

УДК 548

**А. В. Лысенко** (г. Киев)  
gart.ua@i.ua

## **Структурные и механохимические особенности фаз высокого давления, образующихся при $p$ , $T$ - и $p$ -обработке графита**

*На основе высокомолекулярной модели перехода графит  $\rightarrow$  алмаз предложен механизм синтеза неравновесных напряженных фаз высокого давления, которые образуются вследствие отклонения процесса  $3d$ -полимеризации  $2d$ -сеток графита от маршрута реакции графит  $\rightarrow$  алмаз и блокируют синтез алмаза. Рассмотрены барические критерии синтеза основных углеродных фаз высокого давления. Обсуждаются структурные модели нового сверхтвердого углерода, образующегося при холодной  $p$ -обработке графита, предложенные американскими, китайскими и российскими учеными.*

**Ключевые слова:** высокомолекулярная структура, новый сверхтвердый углерод, фазы высокого давления, фазовый переход.

Появление новых необычных форм углерода всегда вызывало повышенный интерес среди материаловедов различного профиля. Основными объектами исследования настоящей работы являются новые сверхтвердые углеродные продукты холодной химической сварки, а точнее, химической  $3d$ -полимеризации пакета  $2d$ -сеток графита.

Цель работы – исследование структуры и молекулярно-химического механизма синтеза продуктов, образующихся в результате холодной барообработки графита в области  $p = 15\text{--}20$  ГПа при  $T \approx 300$  К.

### **МЕХАНИЗМ И СТРУКТУРА ПРОДУКТОВ $p$ - $3d$ -ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГРАФИТА**

В качестве исходных представлений для моделирования вышеуказанных явлений в работе использована молекулярно-химическая модель прямого фазового превращения графит  $\rightarrow$  алмаз, предложенная в [1, 2], где в рамках высокомолекулярных представлений графит рассматривали как пакет полигексациклических  $2d$ -сеток углерода (т. е.  $2$ -мерных) с тригональными сетчатыми узлами. В свою очередь алмаз представляет собой полигексациклическую  $3d$ -сетку углерода (т. е.  $3$ -мерную) с тетрагональными сетчатыми узлами. Высокомолекулярная природа графита и алмаза обусловлена тем, что для них коэффициенты атомной самодиффузии углерода (т. е. сетчатых узлов) равны нулю вплоть до температуры сублимации рассматриваемых форм углерода [3, 4]. Химический механизм реакции графит  $\rightarrow$  алмаз представлен на рис. 1.

Как известно, длины химических  $\sigma$ -C–C-связей, а также валентные углы между ними в графите и в алмазе жестко детерминированы экстремальными силовыми константами их деформации [5–7]. Жесткая направленность  $\sigma$ -C-связей в графите и в алмазе предопределяет стереорегулярный характер поперечного сшивания  $2d$ -сеток графита (см. рис. 1), а также кристаллоренти-

© А. В. ЛЫСЕНКО, 2014

рованный характер самого фазового превращения графит → алмаз. При поперечном сшивании происходит также превращение тригональных  $sp^2$ -гибридизированных сетчатых узлов графита в тетрагональные  $sp^3$ -гибридизированные сетчатые узлы алмаза.

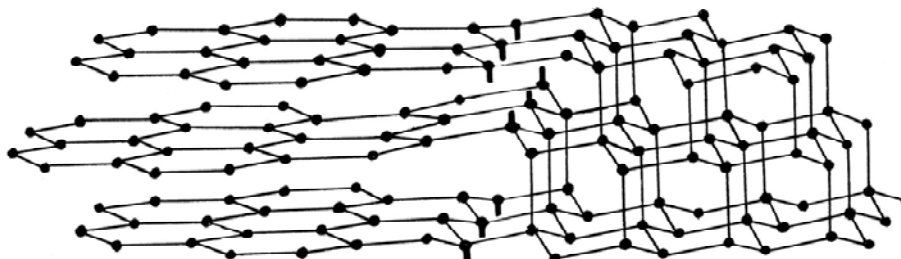


Рис. 1. Молекулярно-химическая модель прямого реактивного фазового превращения графит → алмаз, протекающего путем стереорегулярной гексациклизации при поперечном сшивании базисных  $2d$ -сеток графита.

Кристаллориентационные соотношения для перехода графит → алмаз сводятся в основном к условию параллельности наиболее плотноупакованных плоскостей и наиболее плотноупакованных кристаллографических направлений в исходной и конечной фазах превращения. Вышеуказанные кристаллориентационные условия выглядят следующим образом:

$$\begin{aligned} (002)_g &\parallel (111)_a; \\ \langle \bar{1}20 \rangle_g &\parallel \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle_a; \\ \langle 010 \rangle_g &\parallel \langle 2\bar{1}\bar{1} \rangle_a. \end{aligned}$$

Поперечное  $p$ -сшивание наступает при сжатии пакета базисных слоев графита до межслойных расстояний, сравнимых с межплоскостным расстоянием  $(111)$  в алмазе. Барический критерий начала реакции графит → алмаз указан, в частности, в [8]. Реальная кристаллография поперечного сшивания в графите достаточно разнообразна и его продукты не ограничиваются одним лишь алмазом. Кроме алмаза в результате поперечного сшивания  $2d$ -сеток графита могут образовываться и другие политипы, известные в кристаллографии [9] как полигексациклические тетраэдрические политипы (в данном случае углерода), которые обозначаются как политипы- $nh$ , где  $h$  – обозначает гексагональную установку, а  $n$  – количество сшитых графитных слоев в элементарной ячейке политипа- $nh$ . Таким образом, алмаз тождественен политипу алмаз- $3h$ , а лонсдейлит – политипу алмаз- $2h$ . Все политипы алмаза- $nh$  являются слабонапряженными, кроме самого алмаза. Однако кристаллография поперечного  $p$ -сшивания графита не ограничивается лишь одними слабонапряженными полигексациклическими политипами углерода. Кроме полигексациклического класса тетраэдрических политипов может существовать также еще и гетероциклический класс сильно напряженных тетраэдрических политипов углерода. Назовем (условно) напряженные гетероциклические политипы углерода квазиалмазами- $nh$ .

