



М И Р Х И М И И

Б.М. Булычев,
В.А.Ступников

**Высокие давления в химии: через
алмаз к высокотемпературным
сверхпроводникам**

ТЕХНОСФЕРА
Москва
2019

УДК 542.9+544.16

ББК 35.20

Б90

Б90 Булычев Б.М., Ступников В.А.

Высокие давления в химии:

через алмаз к высокотемпературным сверхпроводникам

М.: ТЕХНОСФЕРА, 2019. – 168 с. ISBN 978-5-94836-548-0

Данное издание предназначено для научных сотрудников, аспирантов и студентов старших курсов, работающих или специализирующихся в области неорганического синтеза, химии твердого тела и неорганических материалов. Приведены сведения о самых последних достижениях в экспериментальных работах по химии, выполненных с применением техники высоких давлений, методах его создания, измерениях и конкретных аппаратах. Более глубоко общие вопросы по этой теме раскрыты в литературе, рекомендуемой в конце книги, а более специальные – в оригинальных статьях, ссылки на которые специально не приведены в данном издании, поскольку, по мнению авторов, поиск научной информации является неотъемлемой частью процесса обучения молодых научных сотрудников. В особых случаях (связанных с новейшими или оригинальными направлениями работ или весьма яркими полученными результатами) такие ссылки приводятся по тексту изложения. Следует отметить, что из-за резкого увеличения в последние 7–10 лет количества работ с привлечением воздействия на вещество высоких давлений (в самых различных вариантах, а в химии углерода особенно возросших после развертывания работ по графеновой тематике), авторы старались ограничиться рассмотрением только тех результатов, которые представляют интерес для их профессиональной деятельности или наиболее ярко демонстрируют плодотворность использования данной методологии в неорганическом синтезе и материаловедении.

Авторы старались придать тексту максимально популярную форму, чтобы приведенные научные результаты были доступны всем интересующимся данной тематикой.

УДК 542.9+544.16

ББК 35.20

© 2019, Булычев Б.М., Ступников В.А.

© 2019, АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», оригинал-макет, оформление

ISBN 978-5-94836-548-0

*Посвящается 110-летию
со дня рождения академика
Леонида Федоровича Верещагина*

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	5
Глава 1. Аппараты высокого давления	16
1.1. Общие сведения.....	16
1.2. Установки высокого давления с твердой средой, передающей давление.....	22
1.3. Методы измерения давления	43
Глава 2. Влияние давления на вещество. Фазовые превращения. Перспективы использования	54
Глава 3. Алмаз, историческая справка, свойства, нахождение в природе, синтез	89
3.1. Морфология и структура.....	90
3.2. Физические свойства алмаза.....	94
3.3. Химические свойства алмаза	97
3.4. Природные алмазы.....	97
3.5. Синтетические алмазы	106
3.5.1. Историческая справка.....	106
3.5.2. Фазовая диаграмма углерода.....	108
3.5.3. Как получают алмазы в XX и XXI веке	113
3.5.4. Представления о вероятных механизмах образования алмазных фаз в условиях термодинамического равновесия	117
3.5.5. Наноалмазы. Алмазы динамического (взрывного) синтеза и импактные алмазы	122
3.5.6. Синтез кристаллических и аморфных алмазных пленок	127
3.5.7. Синтез монокристаллов алмазов	132
3.5.8. Получение и свойства поликристаллических сверхтвердых алмазных материалов	139
3.6. Некоторые проблемы алмазного рынка	141
Глава 4. Кубический нитрид бора (эльбор)	146
4.1. Фазовая диаграмма нитрида бора	148
Глава 5. Применение сверхтвердых материалов в промышленности и бытовой технике	156
Глава 6. Синтетические материалы с твердостью выше твердости алмаза	163
Рекомендуемая литература	167

ВВЕДЕНИЕ

В своей практической деятельности химики-профессионалы, как правило, оперируют двумя термодинамическими параметрами, в наибольшей степени определяющими скорость химической реакции — температурой и концентрацией вещества. Третий параметр — давление — обычно используется тогда, когда первые два исчерпывают свои возможности. Причины этого вполне понятны и естественны и, прежде всего, определяются высокой стоимостью и сложностью эксперимента с применением техники высокого давления. Однако получаемая в этом случае научная информация и практический результат могут многократно окупить все произведенные затраты. Мы в данной работе не будем рассматривать четвертый «псевдотермодинамический» параметр — дисперсность, который, безусловно, влияет на скорость химических реакций, но в настоящее время этому вопросу под названием «нанохимия» посвящено огромное количество публикаций, монографий, сборников и повторять их не имеет большого смысла. Стоит только отметить, что в некоторых случаях применение техники высокого давления сопровождается диспергированием твердой фазы до наноразмерного состояния и это совместно с приложенным давлением приводит к совершенно неожиданным и зачастую нетривиальным результатам.

