

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию **Солоповой Натальи Алексеевны**
"Кристаллизация алмаза в карбонатных расплавах минералогического значения
(эксперимент при 5,5 – 84,0 ГПа)", представленной на соискание ученой степени
кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25.00.05 «минералогия,
кристаллография»

Актуальность

В настоящее время производство синтетических алмазов и алмазного инструмента является одной из важных отраслей в современной металлообрабатывающей индустрии, а также в электронной промышленности. В основном в промышленности используются синтетические алмазы (ростовыми средами являются металлические расплавы с растворенным углеродом), производство которых достаточно трудоемко, дорогостояще и экологически небезопасно. В связи с этим поиск новых способов синтеза алмаза, развитие методов управляемой кристаллизации и получение новых алмазных материалов с контролируемым примесным составом и заданными физико-химическими свойствами является актуальной проблемой. Рост достаточно крупных и однородных кристаллов алмаза, как технического и ювелирного сырья, из растворов углерода в неметаллических расплавах - одна из актуальных проблем технологии выращивания кристаллов.

В связи с чем актуальность исследований кристаллизации алмаза в экстремальных статических режимах и получение возможно новых алмазных материалов также не подлежит сомнению.

Диссертация представлена рукописью общим объемом 112 страниц, состоит из введения, 6 глав, заключения и списка литературы, содержит 12 таблиц и 63 рисунков, список литературы включает 148 наименований.

Цель настоящей работы состоит в экспериментальном исследовании физико-химических условий и макрокинетики кристаллизации алмаза в расплавах-растворах карбонат-углеродных систем в широком интервале давлений и температур, а также изучении физических свойств новых алмазных материалов.

Для выявления этой цели автор сформулировал следующие основные задачи работы:

1. Исследование макрокинетических характеристик кристаллизации алмаза в многокомпонентных карбонат-углеродных расплавах-растворах в зависимости от PT -параметров.
2. Поисковые исследования условий и оптимальных режимов начальных стадий роста единичных кристаллов алмаза на затравке в карбонат-углеродных расплавах-растворах.
3. Изучение фазовых отношений при плавлении простых и многокомпонентных карбонатов в PT -условиях переходной зоны и нижней мантии Земли.
4. Получение нанополикристаллического алмазного материала в процессе прямого превращения сферического стеклоуглерода (источник углерода) с участием карбонатных и других химических веществ.
5. Изучение кристалломорфологических, механических и физических свойств полученных алмазных материалов.

В первой главе представлен аналитический обзор литературы по поиску неметаллических растворителей графита для кристаллизации алмаза. Проанализированы работы, которые позволяли опробовать алмазообразующую эффективность многих веществ по признаку нуклеации алмазной фазы по перекристаллизации графита в алмаз в многокомпонентных карбонат-силикатных расплавах, описаны составы кимберлитовых расплавов. Приведена генетическая классификация сингенетических включений и построена обобщенная диаграмма составов материнских сред природных алмазов. Сделан вывод о том, что CaCO_3 плавится конгруэнтно в широком интервале PT -параметров и разлагается на высокотемпературной границе его однофазового поля на CaO , углерод (алмаз или графит) и, вероятно, кислород, и этот процесс может оказаться интересным для синтеза КС-алмаза.

Во второй главе подробно рассмотрена методика исследований, включающая в себя описание аппаратов высокого давления типа «наковальня с лункой», «многопуансонный пресс» и аппарата с алмазными наковальнями и лазерным нагревом. Для исполнения работы Н.А.Солопова активно сотрудничала с Баварским Геоинститутом (Байройт, Германия), который оснащен самой современной техникой.. В главе также приведены методы исследования экспериментальных образцов. Исследование физических свойств полученных алмазных материалов проводилось с использованием методов сканирующей электронной спектроскопии и микрорентгеноспектрального анализа (ИЭМ РАН), Рамановской спектроскопии (Баварский Геоинститут), ИК спектроскопии (ЦНИГРИ), фото- и катодолюминесценции (ИОФ РАН и ИФЗ РАН). Эксперименты выполнены в диапазоне температур 25 – 3000°C и давлений 0,01 – 84,0 ГПа. В качестве стартовых материалов автор выбрал индивидуальные соединения и гомогенизированные смеси: карбонаты Na_2CO_3 ; MgCO_3 ; $\text{MgCO}_3\text{-FeCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$; Na_2CO_3 -графит, MgCO_3 -графит, $\text{MgCO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-CaCO}_3$ -графит и $\text{MgCO}_3\text{-FeCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$ -графит. Для кристаллизации наноалмазного материала использовались смеси стеклоуглерода с Na_2CO_3 , NaCl или MgO .