На рис. 2 представлена упрощенная схема структурной модели квазиалмаза- $2h$ , содержащая 50 % гексациклов в базисных слоях, а также 25 % тетрациклов и 25 % октациклов, расположенных между базисными полигексацик-

лическими сетками квазиалмаза- $2h$ . Существенным активирующим фактором для  $P$ -синтеза квазиалмазов является низкотемпературная сдвиговая деформация слоев графита в плоскостях базиса друг относительно друга, а также возникающая при этом фрикционная активация, заметно усиливающаяся вследствие возрастающей гофрировки базисных слоев графита в условиях его сжатия. Теоретическое количество алмазов- $nh$  при  $n \leq 50$  составляет  $\sim 10^3$ . Однако на практике в углероде обнаружено существование только двух вышеуказанных политипов, тогда как, например, в  $\text{SiC-}nh$  реально существует  $\sim 10^2$  полигексациклических тетраэдрических политипов. Количество моделей сверхтвердого углерода, построенных по принципу гетероциклического поперечного сшивания базисных слоев графита, достигло уже 10 (см., например, [10]), хотя теоретически различных моделей такого же структурного класса может быть предложено на порядки больше.

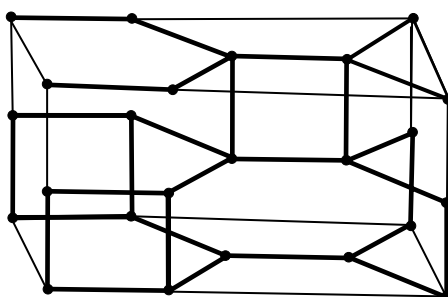


Рис. 2. Схема гетероциклического поперечного сшивания  $2d$ -сеток графита, представленная в пределах элементарной трансляционной ячейки, в возникшей неравновесной напряженной сверхтвердой фазе углерода (квазиалмазе- $2h$ ); гофрировка базисных графитных сеток, сшитых в квазиалмазе- $2h$ , не показана.

Нельзя оставить без внимания также и работу [11], авторы которой утверждают, что ими предложена модель гетероциклического сверхтвердого углерода, имеющего компьютерную плотность на 3 % большую плотности алмаза. В этой связи стоит обратить внимание на следующее обстоятельство. Если в алмазе силы собственного натяжения  $3d$ -сетки уравниваются в ее тетрагональных узлах, то в гетероциклических напряженных фазах углерода равновесие вышеуказанных сил достигается в пределах мультиатомных углеродных кластеров. Общепринятой методики определения атомных координат для вышеуказанных кластеров, находящихся в структуре сильно напряженных  $3d$ -сеток углерода, не существует. Поэтому погрешность в атомной координате в несколько процентов является стандартной для структурной аналитики квазиалмазов- $nh$ . По мнению автора, результаты [11] никак не могут опровергнуть классический постулат фундаментального углеродоведения, согласно которому наиболее плотноупакованными  $2d$ - и  $3d$ -сетчатыми формами углерода (при нормальных  $p$ ,  $T$ -условиях) являются только графит и алмаз, которые кроме того еще и основные термодинамически равновесные фазы углерода [3].

### КРИСТАЛЛОМЕХАНИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ТВЕРДОСТИ ТЕТРАЭДРИЧЕСКИХ ПОЛИТИПОВ УГЛЕРОДА

Актуальность затронутой проблемы становится очевидной после ознакомления с работой [12], согласно которой компьютерная твердость лонсдейлита  $H_{\text{л}} \approx 1,5H_{\text{а}}$ , где  $H_{\text{а}}$  и  $H_{\text{л}}$  – твердость алмаза и лонсдейлита соответствен-

но. Как известно, простейшая модель определения относительной твердости сверхтвердого  $3d$ -сетчатого углерода основана на зависимости

$$H = \frac{\rho}{\rho_a} H_a = \frac{g}{g_a} H_a, \quad (1)$$

где  $H$  – твердость конкурирующего с алмазом изотропного углеродного поликристалла;  $\rho_a$  и  $\rho$  – плотности алмаза и сравниваемой с ним фазы,  $g_a$  и  $g$  – средняя плотность швов между тетрагональными узлами в алмазе и сравниваемой с ним углеродной фазе,  $g_a = 3,52 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$ . Соотношение (1) не учитывает влияние на величину  $H$  пространственной анизотропии в распределении швов в  $3d$ -сетчатом углероде. Так, на молекулярном уровне структуру лонсдейлита можно рассматривать как макромолекулу, полученную путем  $3d$ -полимеризации тригексациклических фуллеренов  $C_8$ , тогда как алмаз можно рассматривать как макромолекулу, полученную путем  $3d$ -полимеризации наиболее плотных полигексациклических тубулярных фуллеренов. Атомная плотность углерода в фуллеренах  $C_8$  лонсдейлита выше, чем атомная плотность в тубулярных фуллеренах алмаза. Для учета влияния пространственной анизотропии распределения швов на величину  $H$  использовано соотношение