Формально давление определяется как сила, действующая по нормали на единицу площади. Для характеристики величины давления используются различные единицы. В системе СИ принят паскаль (Па), равный силе в 1 Н, приложенный к площади в 1 м², т. е. 1 Па = 1 Н/1 м². Соответственно, 1 МПа = 10⁶ Па, 1 ГПа = 10⁹ Па и 1 ТПа = 10¹² Па. Однако распространены и внесистемные единицы. Например, 1 бар = 10⁵ Па и производные от него: 1 кбар = 100 МПа; 1 Мбар = 100 ГПа. Соотношения между употребляемыми в литературе величинами следующие: 10⁵ Па = 1 бар = 1,01972 кг/см² = 0,98692 атм = 750,06 мм рт.ст.; 1 атм = 101 325 Па = 0,101325 МПа. В англоязычной, особенно технической литературе применяется единица давления psi, выраженная в фунтах на квадратный дюйм (1 psi ≈ 0,068948 бар).

Диапазон давлений, достигаемых в природе за счет гравитационных полей, простирается от 0 в космическом вакууме до давлений порядка 10¹² ГПа внутри звезд — белых карликов. На Земле обычное атмосферное давление около 0,1 МПа, в глубинах океана — до 0,11 ГПа, давление в центре Земли оценивается величинами 300–350 ГПа. Сегодня в лабораториях в статических условиях (гидро- и квазигидростатика) создаются

давления того же порядка. Так, в конце 2010 года японские ученые смогли в лаборатории воспроизвести температуру и давление, которые, как предполагается, существуют в земном ядре. На алмазных наковальнях (с шириной грани 40 мкм) они сжали сплав железа с никелем до рекордного для того времени давления 364 ГПа. Но уже в 2015 году этот рекорд был перекрыт. В двухступенчатом аппарате с алмазными наковальнями с использованием синхротронного излучения при 300 К было исследовано фазовое поведение металлического осмия до давления 770 ГПа (см. ниже) и далее эти же авторы в 2016 году продемонстрировали камеру, способную работать при 1 ТПа!

Здесь надо остановиться на понятии «гидростатичность» — то есть условиях, когда в среде действует закон Паскаля. Строго говоря, гидростатическое давление может быть создано только в жидкостях и газах. Возрастание вязкости среды с ростом давления, а также фазовые превращения в ней приводят к нарушениям гидростатичности. Давления перехода большинства жидкостей в твердое состояние при комнатной температуре не превышают 3 ГПа. Следовательно, и гидростатичность при таких условиях становится недостижимой. Если отклонения от среднего давления по объему образца не велики, то говорят о «квазигидростатическом» давлении. Поэтому установки высокого давления в литературе подразделяются на гидростатические и квазигидростатические (последние с твердой средой, передающей давление на образец) типы.

Установки высокого давления можно также классифицировать по способам создания давления в образце — статическим или динамическим.

Динамическое давление в природе реализуется при падении метеоритов, при вулканической деятельности и тектонических движениях, взрывах метана в пещерах или шахтах. В лабораториях динамические давления получают путем ударного сжатия вещества, например при подрыве взрывчатого вещества в замкнутом объеме. В этом случае давление в системе может достигать нескольких тысяч ГПа (при подземных ядерных взрывах достигнуты давления порядка 3000 ГПа), но существует оно в течение сотых и тысячных долей секунды. Выделяющееся при этом большое количество тепла сильно разогревает образец и не позволяет поддерживать и контролировать его температуру. То есть любой процесс, осуществляемый в этих условиях, несмотря на различные технические приемы (например, синтез в «ампулах сохранения») становится в значительной степени неуправляемым.