Изложенный в этой главе материал свидетельствует о применении автором современных приборов и методов исследования материалов и процессов, что дает основание утверждать, что представленные в работе результаты исследований достоверны.

В третьей главе исследованы ростовые среды для синтеза алмаза на основе карбонатных алмазообразующих расплавов верхней мантии Земли.

Представлены экспериментальные результаты исследований массовой кристаллизации «карбонат-синтетического» алмаза, в интервале давлений 7,5 – 8,5 ГПа и температур 1500 - 1800°C на аппарате высокого давления типа «наковальня с лункой», а также роста алмазов на затравке в карбонат-углеродных растворах-расплавах переменного состава. Установлены зависимости размеров монокристаллических алмазов и плотности нуклеации алмазной фазы от давления и температуры. Показано, что при постоянной температуре ~1600°C в интервале давлений 8,5 – 7,5 ГПа плотность нуклеации алмазной фазы в линейном приближении понижается. При увеличении температуры от 1500°C до 1800°C при постоянном давлении 8,5 ГПа плотность нуклеации уменьшается, при этом средний размер полученных кристаллов алмаза увеличивается от 20 до 40 мкм. Автор делает вывод о том ,что полученные зависимости свидетельствуют об уменьшении степени пересыщения раствора углерода по отношению к алмазу с понижением давления и с повышением температуры. Представленные в этой главе результаты исследований позволяют считать пункт первый защищаемых положений доказанным и имеющим научную новизну.

Исследование монокристаллов «карбонат-синтетического» алмаза методами фото- и катодолюминесценции, а также ИК-спектроскопии обнаруживает присутствие примесного азота в виде одиночных (Ib) и парных (Ia) дефектных центров. При этом в реальной структуре алмаза преобладают парные азотные центры. На основании выполненных спектроскопических измерений «карбонат-синтетические» алмазы отнесены к смешанному типу Ia+Ib. Интересно отметить, что в процессе синтеза алмазов в присутствии металлических катализаторов при указанном времени процесса, но при более низких температурах алмазы имеют несколько больший размер, но при этом содержат только С-центры и относятся к алмазам типа 1b. Полученные автором результаты являются новыми, что позволяет считать пункт третий защищаемых положений имеющим научную новизну и доказанным. В этой главе рассмотрены также процессы роста алмаза на затравке. Автором экспериментально установлено, что наблюдается гладкогранный рост монокристаллических слоев алмаза на гранях {111} затравочных монокристаллов металл-синтетического (МС) алмаза при давлениях 7,0 – 7,5 ГПа и температурах 1400 – 1700 °C.

Экспериментально установлено, что при $P = \sim 7,25$ ГПа и $T = \sim 1600^\circ\text{C}$ происходит переход от лабильно (ОЛР) к метастабильно (ОМП) пересыщенным к алмазу карбонат-углеродным растворам, что позволило изучить начальные стадии монокристаллического роста КС-алмаза на затравках. Установлено, что рост алмаза на затравке характеризуется тангенциальным механизмом зарастания октаэдрической грани {111}, что обеспечивает ее гладкограничную морфологию. Эти данные получены впервые, что позволяет считать второе защищаемое положение доказанным и обладающим научной новизной.

В четвертой главе исследована кристаллизация алмаза в расплавах-растворах на основе карбонатных включений в «сверхглубинных» алмазах. Автором впервые исследованы простые карбонатные системы Na и Mg с использованием современных аппаратов высокого давления типа многопуансонный пресс и в ячейке с алмазными наковальнями в диапазоне давлений до 84 ГПа и температур до 3000°C, соответствующих условиям переходной зоны и нижней мантии Земли

Изучена фазовая диаграмма состояния щелочного карбоната Na_2CO_3 . Фазовые отношения щелочного карбоната Na_2CO_3 исследованы в интервале давлений 0,01 – 46,0 ГПа и температур 25 – 2700°C в аппарате с алмазными наковальнями. На основании полученных автором данных впервые построена фазовая диаграмма состояния карбоната NaCO_3 при сверхвысоких давлениях (до 46 ГПа) и сверхвысоких температурах (2700 C).

Исследована также фазовая диаграмма состояния карбоната MgCO_3 в интервале давлений 12 – 84 ГПа и температур 1300 – 3000°C.

Исследовано конгруэнтное плавление в широком интервале РТ параметров и температур. На основании полученных автором экспериментальных данных впервые получена фазовая диаграмма состояния магнезита MgCO_3 , включающая области сверхвысоких давлений и сверхвысоких температур.