$$H = \frac{q}{q_a} H_a, \quad (2)$$

где  $q_a$  и  $q$  – плотности  $\sigma$ -связей, разрываемых в полосе скольжения дислокаций алмаза и сравниваемой с ним фазы при пластической деформации. Расчет последних был ограничен не всей полосой скольжения, а лишь объемом, заключенным между двумя смежными плоскостями наиболее легкого скольжения. Применение соотношения (2) к алмазу- $2h$  дает для твердости изотропного поликристаллического лонсдейлита  $H_l \approx 1,2 H_a$  при  $q_a = 1,8 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$  и  $q_l = 2,2 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$ . Соответственно, для квазиалмаза- $2h$  имеем твердость, составляющую  $0,6 H_a$  при  $q_{\text{квазиалмаза}} = 1,1 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$  и его плотности на 2–3 % меньшей плотности алмаза. В принципе, полученный для лонсдейлита результат согласуется с тем, что мы имеем и для других тетраэдрических поли типов. Так, например, различие между твердостью SiC- $2h$  и SiC- $3h$  не выходит за пределы 20 %, что, в общем, соответствует погрешности в определении твердости алмаза  $\Delta H_a/H_a$ . Более высокий предел текучести для плоскостей тяжелого скольжения в алмазе- $2h$  может привести к тому, что заостренный по некоторым кристаллографическим направлениям монокристалл лонсдейлита будет царапать как моно- так и поликристаллический алмаз. Пониженное значение твердости для квазиалмазов- $nh$  объясняется существованием в их молекулярной структуре октациклов  $C_8$ , которые отсутствуют в структуре алмаза и лонсдейлита и своим присутствием заметно снижают предел текучести квазиалмазов для наиболее легкой системы скольжения. При активации систем среднего и тяжелого скольжения  $H$  (квазиалмаза- $2h$ ) может достигать  $\sim 0,7\text{--}0,9 H_a$ . Вышеприведенной твердости квазиалмаза вполне достаточно, чтобы оставлять царапины на поверхности большинства современных поликристаллических алмазных наковален. Следует отметить, что твердость реально спеченных поликристаллов связана с твердостью бездефектных изотропных поликристаллов  $H_a$  соотношением  $H_{ca} = (1 - \alpha \sqrt{\Delta V/V}) H_a$ , где  $\Delta V/V$  – скачек молекулярного объема при переходе от моле-

кулярной структуры идеального изотропного поликристалла к структуре реально спеченного поликристалла;  $\alpha$  – коэффициент, характеризующий снижение зернограничной адгезии вследствие указанного выше “перехода”, зависящий от степени поверхностной очистки исходного алмазного порошка, а также от  $p$ ,  $T$ -параметров спекания. Значение  $H_{ca}$  характеризуется также обратной зависимостью от линейных размеров спекаемых изделий и для алмазных наковален может существенно уступать величине  $H_a$ . Более подробная информация по спеченным алмазам изложена в [13].

### СТРУКТУРНО- И МЕХАНОХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ УГЛЕРОДНЫХ ФАЗ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ И СВЯЗАННЫХ С НИМИ ПЕРЕХОДОВ

Представленное направление исследований рассмотрено в настоящей работе в связи с поднятой в литературе проблемой рециклизации графита, а точнее преобразования гексациклов  $C_6$ , расположенных в базисных плоскостях графита, в тетрациклы  $C_4$  (см., например, [14]). Однако в литературе молекулярно-химический механизм рециклизации графита отсутствует. Поэтому автор представил его на рис. 3. Такой баропереход сопровождается электронно-атомным превращением  $sp^2 \rightarrow sp^3$ , протекающим в сетчатых узлах в каждом графитном слое.

Показанный схематически на рис. 3 химический механизм лежит в основе перехода графита в новую углеродную фазу высокого давления, названную (условно) суперграфитом, который представляет собой пакет политетрациклических  $2d$ -сеток углерода с тетрагональными сетчатыми узлами. Структурные параметры суперграфита, рассчитанные с приемлемой точностью можно использовать для определения барического критерия перехода графит  $\rightarrow$  суперграфит, подобно тому, как это было сделано в [8] для перехода графит  $\rightarrow$  алмаз, в которой барический критерий перехода определялся по величине давления в исходной фазе в точке ее фазового превращения. Для определения давления в исходной фазе автором было использовано квадратичное приближение смешанного типа, имеющее следующий вид:

$$p = \left( 1 + \frac{V}{m} \frac{\partial m}{\partial p} \frac{\partial m}{\partial V} \right) m \frac{\Delta V}{V},$$

где  $m$  – модуль объемного сжатия исходной фазы;  $V$  – исходный атомный объем;  $\Delta V$  – изменение атомного объема в точке фазового перехода. Производную по объему аппроксимировали зависимостью экспоненциального вида:

$$\frac{\partial m}{\partial V} = \frac{m}{V^2} \Delta V e^{-p_0/p}.$$

В итоге окончательная формула для определения давления перехода в фазу высокого давления приобретает следующий вид:

$$p = \left( 1 + \frac{\partial m}{\partial p} \frac{\Delta V}{V} e^{-p_0/p} \right) m \frac{\Delta V}{V}. \quad (3)$$

Значения давления перехода графит  $\rightarrow$  суперграфит при  $p_0 = 80$  ГПа, вычисленные методом последовательного приближения, представлены в таблице.