При статическом способе создания давления образец, подвергнутый сжатию, находится при заданных или направленно изменяемых

P, T -условиях все время, которое необходимо для измерения самих этих величин или других характеристик процессов, протекающих в изучаемом объекте. В этом случае зависимости между давлением (P), объемом (V) и температурой (T) по всему объему вещества подчиняются единому уравнению состояния, жестко их связывающему. Именно поэтому статический способ создания давления получил наибольшее распространение в науке и технологии.

Исторически человек столкнулся с высокими давлениями (далее ВД) после изобретения огнестрельного оружия. Однако вплоть до начала XX века в его повседневной практике для получения вещества и его передела в материал или изделие было достаточно манипулировать только температурой и концентрацией. Впервые к ВД как способу воздействия на вещество в промышленных масштабах (не учитывая лабораторные исследования и технологии, связанные с ковкой металлов и сплавов) были вынуждены прибегнуть в работах по созданию установок синтеза аммиака из водорода и азота (синтез Габера — Боша).

Разработки аппаратуры и методик синтеза в условиях ВД дали мощный импульс к развитию не только прикладных, но и теоретических исследований в этой области химии. Было установлено, что любые газы, сжатые до давлений выше 0,1 ГПа, по своей природе настолько отличаются от идеальных газов, что для описания их свойств становятся применимы уравнения состояния для сжатых жидкостей. Плотность водорода и азота при 0,1 ГПа в 1,5–2 раза превышает плотность этих газов при критических температурах и давлениях. Вещества, находящиеся в таких суперкритических условиях, называются флюидами и в настоящее время широко применяются при проведении в них различных химических реакций, экстракции, импрегнировании и т. д.

В современном промышленном мире высокие (до 1000 МПа) и очень высокие (> 1 ГПа) давления также применяются достаточно широко. В сочетании с высокой температурой они используются в металлургии (прокатка,ковка,штамповка,литье,горячеепрессование,гидроэкструзия), в керамическом производстве, при синтезе и обработке полимеров. При давлении синтезируют вещества и осуществляют химические реакции, которые в иных условиях затруднены или невозможны, например, синтез аммиака (до 0,1 ГПа, 400 °С), синтез метилового спирта, гидрогенизация углей и так далее. Большое промышленное значение имеет гидротермальный синтез крупных и совершенных кристаллов кварца, рубина и других минералов (0,3 ГПа и несколько сотен градусов), применяемых как сырье для оптических изделий и в электронике. Среди особо важных процессов — производство синтетических алма-

зов (5–6 ГПа, см. гл. 3), синтез кубического нитрида бора (6–8 ГПа, см. гл. 4), радикальная полимеризация этилена (120–320 МПа), гидрокрекинг (5–20 МПа) и ряд других. При лабораторных исследованиях жидкофазных химических процессов ВД (0,5–1,5 ГПа) используют главным образом для сокращения продолжительности химических превращений. Особенно это важно, если скорость реакции при атмосферном давлении низка, а повышать ее путем нагрева реакционной смеси нежелательно из-за возможности возникновения побочных реакций или нестойкости реагентов (продуктов) реакции. Например, для получения чистой перовскитной фазы LaFeO_3 из Fe_2O_3 и La_2O_3 при атмосферном давлении и 1000 °С нужно затратить 72 часа, а при давлении 5 ГПа – всего 5 минут. Кроме того, давлением можно воздействовать на кинетику превращений, включая зародышеобразование и скорость роста зерен, модифицируя тем самым микро- и макроструктуру материала на нано- и мезоуровнях. Можно получать вещества с заданным размером зерна, с определенной морфологией, текстурой, структурой дефектов. Ряд веществ под давлением претерпевает переходы в промежуточные состояния, так называемые «кинетические» или метастабильные фазы, что связано с небольшими активационными барьерами таких переходов (не путать с «фазами ВД», которые могут существовать только при ВД и при снятии нагрузки всегда переходят в иные, как правило, исходные состояния). В случае перехода «графит → алмаз» такой промежуточной фазой является лондсдейлит («гексагональный алмаз»). Стекла, полученные закалкой расплавов под давлением, и аморфные фазы, синтезированные путем твердотельной аморфизации, также можно назвать «кинетическими» фазами. Термин «кинетические» фазы был введен в химической литературе для того, чтобы подчеркнуть, что метастабильные свойства этих фаз обусловлены не термодинамическими причинами, а кинетическими факторами.

