

ПРИБОРЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальное исследование термических свойств углерода при высоких температурах и умеренных давлениях

Э.И. Асиновский, А.В. Кириллин, А.В. Костановский

На основании опубликованных данных и результатов собственных экспериментов авторы предлагают непротиворечивый вариант проведения пограничных кривых плавления и кипения углерода. Предсказываются параметры тройной точки, заметно отличные от принятых в настоящее время: давление $p_T \approx 1$ бар, температура $T_T \cong 4000$ К. Эксперименты проводились на двух типах установок: с лазерным нагревом образца и с нагревом прямым пропусканием электрического тока. Обсуждается существование области карбина (стабильного линейного полимера, состоящего из атомов углерода) на фазовой диаграмме углерода. Представлены результаты исследований прямого твердофазного перехода графит – карбин. Указанный переход при определенных условиях происходит в форме теплового взрыва.

PACS numbers: 64.30. + t, 64.60.Kw, 64.70.Dv

Содержание

1. Введение (931).
 2. Фазовая диаграмма углерода в окрестности тройной точки (931).
2.1. Постановка задачи. 2.2. Описание эксперимента. 2.3. Обсуждение результатов.
 3. Плавление углерода при давлении 2,5 бар (935).
3.1. Постановка задачи. 3.2. Описание эксперимента. 3.3. Обсуждение результатов.
 4. Аллотропные формы углерода (939).
4.1. Постановка задачи. 4.2. Эксперимент 1. 4.3. Эксперимент 2.
 5. Заключение (943).
- Список литературы (944).

1. Введение

Изучение свойств углерода продолжается в течение, по крайней мере, трех четвертей века, но различия во взглядах на данные по конкретным свойствам не устранены даже по такой серьезной проблеме, как параметры тройной точки графит – жидкость – пар. Это следует из того, что, как известно из литературы, отдельные научные группы сформировали определенные позиции по

поводу термических свойств углерода. Однако эти позиции до сих пор остаются весьма различными, и отсутствует тенденция к их сближению. Основой для того, чтобы снять указанные противоречия, в первую очередь, может быть эксперимент.

Проработав длительное время над указанной проблемой, авторы считают весьма полезным последовательно изложить основные результаты своих экспериментов, а также принципиальные соображения об их интерпретации. Отметим, что экспериментальные исследования проводились на установках с различным способом нагрева образца:

- стационарным лазерным излучением,
- прямым пропусканием электрического тока,
- теплопроводностью.

Использование разных методов нагрева образцов дает дополнительные возможности для выявления особенностей проявления термических свойств углерода.

В процессе работы было получено множество микрофотографий на различных электронографических установках нескольких институтов. Некоторая часть этих снимков приведена в тексте статьи. В целом выбранная схема изложения материала согласуется с реальной хронологией изучения проблемы, что должно сделать более понятной логику выбора авторами работы очередных шагов в ходе исследований.

2. Фазовая диаграмма углерода в окрестности тройной точки

2.1. Постановка задачи

В настоящее время число оригинальных исследований, в которых изучали плавление углерода, определяли пограничные кривые фазового равновесия и параметры тройной точки (давление p_T , температура T_T), достигает

Э.И. Асиновский. Объединенный институт высоких температур РАН, Институт высоких температур, 127412 Москва, Ижорская 13/19, Российская Федерация
Тел. (095) 483-22-97

А.В. Кириллин, А.В. Костановский. Объединенный институт высоких температур РАН, Институт теплофизики экстремальных состояний, 127412 Москва, Ижорская 13/19, Российская Федерация
Тел. (095) 938-53-84, 362-51-23
E-mail: kirill@rfbr.ru, lai@iht.mpei.ac.ru

Статья поступила 19 сентября 2001 г.,
после доработки 26 декабря 2001 г.

нескольких десятков [1–21]. Тем не менее T_T углерода может быть названа с погрешностью в 1000 К, что резко отличается от соответствующих значений для металлов, для которых аналогичная погрешность не превосходит нескольких градусов.