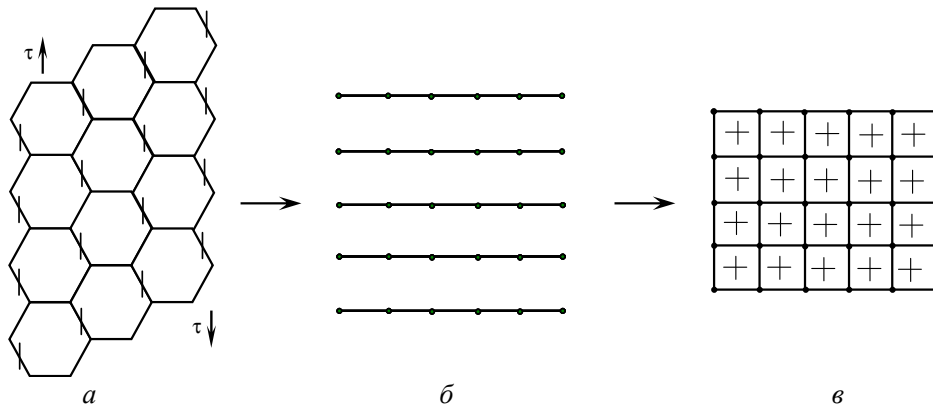


Рис. 3. Схематическая модель бароперехода полигексациклического  $2d$ -сетчатого слоя графита в в политетрациклический  $2d$ -сетчатый слой новой углеродной фазы высокого давления (суперграфита);  $\sigma$ -связи графита, разрываемые в процессе  $p$ -перехода, отмечены штрихами (а); показано расположение смежных слоев суперграфита (б);  $p$ -переход является сдвига активированным; вектор сдвига  $\tau \parallel \langle 110 \rangle$  в  $h$ -установке графита; гофрировка углеродных слоев не показана.

### Структурно- и механохимические характеристики основных баропереходов в системе углерода

Фазовый переход	Число разрываемых $\sigma$ -связей на атом	Число образующихся $\sigma$ -связей	Модуль объемного сжатия исходной фазы $m$ , ГПа	$\frac{\partial m}{\partial p}$	Атомный объем в исходной фазе $V$ , $\text{Å}^3$	Изменение объема при сжатии исходной фазы, $\Delta V/V$	Давление перехода $p$ , ГПа
Графит–алмаз, (ТР)	0	0,5	43	6,3	8,75	0,39	16±2
Графит–квазиалмаз, (ТН, СА)	0	0,5	43	6,3	8,75	0,39	16±2
Графит–суперграфит, (ТН, СА)	0,5	1	320	6,3	8,75	0,3	220±45
Алмаз–суперграфит (ТН, СА)	1	1	443	5,5	5,68	0,26	230±50
Алмаз–металлический углерод, (ТР)	2	0	443	5,5	5,68	0,3	300±60

Примечание: ТР и ТН – термодинамически равновесный и неравновесный переходы соответственно, СА – сдвига активированный баропереход;  $m$  (алмаз) [7],  $\partial m/\partial p$  (алмаз) [15],  $\partial m/\partial p$  (графит) [15].

Фигурирующий в таблице модуль объемного сжатия графита определялся соотношениями как фойгтовского, так ройсовского типа при упругих постоянных  $c_{ij}$  графита [16]:

$$m = \begin{cases} m_R = \frac{2(c_{11} + c_{12} + c_{13})(c_{33} + 2c_{13})}{3(c_{11} + c_{33} + c_{12} + 3c_{13})}, & \text{при } p \leq \sim 10 \text{ ГПа;} \\ m_V = (2c_{11} + c_{33} + 4c_{12} + 2c_{13})/9, & \text{при } p \geq 100 \text{ ГПа.} \end{cases}$$

В таблице приведен также барический критерий перехода алмаз  $\rightarrow$  суперграфит. Для его реализации потребуется значительная двойная сдвиговая активация алмаза:  $\epsilon[\pm <1\bar{1}0 > (111)] \geq \pi/6$ , рвущая поперечные сшивки между слоями (111), и  $\epsilon[\pm <1\bar{1}0 > (11\bar{2})] \leq \pi/6$ , рвущая связи в плоскостях (111), вряд ли реальная для земных условий. Зато в условиях углеродных планет или углеродных звезд такое сочетание баросдвиговых нагрузок вполне реально. Кстати, более популярными в литературе являются другие названия – алмазные звезды и алмазные планеты. Их используют, невзирая на то, что ядра вышеуказанных астрономических объектов могут состоять из жидкого или металлического углерода, а перечень возможных состояний углерода в их оболочках далеко не исчерпывается фазами представленной таблицы. К вышеуказанному перечню фаз можно еще добавить такую ковалентно-металлическую мезофазу углерода как квазиграфит [17], а также субграфит (линейную форму углерода со степенью гексациклизации заметно меньшей 100 %). Возможны и другие формы углерода, частично описанные в [18]. Из числа термодинамически равновесных превращений следует выделить также и превращение алмаз–металлический углерод. Так, при сжатии алмаза до плотности  $\sim 4,5 \text{ г/см}^3$  первоначальная длина  $\sigma(sp^3)$ -связей в алмазе, равная  $1,54 \text{ \AA}$ , уменьшается до величины  $1,42 \text{ \AA}$ , соответствующей длине  $\sigma(sp^2)$ -связей в графите, в котором  $\sigma$ -C–C-связи сопряжены с  $\pi$ -C–C-связями. Однако при плотности  $4,5 \text{ г/см}^3$   $\pi$ -C-связи в углероде будут восстанавливаться не частично, а полностью, поскольку только переход  $\sigma \rightarrow \pi$  для всех валентных электронов может привести систему углерода в наиболее равновесное термодинамическое состояние [3]. Элементарный расчет показывает, что при вышеуказанной плотности в точке перехода  $\sigma \rightarrow \pi$ , приводящего к появлению ОЦК-решетки металлического углерода, при скачке атомного объема в несколько процентов атомный радиус металлического углерода составит  $0,89 \text{ \AA}$ . Полученное значение достаточно близко к величине атомного металлического радиуса бора [19]. Приведенных выше структурных параметров вполне достаточно, чтобы с помощью соотношения (3) определить давление прямого фазового превращения алмаз  $\rightarrow$  металлический углерод (см. таблицу).