Безалмазов современный мир индустрии не смог бы функционировать. Многие предметы невозможно было бы производить в массовом масштабе так дешево. Например, при производстве одного автомобиля сейчас затрачивается около 1,5 карат алмазов.

Современные области применения ВД можно представить в виде сильно упрощенной схемы, приведенной на рис. 1.

За время технологических инноваций XX–XXI вв. область применения техники ВД шагнула далеко за пределы металлургии, машиностроения и химических производств. Сейчас она достаточно широко применяется в биологии и почвоведении, в фармакологии и в пищевой промышленности.



Рис. 1. Области применения высоких давлений

Рассчитано, что приложение к образцу давления в 1 ГПа по затратам энергии приблизительно соответствует нагреву вещества от 10 до 100 К. Различные модификации вещества отличаются друг от друга по энергии образования, эквивалентной изменению давления в диапазоне 0,01–1000 ГПа. В этом диапазоне обычно работают материаловеды и физики. Диапазон давлений 0,1–10 ГПа интересует в основном химиков. В диапазоне давлений 0,01–1 ГПа работают биологи.

Так, при давлениях в несколько сотен МПа происходит денатурация белков, при этом меняются их антигенные свойства, снижается активность токсинов. Особенно чувствительны к давлению процессы образования связей «белок — лиганд» и «белок — белок». При этом для белков характерно значительное уменьшение скорости ассоциации с повышением давления (изменения объема положительны и могут исчисляться сотнями $\text{см}^3/\text{моль}$). Денатурирующее влияние давления зависит от природы белка, температуры, его фазового состояния и pH

среды. Например, овальбумин необратимо коагулирует при 800 МПа, тогда как растворы альбумина не претерпевают изменений даже при 1,9 ГПа. Найдено, что большинство ферментов инактивируется под действием давления. Так, активность пепсина снижается с повышением давления и при 600 МПа исчезает. Однако в ряде случаев давление стимулирует активность ферментов: активность ксантиндегидрогеназы с ростом давления возрастает и проходит через максимум. При 500 МПа ее реакционная способность в 7–8 раз выше, а при 600 МПа лишь в 4 раза превышает активность этого фермента при атмосферном давлении. Выше 600 МПа наступает ее полная инактивация. Растворы молекул ДНК устойчивы к давлению: в них они не претерпевают изменений даже при сжатии до 1,9 ГПа. Изучение влияния давления на лекарственные препараты показало, что для многих из них сжатие приводит к структурным превращениям и радикальным изменениям их эффективности как лекарственных препаратов, правда, не всегда с положительным знаком. Так, например, известно, что действие гидростатического давления на парацетамол приводит к «сжатию» водородных связей в структуре, изменению конформации молекул и, в конце концов, к принципиальному изменению фармакологического действия.

На протяжении всего XX века в развитых странах мира проводились исследования процессов инактивации микроорганизмов в пищевых продуктах с применением методов высокого гидростатического давления (ВГД). Такая обработка за счет структурных изменений в клеточных мембранах патогенных микроорганизмов или инактивирования их энзимных систем позволила бы без термообработки на длительное время сохранять все органолептические свойства обрабатываемых продуктов, а также содержание в них витаминов и других полезных соединений. В 1993 году в Японии были созданы первые промышленные установки ВГД объемом 360 литров для обработки пищевых продуктов при давлениях до 60 МПа. По аналогии с процессами пастеризации и стерилизации обработку ВГД предложено называть паскализацией. В настоящее время во многих странах установки ВГД (диапазон давлений до 900 МПа, объем установок до 6000 литров) используются для обработки мяса, морепродуктов, соков, пива и вина. Стоимость такой паскализации всего несколько центов США за 1 кг.