Отметим, что преобладающая часть работ выполнена в ведущих научных центрах группами квалифицированных исследователей и результаты экспериментов заслуживают определенного доверия. Поэтому, размышляя о ситуации, сложившейся в обсуждаемой проблеме, авторы не склонны критиковать методические погрешности отдельных работ, а делают попытку на основе, как им представляется, бесспорных фактов описать скелет (участка) p – T -диаграммы углерода и, как следствие, выбрать направления исследований, которые позволят определить параметры тройной точки с должной точностью.

Обратимся к рис. 1, на котором изображена рассматриваемая часть p – T -диаграммы углерода. Нанесены данные работ, авторы которых определяли параметры плавления углерода [1–12], тройной точки (твердое тело–жидкость–пар) [13–15] и пограничные кривые твердое тело–пар (сублимация) и жидкость–пар (кипение) [16–19]. Сплошной и штрихпунктирной кривыми изображены расчетные результаты по суммарному давлению атомов и молекул углерода над его поверхностью при соответствующей температуре [13, 20]. Мы не будем приводить здесь полный обзор литературных данных. Это вполне квалифицированно и полно сделано в работах [22, 23]. Однако для облегчения понимания нанесенных на рис. 1 результатов укажем, что они получены тремя различными экспериментальными методами.

Первый [1–7] — нагрев графитового стержня пропусканием электрического тока в камере высокого давления (КВД) с характерным временем нагрева ~ 1 с. Определяется температура плавления $T_{пл}$ при давлении, равном давлению в КВД. Второй [14–19] — квазиста-

ционарный нагрев образца графита в КВД мощным лазерным излучением. Характерное время эксперимента также составляет секунды. По регистрируемой в эксперименте термограмме находят температуру, соответствующую линии насыщения жидкость–пар (кривую кипения) или линии сублимации при известном давлении.

Третий метод определения параметров фазовых переходов углерода [8, 9, 11, 12, 21] — метод быстрого (10^{-3} – 10^{-6} с) нагрева тонкого проволочного образца импульсом тока высокой плотности (электрический взрыв). Нахождение параметров плавления углерода обычно ведется также методом термограмм по характерным плато, соответствующим фазовым переходам. Обсуждая полученные результаты, хотелось бы отметить, что, как правило, прослеживается зависимость величины измеренной температуры $T_{пл}$ от характерного времени нагрева образца. Некоторые результаты цитируемых ранее работ сведены в табл. 1. Точка зрения авторов на этот вопрос изложена в разделе 4.

Таблица 1

Время разогрева, с	$T_{пл}$, К	p , бар	Литература
4×10^{-5}	4800	—	[11]
$3,5 \times 10^{-5}$	5000	—	[12]
5×10^{-3}	4530	100	[9]
2×10^{-3}	4600	—	[21]
1	4035	100	[1, 2, 4–7]

Как видно из рис. 1, область низких давлений ($p < 100$ бар) наиболее слабо изучена экспериментально¹. Это, по-видимому, является следствием принятого ранее мнения [13], что тройная точка углерода соответствует давлению 100 бар и $T_T \sim 5000$ К. Чтобы подтвердить или опровергнуть эту точку зрения, необходимо иметь экспериментальные данные по зависимости $p \sim f(T)$ для плавления и кипения углерода в широком диапазоне изменения этих параметров. Тогда тройная точка в соответствии с термодинамическим подходом может быть найдена как место пересечения двух пограничных кривых — кипения и плавления. Принципиальным моментом здесь является то, что пограничные кривые должны быть получены в одинаковых условиях. Однако анализ известных экспериментальных данных показал, что, как правило, исследовали один фазовый переход. При этом методы исследования могли быть различными. Поэтому "идеальный" эксперимент для уточнения параметров тройной точки углерода можно представить себе следующим образом. В одном эксперименте, например при стационарном лазерном нагреве, на термограмме фиксируются плато, соответствующее кривой кипения T_K , и плато, соответствующее температуре плавления $T_{пл}$. Если такой эксперимент выполнить для нескольких различных давлений, то появится возможность экстраполяции как T_K , так и $T_{пл}$ по давлению до их пересечения в тройной точке. Проведение "идеального эксперимента" и было первой задачей, которую авторы поставили перед собой.