Исследована фазовая диаграмма состояния многокомпонентной карбонатной системы $\text{MgCO}_3\text{-FeCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$. Применяя методы исследования СЭМ и микрорентгенспектрального анализа впервые определены области частичного плавления карбонатной смеси. На основании этих результатов впервые построена фазовая диаграмма состояния многокомпонентной карбонатной системы $\text{MgCO}_3\text{-FeCO}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3$. Приведенные данные получены автором впервые, обладают научной новизной, что позволяет считать пункт 5 защищаемых положений доказанным и имеющим научную новизну.

В работе также представлены результаты уникальных исследований синтеза алмазов из карбонатных систем при сверхвысоких давлениях от 14 до 20 ГПа при температурах до 2000 С с использованием АВД «многопуансонный пресс» и 21-46 ГПа при температурах 1950- 2600 С с использованием алмазных наковален. Автор впервые получила кристаллы «карбонат-синтетического» алмаза на основе изотопа углерода ^{13}C ,

выращенные в карбонат-углеродных расплавах-растворах на основе смеси $Mg^{13}CO_3 - ^{13}CO_2$ при давлении 20 ГПа и температуре 2000°С с использованием аппарата высокого давления типа «многопуансонный пресс».

В результате проведенных экспериментов с использованием смесей карбоната натрия $Na_2^{12}CO_3$ и ^{13}C -графита (поглотитель лазерного излучения) в экспериментах с алмазными наковальнями и лазерным нагревом при $P = 20,0 - 21,5$ ГПа и $T = 1000 - 1200^{\circ}C$ были получены алмазы со смешанным изотопным составом $^{12+13}C$.

Углеродные фазы (графит и алмаз) со смешанным изотопным составом $^{12+13}C$ получены автором также впервые в серии экспериментов в диапазоне давлений 21 - 46 ГПа и температур $1950 - 2600^{\circ}C$ с использованием алмазных наковален. Эти результаты дают автору основание сделать вывод о том, что, карбонатный расплав $Na_2^{13}CO_3$ проникает к ^{12}C -алмазным наковальням и растворял их с образованием небольших каверн и локальных контактах с образцом.

Представленные в работе научные результаты достоверны, получены впервые и безусловно, обладают научной новизной, что позволяет считать пункт 4 защищаемых положений доказанным.

В пятой главе представлены результаты исследования процессов кристаллизации сферического нанополикристаллического алмаза из стеклоуглерода, поведения стеклоуглерода под давлением при комнатной температуре, формирования компактного поликристаллического наноалмазного агрегата сферической формы («сферического нанокристаллического алмаза»). Представлены результаты исследования свойств стеклоуглерода и «сферического нанокристаллического алмаза». Экспериментально полученное автором в условиях высоких давлений до 70 ГПа при комнатной температуре значение модуля упругости сферического стеклоуглерода и «сферического нанокристаллического алмаза» (СНА) составляет 120 - 135 ГПа при давлении в ячейке 55 ГПа., что не уступает модулю упругости для монокристаллического алмаза (130-140 ГПа) и существенно превышает значение этого показателя для стеклоуглерода.

Важным результатом экспериментальных исследований является доказательство автором стабильности стеклоуглерода сферической формы при комнатной температуре при давлениях до 60 ГПа, подтвержденное методом рамановской спектроскопии. Автором работы получен уникальный результат по кристаллизации алмаза методом твердофазовой перекристаллизации из стеклоуглерода сферической формы при экстремальных РТ параметрах. Впервые выявлено влияние содержащей среды и РТ условий эксперимента на кристаллизуемый алмазный материал. Таким образом, представленные автором новые экспериментальные данные получены впервые и обладают научной новизной, что позволяет считать положение шестое доказанным.

В шестой главе представлены результаты исследования особенностей процессов кристаллизации алмаза из карбонатных расплавов, кристаллизации «карбонат-синтетического» алмаза, ростовых сред «сверхглубинного» алмаза в условиях нижней мантии Земли.

Диссертант показала экспериментально, что ростовые особенности полученных «карбонат-синтетического» (КС) и «металл-синтетического» (МС) алмазов, а также их реальная примесная структура (Fe, Ni, Mn, Co и др.). и физические свойства имеют существенные различия. Эти различия определяются химическими особенностями ростовых расплавов-растворов. Автором показано также, что процессы кристаллизации «карбонат - синтетических» алмазов, как и «металл-синтетических», кинетически высокоэффективны, что позволяет рассматривать их в качестве экологически привлекательной альтернативы существующим промышленным методам кристаллизации «металл-синтетических» алмазов в расплавах тяжелых металлов. При этом кристаллы «карбонат-синтетического» алмаза по физическим свойствам и

кристалломорфологическим особенностям максимально приближены к природным алмазам. Автором также изучены и проанализированы ростовые среды «сверхглубинного» алмаза в условиях нижней мантии Земли. Показано, что алмазообразующие карбонатитовые расплавы могут быть генерированы в веществе указанных глубинных оболочек мантии. Экспериментальная информация об условиях стабильности карбонатных расплавов, их разложении на высокотемпературных границах фазовых полей, а также физико-химических механизмах образования «сверхглубинного» алмаза представляет интерес для проблемы углеродных циклов в глубинных оболочках Земли.