Однако в живой природе не все так однозначно. Так, в fumarолах Камчатки найдены термофильные бактерии, прекрасно чувствующие себя почти в кипящей воде. А в глубине мирового океана при давлениях до 110 МПа, в условиях абсолютной темноты обнаружено существование барофильных бактерий, простейших существ фораминиферов — одно-

клеточных в раковинах, и ксенофиофоров — амёб, достигающих 20 см в диаметре. Все эти организмы размножаются и живут вблизи выходов из недр Земли горячих (близких к 400 °С) гидротермальных вод. Если будет твердо доказано, что в подледном озере Восток в Антарктиде под шапкой льда толщиной более 2 км при давлении 40 МПа и температуре около 10 °С живут бактерии, то это будет прямым доказательством очень широких возможностей адаптации живых организмов к самым экстремальным условиям, а отсюда — зарождению жизни в условиях, далеких от условий современной Земли, например в океане спутника Сатурна — Энцеладе.

У геологов до сих пор нет единого мнения о происхождении нефти. Еще в конце XIX века две точки зрения на ее образование в недрах Земли — биогенное и абиогенное (последнее поддерживал Д.И. Менделеев) были практически равноправны, но к концу XX века первая победила вторую и оказалась общепринятой. Но неожиданно в начале XXI века абиогенная теория благодаря ученым из Института физики высоких давлений РАН вновь возникла из небытия. Из образца, состоящего из воды, известняка и оксида двухвалентного железа, после воздействия давления 5 ГПа и температуры 1000 °С, была выделена смесь углеводородов, близкая по составу некоторым образцам нефти! Эта работа может объяснить обнаружение нефти на глубинах более 7 км, причем в гранитных породах, никогда не содержащих органики, и, возможно, восстановит равновесие между двумя противоположными позициями относительно происхождения этой «крови современной цивилизации» и отодвинет ее «неизбежное истощение» на более отдаленный срок.

ВД позволяют получать материалы со специальными свойствами (механическими и электронными). В аэрокосмической промышленности широко применяется способ газостатического упрочнения готовых изделий, когда их помещают в камеры с давлением азота или аргона до 0,5 ГПа при температурах до 800 °С. При этом в результате пластических деформаций происходит залечивание микротрещин, образующихся в деталях при их обработке. В аналогичных условиях проводится так называемое пиролитическое упрочнение углеродных композитных деталей. Такие камеры ВД, их еще называют газостатами, имеют рабочий объем до десятков кубических метров.

Близкий по смыслу метод повышения качества драгоценных камней, прежде всего алмазов, также связан с их обработкой ВД. Термобарическое действие на вещество может влиять на состояние центров оптических дефектов в кристаллах и стеклах, модифицируя их оптические свойства, в частности цвет, одновременно залечивая имеющихся в их структурах

дефекты. Используя этот метод, бесцветные или слегка окрашенные коричневатые азотсодержащие алмазы типа Ia (о типах алмазов смотри ниже) могут быть превращены в желтые, зеленые или красные, редко встречающиеся в природе кристаллы, а глубоко окрашенные коричневые камни IIa типа — в более дорогие бесцветные (рис. 2).

Но более сложная и более плодотворная область применения техники ВД в современной химии связана с осуществлением реакций синтеза термодинамически или кинетически нестабильных веществ, например гидридов, фаз ВД или вообще веществ, получение которых с применением «стандартных» приемов представляет большие сложности в силу разных причин.

Проведение химических реакций в термобарических условиях имеет свои особенности. Можно выделить несколько основных каналов, по которым давление оказывает ожидаемое от него «положительное» действие на вещество и химические процессы с его участием. Прежде всего, оно приводит к увеличению числа и площади межзеренных контактов, определяющих, по крайней мере в начале процесса, скорость твердофазной реакции. Этот факт объясняется улучшением условий для диффузии вдоль межфазовых поверхностей, что однозначно установлено на примерах синтеза феррита никеля и алюминатов цинка и магния. Очевидно, однако, что приложение чрезмерного усилия должно привести и приводит к замедлению реакции, поскольку на определенной стадии химического твердофазного процесса замедляется диффузия вещества через вакансии в объеме частицы. Далее давление изменяет внутреннюю структуру вещества как из-за изменения концентрации дефектов различных типов (обычно это уменьшение ионных вакансий и увеличение междузельных), так и из-за изменения кристаллической и электронных структур. Очень необычный пример влияния давления на структуру вещества получен недавно на примере дицианоурата цинка.