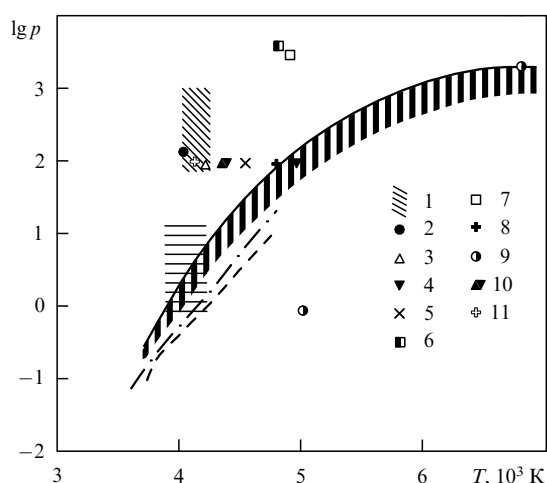


Рис. 1. p – T -диаграмма углерода (обзор литературных данных): 1 — [1, 3–6, 10], 2 — [2], 3 — [7], 4 — [8], 5 — [9], 6 — Shaner [11], 7 — Pottlacher [12], 8 — тройная точка [13], 9 — критическая точка [13] и сплошная линия [12], 10 — [14], 11 — [15], [16] (штриховая линия), [17–19] (вертикальная штриховка), [20] (штрихпунктирная линия). (Давление указано в барах.)

¹ Известны работы [16, 42], результаты которых будут подробно обсуждаться ниже.

2.2. Описание эксперимента

Здесь описан эксперимент, близкий по смыслу к работам [10, 14–19] и приближающийся к "идеальному". Изучение фазовой диаграммы углерода в предполагаемой окрестности тройной точки проведено для области давлений 150–310 бар с использованием стационарного лазерного нагрева на установке, модифицированной под решение задачи "идеального эксперимента" (подробно описание установки представлено в работе [24]). Источником нагрева служил CO_2 -лазер с максимальной мощностью ~ 800 Вт и длиной волны генерируемого излучения 10,6 мкм. Экспериментальный образец располагался в КВД, рассчитанной на рабочее давление до 400 МПа. КВД имела горизонтальный ввод лазерного излучения. Оптическая схема установки обеспечивала подвод лазерного излучения к любой части поверхности образца, где оно фокусировалось в пятно диаметром 1,5–2 мм. Для уменьшения влияния конвекции перед образцом на расстоянии 2–4 мм было помещено защитное стекло из КСл.

Температуру образца в пятне нагрева измеряли с помощью быстродействующего микропирометра [25], включенного в систему сбора данных на базе мини-ЭВМ 9845. Пирометр работал в цветовом режиме с длинами волн 0,604 и 0,804 мкм. Цветовой режим обеспечивает меньшую погрешность измерения температуры по сравнению с яркостным режимом в тех случаях, когда спектральная излучательная способность исследуемого вещества практически не изменяется [26]. Кроме того, цветовой режим предпочтительнее при неравномерном распределении температуры по поверхности нагреваемого образца, а также при поглощении излучения кратера в паре и в оптических элементах установки [27]. Температурную шкалу пирометра строили на основе градуировки по модели абсолютно черного тела (АЧТ) [28] (материал графит) до 3700 К с последующей экстраполяцией в область температур 3700–6000 К.

Для экспериментов использовали плотный изотропный графит марки МПГ-6 в виде пластинки с размерами $4 \times 4 \times 1$ мм чистотой 99,9. Пластинку устанавливали перпендикулярно лазерному лучу.