### О ПРИМЕСНОЙ СКЛЕРОФИКАЦИИ АЛМАЗА

Стремление найти способы синтеза углерода или же химических соединений на его основе более твердых, чем алмаз, прослеживается во многих работах [11, 12, 20]. Так, в [20] поднимается вопрос склерофикации алмаза азотом. Молекулярный азот  $N_2$ , сконцентрированный в областях алмазного монокристалла, условно названных “азотными пластинами”, вызывает склерофикацию алмаза, не выходящую за пределы погрешности  $\Delta H_a/H_a \approx 20 \%$ . Специфика легирования алмаза азотом  $N_2$  заключается в том, что по крайней мере один из двух атомов молекулы азота заполняет структурную пору в решетке алмаза (рис. 4), при этом концентрация азота в “азотных пластинах” может приближаться к  $0,01\text{--}1,0 \%$ . В представленной на рис. 4 проекции структура алмаза имеет вид макромолекулы, полученной путем  $3d$ -полимеризации наиболее плотных полигексациклических тубулярных фуллеренов, оси которых ориентированы перпендикулярно плоскости рисунка.

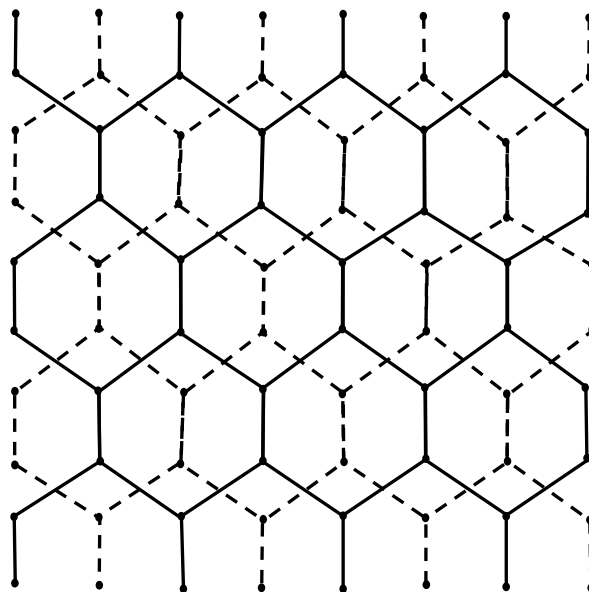


Рис. 4. Проекция  $\sigma$ -связей углеродной  $3d$ -сетки алмаза на плоскость  $(110)$  алмазного кристалла; пунктирными линиями показана проекция виртуальной  $3d$ -сетки, узлами которой являются структурные поры алмазной решетки; атомная и виртуальная  $3d$ -сетки кристаллографически эквивалентны (радиусы структурных пор равны атомным радиусам углерода) и смещены друг относительно друга на вектор  $\pm\langle 111 \rangle/2$ .

С точки зрения дислокационных представлений атомы азота в структурных порах алмаза являются стопорами дислокаций. Дислокационные скопления, собирающиеся перед стопорами дислокаций в алмазе, как правило, незначительны по своей длине. Последнее объясняется тем, что в поле напряжений октациклы, содержащиеся в ядрах дислокаций алмаза [9], относительно легко могут сливаться в нанотрещины, что существенно ограничивает эффект склерофикации алмаза за счет “алмазных пластин”. Поэтому легирование алмаза должно быть направлено не на создание в алмазе разбросанных по кристаллу дислокационных стопоров, а на блокирование всех возможных дислокационных источников, по крайней мере, в системах наиболее легкого скольжения. Вышеуказанная задача может быть решена путем равномерного примесного легирования структурных пор алмазной решетки либо пор, образующихся на границах зерен в изотропном алмазном поликристалле. На начальной стадии решения вышеуказанной задачи, возможно, стоит ограничиться поверхностной склерофикацией и лишь легированием субалмаза (двумерной формы углерода со степенью стереомеризации заметно меньшей 100 %). Тем более, что субалмаз – неграфитируемая форма углерода [21], которая не боится графитации под воздействием мощных потоков ионов  $B^{3+}$ ,  $N^{3+}$  или  $C^{4+}$ . Однако, даже сильно легированный субалмаз вряд ли превратится в супералмаз. Под термином супералмаз в [22] была обозначена  $3d$ -сетчатая молекулярная форма на основе углерода, отличающаяся от алмаза и лонсдейлита более высокой плотностью и твердостью. Для эффективной блокировки дислокационного генезиса потребуется внедрить хотя бы один примесный атом на одну элементарную кубическую ячейку алмаза, что соответствует уровню легирования  $\sim 1,1\rho_a$ . Прогнозировать более высокий уровень примесного легирования алмаза достаточно рискованно, поскольку в итоге можно получить нестабильную или даже распадающуюся при нор-



мальных  $p$ ,  $T$ -условиях форму углерода. Более высокий уровень доступен лишь для гетероатомного легирования алмазной решетки, который может быть связан с внедрением одного примесного иона В или N в одну элементарную ромбоэдрическую ячейку алмаза. При этом могут быть синтезированы более твердые, чем алмаз, новые сверхтвердые химические соединения  $C_2V$  и  $C_2N$ .