Рис. 2. Обесцвечивание алмазов путем термобарической обработки

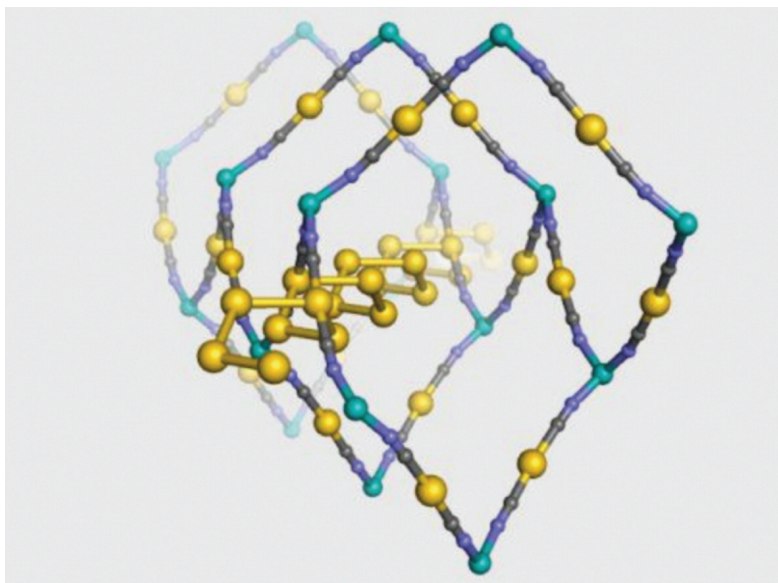


Рис. 3. Кристаллическая структура дицианоаурата цинка. Зеленым цветом обозначены атомы цинка, желтым — золота, черным — углерода, и синим — азота

Прозрачный кристалл этого вещества обладает кристаллической структурой, напоминающей решетку из шестиугольников, в вершинах которых находятся атомы цинка, а между цианидными основаниями располагаются атомы золота (рис. 3). Эти шестиугольники, соединенные друг с другом в объемную решетку, формируют нечто вроде спиралевидной пружины, способной поглощать энергию давления. Видимо, вследствие этого при давлении в 10 ГПа решетка аурата не сжимается, а увеличивается в размерах на 10%, но на этом не останавливается и продолжает расти с ростом приложенного давления. Неизвестно, какой знак имеет коэффициент термического расширения этой фазы, хотя, например, известно, что фазы высокого давления ряда соединений общей формулы $A_2M_3O_{12}$ (где $A = Sc, Ga, Al, Fe, AlFe, AlGa, M = W, Mo$) обладают отрицательным коэффициентом.

Все особенности воздействия на вещество, которые представляют ВД, позволили провести синтез новых фаз соединений состава $BiMnO_3$, $BiAlO_3$, $BiGaO_3$ и $BiFeO_3$, имеющих перовскитоподобную структуру и обладающих ферромагнитными и ферроэлектрическими свойствами, сплава состава $Al_{20}Li_{20}Mg_{10}Sc_{20}Ti_{30}$, уступающему по прочности только углеродному волокну, но имеющему плотность, как у алюминия. С ис-

пользованием техники ВД были синтезированы интерметаллические соединения щелочных и щелочно-земельных металлов с 3d-металлами ($K-Ni$, $K-Ag$, $K-Pd$, $Ca-Co_2$), карбид или нитрид платины, которые оставались неизвестными вплоть до конца XX века. Получены большие (до нескольких мм) образцы металлических стекол в системах $Cu-Sn$, $Cu-Ti$, $Cu-Zn$, $Pd-Si$ и некоторых других, монокристаллы полупроводников со светодиодными свойствами (нитриды галлия, алюминия, индия), шпинели в системе, состоящей из атомов галлия, кислорода и азота, используемых в оптоэлектронике, ряд магнетиков, термоэлектриков и сверхпроводников.

Одной из основных трудностей в практическом использовании материалов, получаемых при ВД, является их нестабильность после снятия давления. Для их стабилизации применяется несколько приемов. Один из них — закалка путем сверхбыстрого охлаждения, например сброс камеры ВД в жидкий азот. Другой способ сохранения заключается в наноструктурировании и двойниковании зерен вещества, когда возникающие деформации и множество дислокаций препятствуют обратному превращению.