Методика исследований заключалась в следующем. При заданном давлении буферного газа (аргон высокой чистоты) и при некоторой фиксированной интенсивности падающего лазерного излучения записывали термограммы нагрева образца. Затем при том же давлении газа и увеличении интенсивности излучения запись термограммы повторялась. Эксперимент прекращался в случае, когда при очередном повышении интенсивности излучения измеряемая максимальная температура не изменялась. Таким образом определяли температуру кипения исследуемого материала при заданном давлении. Температуру плавления находили по температуре, отвечающей горизонтальному участку в режиме нагрева или охлаждения образца. Так как время эксперимента составляло не менее 1 с, то из-за конвективных потоков в слое газа корректная регистрация полной термограммы (нагрева и остывания) в одном опыте оказалась затруднена. Поэтому регистрация термограмм охлаждения осуществлялась при том же давлении газа и на том же образце, но при условии предварительного нагрева при интенсивности лазерного излучения $\sim (0,8 - 1,0) \times 10^5$ Вт см $^{-2}$.

Типичные термограммы для нагрева и остывания образца для давлений 223–277 бар представлены на рис. 2. Так, на рис. 2а приведена термограмма нагрева при $p = 277$ бар. Ее особенностью является наличие на кривой горизонтального плато (уровень *A*) и участка с максимально достижимой для данного давления температурой (уровень *B* [19]). На кривой охлаждения при $p = 223$ бар (рис. 2б) также виден горизонтальный участок (уровень *C*), который можно идентифицировать как уровень кристаллизации жидкой фазы.

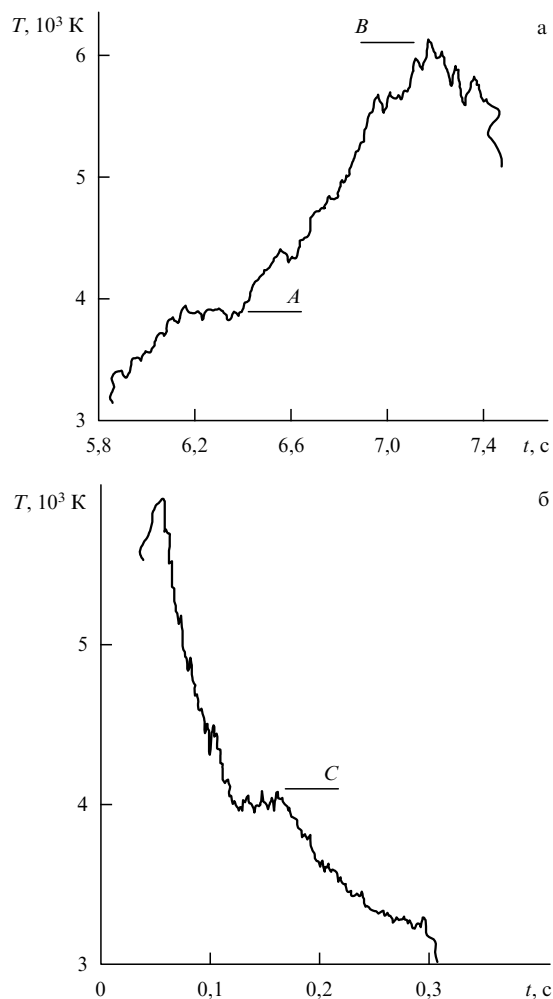


Рис. 2. Фрагмент термограммы нагрева при $p = 277$ бар (а) и охлаждения при $p = 223$ бар (б) образцов углерода.

Следует отметить, что уровень *A* на кривой нагрева (4000 ± 100 К) и уровень *C* на кривой остывания согласуются между собой. Тот факт, что температура плавления практически не изменилась при увеличении давления от 223 до 277 бар, является следствием слабой зависимости $T_{пл}$ от давления. Данный характер зависимости типичен для многих других чистых веществ.

Таким образом, для графита при использовании стационарного лазерного нагрева в результате регистрации термограмм нагрева и охлаждения впервые удалось зафиксировать в одинаковых экспериментальных условиях оба фазовых перехода: твердое тело – жидкость и жидкость – пар.