### ОБСУЖДЕНИЕ И ВЫВОДЫ

Сопоставляя результаты [11] с данными таблицы можно сделать вывод о том, что в области холодной химической сварки графитных слоев при  $p = 15\text{--}20$  ГПа может иметь место только поперечное сшивание  $2d$ -сеток графита, тогда как рециклизация  $C_6 \rightarrow C_4$  в базисе потребует давления, на порядок превосходящего вышеприведенный  $p$ -диапазон. Максимальное давление сжатия, достижимое как при статическом, так и при динамическом нагружении, сейчас не превышает  $150\text{--}200$  ГПа, что не позволяет сжать алмаз до плотности  $4,5$  г/см<sup>3</sup>, соответствующей фазовому переходу алмаз  $\rightarrow$  металлический углерод. Поэтому опубликованное в [23] сообщение о сжатии алмаза до плотности  $5,5$  г/см<sup>3</sup> в неизменном фазовом состоянии неадекватно с точки зрения возможностей существующих баротехнологий. Сообщение о переходе алмаз  $\rightarrow$  металлический углерод при  $p < 100$  ГПа автор вообще отказывается комментировать, поскольку не секрет, что по количеству опубликованных в научной литературе артефактов углерод уверенно бьет все рекорды. Наибольшее число опубликованных артефактов связано с описанием новых углеродных фаз и не только метеоритного или кратерного генезиса. В настоящее время в картотеке автора насчитывается около четырех десятков неизвестных ранее углеродных фаз (не имеющих независимого подтверждения), что гораздо меньше количества новых фаз углерода, прогнозируемых теоретически. Чтобы подаваемый материал был еще более адекватным, затронем также и проблему влияния избыточной энергии напряжения тетрациклов  $C_4$ , содержащихся в квазиалмазах- $nh$ , на стабильность нового сверхтвердого углерода. Данных по прямому определению избыточной энергии напряжения углеродных  $3d$ -сеток в квазиалмазах- $nh$  в литературе нет. Однако можно использовать не прямые методы оценки энергии напряженного состояния в квазиалмазах. Для этого воспользуемся данными [5], согласно которым избыточная энергия напряжения в шести углеродных тетрациклах кубана  $C_8H_8$  составляет  $695$  кДж/моль. В расчете на один цикл  $C_4$  приведенная величина, уменьшенная в  $6$  раз, составит  $\sim 1/3$  от энергии свободного углеродного радикала  $\dot{C}$  в алмазе<sup>1</sup>.

Как известно, углеродные радикалы содержатся в ядрах дислокаций в алмазе [9]. При предельной плотности дислокаций в алмазе<sup>2</sup>, составляющей

<sup>1</sup> Энергия свободного радикала  $\dot{C}$  равна половине энергии  $\sigma$ -связи в алмазе; последняя составляет  $356$  кДж/моль [24]. В силу особого сродства между  $\sigma$ - и  $\pi$ -связями углерода в ядрах дислокаций, на поверхности кристаллов, а также на границе раздела фаз происходит частичная инактивация свободных радикалов  $\dot{C}$ , связанная с потерей от  $1/3$  до  $2/3$  избыточной энергии  $\dot{C}$  вследствие повышения порядка трех смежных с радикалом  $\sigma$ -С-связей и переходом  $\sigma$ -связей в слабосопряженное состояние.

<sup>2</sup> В рамках модели хаотичного распределения дислокаций несколько завышенная (в пределах одного порядка) максимальная плотность дислокаций в алмазе может быть рассчитана из скачка атомного объема, связанного с переходом монокристаллическое  $\rightarrow$  аморфное состояние, составляющего  $\sim 2\text{--}3$  %. Используем данную модель и введем в тубулярный фуллерен (рис. 4) шестидесятиградусную дислокацию [9], линия которой параллельна оси фуллерена. При этом объем дефектного фуллерена увеличится при-

$\sim 3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ , и наступающей вслед за этим его аморфизации, концентрация  $\dot{C}$  не будет превышать 0,6 %.

Таким образом, с учетом предельной концентрации  $\dot{C}$ -радикалов в алмазе, а также вышеприведенного соотношения между избыточной энергией тетрацикла и энергией радикала  $\dot{C}$ , значение предельной концентрации тетрациклов  $C_4$  в  $3d$ -сетчатом углероде как с учетом эффекта инактивации свободных радикалов, так и без него, не может превышать 2–6 %. При более высокой концентрации тетрациклов  $C_4$   $3d$ -сетчатый углерод будет спонтанно графитироваться даже при нормальных  $p, T$ -условиях под влиянием незначительных иницирующих воздействий. Заметим, что в структуре квазиалмазов- $nh$  концентрация тетрациклов в несколько раз превышает предельную. Последнее означает, что после холодной  $p$ -обработки графита сохранить образовавшиеся под ее влиянием новые напряженные сверхтвердые фазы углерода практически невозможно. Тем не менее структурные расчеты десятка несуществующих при нормальных  $p, T$ -условиях новых сверхтвердых напряженных фаз углерода были доведены до атомных координат (см., например, [10]). По мнению автора, решаемые в подобных работах научные задачи вполне актуальны и даже более актуальны, чем, например, структурные расчеты различных реально существующих политипов  $SiC-nh$ , доведенные до атомных координат. Кстати, структурные расчеты доведены до атомных координат лишь для нескольких процентов реально существующих политипов  $SiC-nh$ . Сложившаяся ситуация объясняется особым статусом углерода как уникального объекта в современном материаловедении. И это не удивительно, поскольку макромолекулярный неорганический углерод в различных модификациях – это сверхтвердые и жаростойкие материалы, суперабсорбенты, материалы с феноменальными полупроводниковыми свойствами и даже, возможно, новые супервзрывчатые вещества<sup>3</sup>, а также другие материалы на

