. A. Sukharev, V. P. Filonenko, V. A. Davydov, and V. A. Petrovskiy, *Materialy Konferentsii 'Struktura, Veshchestvo, Istoriya Litosfery Timano-Severoural'skogo Segmenta'* (Syktyvkar: 2007), p. 198 (in Russian).
61. Yu. M. Tairov and V. F. Tsvetkov, *Tekhnologiya Poluprovodnikovyykh i Dielektricheskikh Materialov* (Moscow: Vysshaya Shkola: 1990) (in Russian).
62. E. Yu. Tonkov, *Fazovyye Prevrashcheniya Soedineniy pri Vysokom Davlenii: Spravochnik* (Moscow: Metallurgiya: 1988), vol. 1 (in Russian).
63. V. I. Trefilov, D. V. Schur et al., *Fullereny — Osnova Materialov Budushchego* (Kiev: Adef-Ukraina: 2001) (in Russian).
64. V. Z. Turkevich, A. I. Borimskiy, N. V. Novikov et al., *Sverkhtverdyye Materialy. Poluchenie i Primenenie. 6 vols.* (Kiev: V. N. Bakul' ISM–IPC

- ‘Alkon’ NANU: 2003), vol. 1 (in Russian).
65. J. M. C. Williams and G. H. Sprenger, *Chetvyortoe Sostoyanie Materii: Sostoyanie DELTA* [The 4th State of Matter: The Delta State]; arXiv:physics/9904001 (Russian translation).
 66. D. V. Fedoseev, B. V. Deryagin, and V. P. Varnin, *Doklady AN SSSR*, **228**: No. 2: 371 (1976) (in Russian).
 67. D. V. Fedoseev, N. V. Novikov, A. S. Vishnevskiy, and I. G. Teremetskaya, *Almazy: Spravochnik* (Kiev: Naukova Dumka: 1981) (in Russian).
 68. V. G. Feklichev, *Diagnosticheskie Spektry Mineralov* (Moscow: Nedra: 1977) (in Russian).
 69. I. N. Frantsevich, G. G. Gnesin, A. V. Kurdyumov, G. G. Karyuk, A. V. Bochko, and N. P. Semenenko, *Sverkhtverdye Materialy* (Kiev: Naukova Dumka: 1980) (in Russian).
 70. T. G. Shumilova, *Mineralogiya Samorodnogo Ugleroda* (Avtoreferat Diss. ... Dr. Geol.-Mineral. Sci.) (Sankt-Petersburg: 2003) (in Russian).
 71. *XIII Rossiyskoe Soveshchanie po Ehksperimental'noi Mineralogii: Tezisy Dokladov* (Chernogolovka: 1995) (in Russian).
 72. R. B. Aust and H. G. Drickamer, *Science*, **140**, No. 3568: 817 (1963).
 73. L. Chordia and J. L. Martinez, *Laboratory Focus*, **6**, No. 1 (2002).
 74. A. E. Goresy and G. Donney, *Science*, **161**, No. 3839: 363 (1968).
 75. H. Brogle, *Papers Presented at a Meeting of the SCI Food Group Food Engineering Panel (4 February 1982, London)*.
 76. V. V. Pokropivny and V. L. Bekenev, *Fullerenes, Nanotubes, and Carbon Nanostructures*, **13**: 415 (2005).
 77. V. Pokropivny, A. Smolyar, A. Pokropivny, V. Kuts, and R. Parteh, *Abstracts of 8-th Applied Diamond Conference 'Nano-Carbon-2005'* (Illinois, Argonne, USA: Argonne National Laboratory: 2005).
 78. V. V. Pokropivny, A. S. Smoljar, A. V. Pokropivny, and V. L. Bekenev, *Abstracts of 2nd International Workshop 'Smart Materials and Structures'* (Kiev: 2007), p. 140.
 79. V. Pokropivny, A. Smolyar, A. Pokropivny, V. Bekenev, V. Kuts, and R. Parteh, *Abstracts of Applied Diamond Conference Nano-Carbon' (May 15-19, 2005)*, p. 24.
 80. A. Szymanski, E. Abgarowicz, A. Bakon, A. Niedbalska, R. Salacinski, and J. Sentek, *Diamond and Related Materials*, **3**: 234 (1995).
 81. W. S. Ewersole, *Syntesis of Diamond* (Patent 3030187 USA. Publ. 17.04.1962).