Следует, однако, отметить, что все рассуждения о влиянии давления на физические и химические свойства вещества касаются относительно невысоких P, T -параметров. А что будет происходить с ним при одновременном действии очень высоких температур, например выше 10 000 К, и очень высоких давлений, например больше 300 ГПа, т. е. при параметрах, прогнозируемых в ядрах Сатурна, Юпитера, в оболочках белых карликов? Это состояние, которое можно рассматривать как пятое состояние вещества, получило название «теплое плотное вещество» (warm dense matter). Формально это «состояние материи достаточно плотное, чтобы быть плазмой, и слишком горячее, чтобы описываться методами физики конденсированного состояния». Т. е. тепловой энергии достаточно для того, чтобы атомы покинули свои места, а электроны свои орбитали, и вещество превратилось бы сначала в газ, а затем в плазму. Но давление, сжимая вещество до плотностей, в несколько раз превышающих его плотность в обычном состоянии (если оно вообще существует при нормальных условиях), не дает этого сделать. Каковы химические и физические свойства вещества в таком «теплом и плотном» состоянии остается только гадать.

Тем не менее, рассмотренные выше примеры, которых можно было бы привести существенно больше и часть из которых будет рассмотрена ниже, однозначно указывают на благотворную роль давления в синтезе, изменении свойств и фазовых превращениях неорганических и

органических веществ в их земном воплощении. Однако все это стало возможным только после успешного решения ряда принципиальных инженерных задач, связанных с созданием материалов и аппаратуры, позволяющих осуществить все эти фундаментальные и прикладные исследования. К их рассмотрению мы переходим в следующей главе.

ГЛАВА I

АППАРАТЫ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ

1.1. Общие сведения

Как следует из классического уравнения состояния 1 моля идеального газа ($PV = RT$), для увеличения давления в системе надо либо уменьшить объем вещества при постоянной температуре (изотермический метод), либо нагреть вещество при *постоянном* объеме (изохорический метод). Человек научился создавать высокие (до 0,3 ГПа) давления в небольших объемах примерно 600 лет назад с возникновением огнестрельного оружия. Возможно, именно поэтому в качестве первых «исследовательских» автоклавов использовались ружейные или пушечные стволы.

Самый простой способ создания ВД — изохорический. Давление создается при разогреве воды (раствора) в замкнутом объеме сосуда ВД, называемом автоклавом. Свойства (плотность и удельный объем) воды изучены до высоких параметров: 900 °С и 0,9 ГПа. При нагревании замкнутого объема, n -ная часть которого заполнена водой, он будет весь заполнен гомогенным сверхкритическим водным флюидом. Поскольку плотность воды при нормальных условиях равна 1, очевидно, что, если считать стенки сосуда достаточно жесткими и пренебречь изменением объема, плотность флюида в условиях опыта будет равна $n < 1$. Задавая температуру опыта и зная расчетную плотность (степень заполнения), легко получить по известным зависимостям (графикам или таблицам) необходимое давление внутри аппарата. Наоборот, задавая температуру и давление опыта, нетрудно рассчитать степень заполнения сосуда. Зависимость плотности от температуры и давления изучена также для углекислоты и некоторых водных растворов солей. К сожалению, понятие «просто» далеко не всегда включает понятие «точно», поэтому ошибки в оценке давления в автоклаве по $P - V - T$ данным могут достигать 10%.

Вариантом этого метода является способ создания давления в камере с постоянным объемом, имеющей ввод от внешнего устройства, когда создание давления связано с нагнетанием в рабочий объем газовой, жидкой (сверхкритической) или твердой передающей давление среды, что приводит к изменению массы системы. В большинстве обычных экспериментов, где вода, нагнетаемая в рабочий объем, служит и средой,

передающей давление, и в то же время является компонентом изучаемой системы, такой способ создания давления можно, по-видимому, классифицировать как изохорно-изотермический.

Изотермический метод гораздо удобнее, поскольку позволяет производить сжатие при любой интересующей нас температуре и изменять эти параметры независимо друг от друга. При его реализации вещество помещают в замкнутую камеру с прочными стенками и тем или иным способом уменьшают физический объем камеры. Максимальное давление, создаваемое в объеме камеры, будет зависеть от ее прочности и герметичности. При работе с твердыми телами используется исключительно изотермический метод увеличения давления.