---

мерно в 1,3 раза. Чтобы получить вышеупомянутый скачек атомного объема, потребуется решить следующее уравнение:  $(1,3 + n)/(1 + n) = 1,02-1,03$ , где  $n$  характеризует число бездефектных фуллеренов, приходящихся на один дефектный фуллерен. При  $n \approx 10-15$  предельная плотность дислокаций в алмазе будет составлять  $(1-3) \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ .

<sup>3</sup> В последнее время намечается определенный прорыв в решении проблемы холодной  $3d$ -полимеризации фуллеренов, с плотностью превосходящей атомную плотность фуллеренов, образующих структуры алмаза и лонсдейлита (о фуллереновой субструктуре последних см. разделы 2 и 3). Дело в том, что синтезированные на основе вышеуказанных предельноплотных фуллеренов  $3d$ -сетчатые формы углерода имеют большой избыток энергии напряжения углеродного каркаса, кроме того, они образует довольно рыхлую молекулярную структуру, что в сумме резко снижает энергию активации их окисления. Если бы у алмаза энергия активации окисления была более чем на порядок ниже и соответствовала энергии активации детонационного окисления, то алмаз тоже был бы взрывчаткой. Здесь, как и в случае с новым сверхтвердым углеродом, пока что преобладают теоретические разработки. Исследования были начаты с продуктов холодной  $3d$ -полимеризации неискаженных и искаженных углеродных остовов кубана, т. е. для поликубана и полиромбоэдрана (ссылки с комментариями на вышеуказанные работы см. в [25]). Затем исследования были распространены на полипризман и политетраэдран. Полипризман образуется путем замены поперечных шпиков  $\equiv C-C \equiv$  в лонсдейлите на углеродный остов призмана  $C_6H_6$ , а в политетраэдране тетрагональные узлы алмаза- $nh$  заменяются углеродным остовом тетраэдрана  $C_4H_4$  (см. <http://dlib.lastview.com/FVXpress>: углерод по китайски). Не исключено, что в последнем случае в мире более открытой научной информацией оказалось описание молекулярной структуры “нового китайского пороха”, которое несомненно привлечет внимание корифеев современной науки о взрывчатых веществах, основы которой в свое время были заложены еще Альфредом Нобелем.

основе углерода. Среди последних, в первую очередь, заслуживает внимания крайне востребованный материал на основе углерода ( $\geq 70\%$  (ат.)), основой которого является кевлар. Впоследствии были синтезированы и другие углеродные материалы того же класса, имеющие маркировку высокомолекулярных материалов, зарегистрированных под разнообразной чисто технологической символикой. Поскольку в материаловедении марка играет менее принципиальную роль по сравнению с классом, к которому принадлежит рассматриваемый материал, появилась необходимость дать более общее название рассматриваемому классу углеродных материалов. Учитывая важный прикладной аспект использования вышеуказанного класса материалов на основе углерода ему дано (условное) название бронькарбон. Химически несшитым сырьем для бронькарбона служат химически легированные стереорегулярные (нано)цепи субграфита. Химическое легирование предназначено для торможения окисления и взаимодействия бронькарбона с Fe в процессе его эксплуатации, блокирования графитации субграфита при высоких температурах, а также для активирования стереомеризации и образования  $3d$ -сетчатой молекулярной структуры в процессе его синтеза, несмотря на то, что в поперечном сшивании субграфитных цепей в бронькарбоне марки кевлар участвует также и водородная  $\sigma_n$ -связь [26]. Маршрут химической реакции  $3d$ -полимеризации параллельноупакованных  $1d$ -полимеров субграфита протекает в обход термодинамически равновесного графитного состояния углерода. Поэтому синтез бронькарбона характеризуется четко выраженной термодинамической нестабильностью. Наилучшие защитно-боевые материалы из бронькарбона (в частности, бронежилеты) отличаются однородно-высокой степенью стереомеризации (т. е. густоты  $3d$ -сеток, составляющей в шкале стереомеризации  $\sim 10\%$  от степени стереомеризации алмаза [17]), что и обеспечивает высокую их вязкость и прочность, в 5–10 раз превосходящую прочность стали.

По мнению известных углеродоведов, углерод способен преподнести научному миру еще не один сюрприз.

В заключение автор благодарит академиков НАН Украины Ю. С. Липатова и Н. В. Новикова за содействие в работе, выполненной при финансовой поддержке Правительства Украины и МНФ (гранты автора по  $3d$ -сетчатому углероду UBZ000 и UBZ200).