Автором также получен новый нанополикристаллический алмазный материал, который помогает в развитии экспериментальной аппаратуры сверхвысоких давлений. Автор показал, что аппарат высокого давления типа ячейка с алмазными наковальнями, выдерживающий давление по литературным данным, до 46 ГПа, по предварительной оценке давления в алмазных ячейках с использованием полученного сверхпрочного алмазного материала в качестве вторичных наковален составляет в приборе 800 - 900 ГПа. Эти результаты позволяют считать седьмой пункт защищаемых положений доказанным и обладающим научной новизной .

В целом достоверность и доказанность научных положений, изложенных автором в разделе «научная новизна» диссертации, не вызывает сомнений

Личный вклад диссертанта подтвержден непосредственным участием на всех этапах выполнения работы.

Диссертация Н.А. Солововой является самостоятельной работой, в которой на основе выполненных экспериментальных и теоретических исследований автором сформулированы и обоснованы научные положения, они вносят существенный вклад в изучение макрокинетики алмазообразующих процессов при высоких давлениях в природе и эксперименте, фазовых равновесий простых и многокомпонентных карбонатов и алмазообразования в их расплавах в условиях нижней мантии, а также синтеза новых алмазных материалов при экстремально высоких давлениях.

Практическая значимость представленной работы не вызывает сомнения. Процессы кристаллизации «карбонат- синтетических» алмазов, как и «металл-синтетических», кинетически высокоэффективны (вплоть до формирования поликристаллических сростков размерами до 2 мм в течение первых секунд выдержки), что позволяет рассматривать их в качестве экологически привлекательной альтернативы существующим промышленным методам кристаллизации «металл-синтетических» алмазов в расплавах тяжелых металлов. При этом кристаллы «карбонат-синтетического» алмаза по физическим свойствам и кристалломорфологическим особенностям максимально приближены к природным алмазам.

Экспериментальные данные об условиях стабильности карбонатных расплавов, их разложении на высокотемпературных границах фазовых полей, а также физико-химических механизмах образования «сверхглубинного» алмаза представляет интерес для проблемы углеродных циклов в глубинных оболочках Земли.

Новый компактный прозрачный наноалмазный материал может иметь практическое применение в экспериментальной технике при экстремальных давлениях и температурах с алмазными наковальнями и лазерным нагревом и, возможно, в технологии прецизионной обработки других уникальных сверхтвердых материалов .

Однако представленная работа не лишена некоторых недостатков.

1. Результаты по изучению изотопного состава алмазов в автореферате изложен в главе 3, а в диссертации в главе 4.

2. В некоторых главах работы применяется нестандартная терминология. Например, не ясно, что автор имеет в виду под термином «синтетическая химия». Расшифровки термина нет.

3. В раздел «научная новизна» следовало бы включить новые научные результаты автора по различию между примесным составом алмазных порошков, полученных по традиционным технологиям с применением металлов катализаторов, содержащих в своем составе азот в виде С-центров и алмазными порошками, полученными в карбонатной среде при сверхвысоких давлениях, содержащими азот в виде С и А центров. Это является диагностическим признаком происхождения синтетических алмазов.

Однако, отмеченные недостатки не снижают высокой оценки представленной работы.

В целом диссертация Н.А. Солоповой является самостоятельной работой с большим объемом экспериментальных результатов по синтезу алмазов, полученных в условиях высоких и сверхвысоких температур и давлений. Изучение свойств полученных впервые новых синтетических алмазов выполнено с применением современной аппаратуры и современных методов анализа. Полученные автором новые научные результаты имеют и большое научное и практическое значение, как для геологии, так и для использования алмазов в различных областях техники.

Диссертационная работа аспирантки Н.А. Солоповой написана хорошим русским языком и представительно оформлена. Все выдвинутые положения четко сформулированы и доказаны. Автореферат соответствует содержанию диссертационных материалов. Диссертационная работа выполнена на высоком научно-методическом уровне, она вполне соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Автор ее, Наталья Алексеевна Солопова заслуживает присвоения ей звания кандидата геолого-минералогических наук по специальности 25 00 05.

ОАО «ВНИИ АЛМАЗ»
зав. лабораторией исследований
алмазов, синтеза сверхтвердых материалов и
оценки соответствия изделий из них, д.т.н., проф.

Ножкина А. В.

Подпись А.В. Ножкиной заверяю
Руководитель службы управления персоналом
ОАО «ВНИИ Алмаз»