Простейшим аппаратом для создания гидростатического давления жидкости или газа является система «цилиндр – поршень» (рис. 4а), состоящая из замкнутого толстостенного металлического цилиндра, изготовленного из легированной стали или из твердого сплава, с находящимся в нем подвижным(и) поршнем(ями).

Появление гидравлических прессов относится к концу XVIII в. Их работа основана на законе Паскаля, гласящем, что внешнее воздействие на жидкость распространяется равномерно во все стороны. В 1795 г. английский механик Дж. Брама взял патент на гидравлический пресс, предназначенный для выполнения тяжелых работ. Уплотнение поршня было выполнено в виде кольцеобразного вкладыша (манжета) из крепкой кожи, выпуклого сверху и вогнутого снизу. При заполнении цилиндра водой под высоким давлением края кожного манжета раздвигались, плотно прижимаясь к поверхностям цилиндра и поршня, и закрывали собой зазор (рис. 4б).

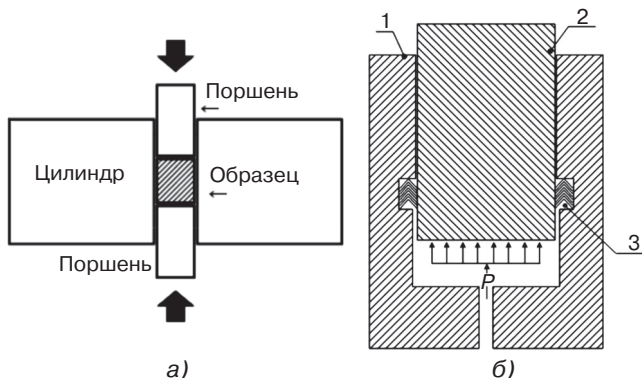


Рис. 4. Схема аппарата «поршень-цилиндр» с двумя поршнями (а). Гидравлический цилиндр с шевронным уплотнением: 1 — цилиндр; 2 — поршень; 3 — уплотнение (б)

Построенный Брамой пресс (фактически это гидравлический домкрат) вначале использовался для перемещения и подъема тяжелых металлических конструкций. Так, Стефенсон применил его для поднятия гигантских конструкций строящегося через реку Темзу Британского моста. Каждый пресс воспринимал на себя нагрузку в 1114 тонн. В 1797 году Дж. Брама выдвинул идею применения гидравлического пресса для изготовления свинцовых труб путем продавливания металла через кольцевидное отверстие матрицы.

К середине XIX в. определились два основных направления применения гидравлического пресса: первое — для продавливания (экструдирования) металла из контейнера пресса через матрицу, и второе — для изменения формы металлической заготовки путем воздействия на нее бойков и штампов пресса. В настоящее время экструдирование является составной частью процессов обработки титана и его сплавов, таких труднодеформируемых металлов, как молибден, вольфрам, бериллий, новых легких и специальных сплавов и получение из них изделий различного профиля, прутков, проволоки и труб (рис. 5), обеспечивая при этом высокую точность заданных параметров. Это объясняется тем, что при гидростатической экструзии за счет всестороннего сжатия происходит «замыкание» микродефектов структуры экструдировемого материала и его пластичность резко повышается.

Можно предположить, что при достижении давления, равного предельному напряжению материала на разрыв, цилиндр разорвется изнутри. Однако на практике стенка цилиндра выдерживает давления, в несколько раз превышающие теоретические значения предельного сопротивления металла, и разрыв происходит не изнутри, а снаружи. Дело в том, что многие металлы при нагрузках, превышающих их пределы упругости, становятся пластичными и при этом максимальные напряжения, которые они могут выдерживать, становятся мало зависимыми от степени растяжения. Перешедшая в пластическое состояние внутренняя часть цилиндра испытывает поддержку со стороны внешней части, не достигшей предела упругости. Как только этот предел достигается, происходит разрыв внешней части.

Такое поведение металла под нагрузкой послужило основой для разработки метода упрочнения деталей аппаратов ВД. Конструкторы добиваются такого предварительно напряженного состояния стенки цилиндра, чтобы ее внутренняя часть в отсутствие давления была сильно сжата, а внешняя — растянута. Например, многослойные витые сосуды ВД изготавливают, навивая на цилиндр сильно разогретую и сильно натянутую стальную полосу или проволоку. В аппаратах для исследования