*На основі високомолекулярної моделі переходу графіт  $\rightarrow$  алмаз запропоновано механізм синтезу нерівноважних напружених фаз високого тиску, які утворюються внаслідок відхилення процесу  $3d$ -полімеризації  $2d$ -сіток графіту від маршруту реакції графіт  $\rightarrow$  алмаз і блокують синтез алмазу. Розглянуто баричні критерії синтезу основних вуглецевих фаз високого тиску. Обговорюються структурні моделі нового надтвердого вуглецю, що утворюється при холодній р-обробці графіту, запропоновані американськими, китайськими і російськими вченими.*

**Ключові слова:** високомолекулярна структура, новий надтвердий вуглець, фази високого тиску, фазовий перехід.

*On the basis of the high model of transition graphite  $\rightarrow$  diamond the mechanism of synthesis of nonequilibrium intense high pressure phases, which are formed due to the deviation of the process of  $3d$ -polymerization of  $2d$ -grids of graphite from a route response graphite  $\rightarrow$  diamond and block the synthesis of diamond, is proposed. Considered baric criteria synthesis of the main carbon high pressure phases. Discusses new structural model of superhard carbon produced in cold p-processing graphite proposed American, Chinese and Russian scientists.*

**Keywords:** high-molecular structure, new superhard carbon, high pressure phases, the phase transition.

1. Лысенко А. В., Шульман Л. А. Молекулярная модель кристаллоориентированного фазового превращения графит–алмаз // ДАН УССР. Сер. Б. – 1988. – № 9. – С. 43–45.
2. Lysenko A. V., Pugach E. A., Filipchenko S. I. Conditions for the transformations of graphite-like to diamond-like forms in the carbon and boron nitride systems // High Temp. High Pres. – 1992. – **24**, N 6. – P. 689–696.
3. Лысенко А. В. Химическая природа фазовых превращений в углероде // Сверхтв. материалы. – 1997. – № 6. – С. 71–74.
4. Несмеянов А. Н. Давление пара химических элементов. – М.: Изд-во АН СССР, 1961. – 396 с.
5. Буркерт У., Эллинджер Н. Молекулярная механика. – М.: Мир, 1986. – 364 с.
6. Chemistry and Physics of Carbon / Ed. by P. L. Walker, J. Thrower, P. A. Thrower. – New York: Marcel Dekker JNC, 1973. – Vol. 10. – 272 p.
7. Лысенко А. В. Силовые константы упругой деформации химических  $\sigma$ -связей в алмазе и в сверхтвердых монокристаллах с решеткой сфалерита // Сверхтв. материалы. – 2005. – № 3. – С. 46–56.
8. Шульман Л. А., Лысенко А. В. Барические условия образования единичных поперечных сшивок в графите при его превращении в алмаз // Там же. – 1992. – № 6. – С. 62–63.
9. Шаскольская М. П. Кристаллография. – М.: Высшая школа, 1976. – 392 с.
10. He Ch., Sun L. Z., Zhong J. Prediction of superhard carbon allotropes from the segment combination method // Сверхтв. материалы. – 2012. – № 6. – С. 58–74.
11. Zhu Q., Oganov A. R., Salvado M. et al. Denser than diamond ab initio search for superdense carbon allotropes // Phys. Rev. B. – 2011. – **83**, art. 193410.
12. Pan Z., Sun H., Zhang Y., Chen C. Harder than diamond: superior indentation strength of wurtzite BN and lonsdaleite // Phys. Rev. Lett. – 2009. – **102**, art. 055503.
13. Синтез сверхтвердых материалов / Отв. ред. Н. В. Новиков. – Киев: Наук. думка, 1986. – Т. 1. – 280 с.
14. Boulfelfel S. E., Zhu Q., Oganov A. R. Novel  $sp^3$  forms of carbon predicted by evolutionary metadynamics and analysis of their synthesiability using transition path sampling // Сверхтв. материалы. – 2012. – № 6. – С. 12–24.
15. Упругие постоянные и модули упругости металлов и неметаллов: Справ. / Под ред. И. Н. Францевича. – Киев: Наук. думка, 1982. – 287 с.
16. Blakslée O. L., Proctor D. G., Seldin E. J. et al. Elastic constants of compression annealed pyrolytic graphite // J. Appl. Phys. – 1970. – **41**, N 8. – P. 3373–3382.
17. Лысенко А. В., Полторацкий В. Г., Ткач В. Н. Высокомолекулярные исследования синтеза, структуры и свойств пленок  $\alpha$ -C:H // Сверхтв. материалы. – 2001. – № 4. – С. 15–22.
18. Вдовыкин Г. П. Углеродистое вещество метеоритов. – М.: Наука, 1967. – 256 с.
19. Физико-химические свойства элементов: Справ. / Под ред. Г. В. Самсонова. – К.: Наук. думка, 1965. – 808 с.
20. Соболев Е. В. Тверже алмаза. – Новосибирск: Наука, 1989. – 192 с.
21. Лысенко А. В. О структуре аморфных  $3d$ -сеток алмазоподобного углерода // Сверхтв. материалы. – 2011. – № 2. – С. 93–95.
22. Лысенко А. В. Молекулярная связь между параметрами пластического течения, твердостью и строением наиболее плотных форм углерода // Там же. – 2003. – № 3. – С. 16–24.
23. McSkimin H. J., Andreatch P., Jr. Elastic moduli of diamond as a function of pressure and temperature // J. Appl. Phys. – 1972. – **43**, N 7. – P. 2944–2949.
24. Краткий справочник по химии / Под ред. О. Д. Куриленко. – К.: Наук. думка, 1965. – 836 с.
25. Евтушенко А. В., Смирнов Б. Б., Шляпочников В. А. и др. Теоретическая оценка энергетических характеристик нитро- и нитразпроизводных ненапряженных каркасных алифатических структур // Изв. РАН. Сер. хим. – 1996. – № 2. – С. 330–334.
26. Коулсон Ч. Валентность. – М.: Мир, 1965. – 426 с.

Ин-т сверхтвердых материалов  
им. В. Н. Бакуля НАН Украины

Поступила 27.03.14