2.3. Обсуждение результатов

Авторы считают естественным предположить, что тройная точка углерода находится на пересечении двух групп экспериментальных данных, нанесенных на рис. 1: первой — [1–7, 10, 15], где зафиксирована температура плавления графита, близкая к 4000 К (штриховка под углом 45°) при давлении, меняющемся на порядок (кривая плавления), и второй — [16–19] экспериментов (вертикальная штриховка) по стационарному лазерному нагреву (кривая кипения), согласующихся с расчетными работами [13, 20].

Как видно из рис. 1, кривая плавления должна быть экстраполирована в область меньших давлений, т.е. параметры тройной точки окажутся в области, заштрихованной горизонтально. В этом случае положение тройной точки противоречит утверждению (см., например, [15]) о том, что следы оплава наблюдались лишь при $p \geq 100$ бар. Разрешить это противоречие можно, если предположить, что следы оплава графита при лазерном нагреве ($p < 100$ бар) просто не могут быть обнаружены при анализе после эксперимента: расплав полностью испаряется. Очевидно, что чем выше давление, тем больше толщина пленки расплава в пятне нагрева, поэтому при $p > 100$ бар следы оплава фиксируются многими исследователями [1, 2, 10, 15 и 19 и др.]. Возможно, если принять специальные меры (например, усложнить конфигурацию кратера в образце), которые будут препятствовать испарению пленки расплава, следы последнего будут зафиксированы и при давлениях, меньших 100 бар.

Серьезным подтверждением высказанного предположения являются, на наш взгляд, данные, представленные на рис. 3. Здесь нанесены результаты работ по плавлению углерода [1–7, 10, 15] и кривой кипения [16–19], а также наши данные, представленные в разделе 2.2. Видно, что наши экспериментальные значения хорошо согласуются с результатами других исследований как для фазового перехода жидкость–пар, так и для фазового перехода твердое тело–жидкость. Это в равной степени относится и к функциональной зависимости пограничных кривых, и к разбросу экспериментальных значений.

Из рисунка 3 следует, что результаты различных работ группируются вокруг единых зависимостей —

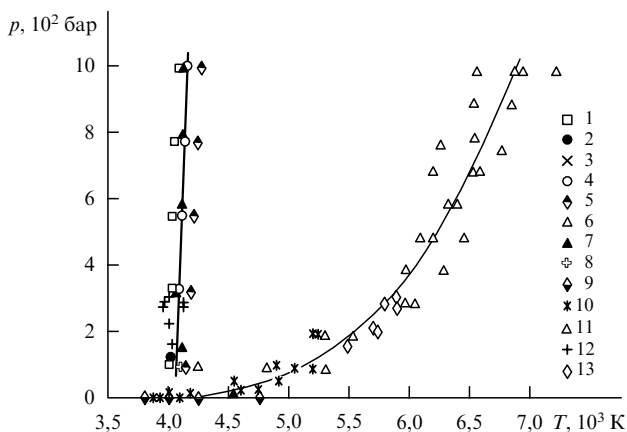


Рис. 3. p – T -диаграмма углерода (экспериментальные данные): 1 — [1], 2 — [2], 3 — [3], 4 — [4, 5], 5 — [6], 6 — [7], 7 — [10], 8 — [15], 9 — [16], 10 — [17, 18], 11 — [19], 12 — данные авторов по плавлению, 13 — данные авторов по кипению.

линейной для кривой плавления и экспоненциальной (или полинома второй степени) для кривой кипения. Экстраполяция этих зависимостей до их пересечения определяет параметры тройной точки углерода. Из рисунка 3 видно, что давление в тройной точке твердое тело–жидкость–пар углерода заметно ниже ранее принятой величины $p_T \sim 100$ бар.

На рисунке 4 представлены отдельно экспериментальные данные для кривой кипения, которые нанесены в стандартных для подобных исследований координатах $\lg p$, $1/T$ [29]. Легко заметить, что аппроксимирующая точки линия будет отличаться от прямолинейной зависимости. Это, вообще говоря, не удивительно, если учесть диапазон изменения давлений (пять порядков) и переменность состава пара над поверхностью жидкого углерода (C , C_2 , C_3 , ..., C_n) [20, 29].

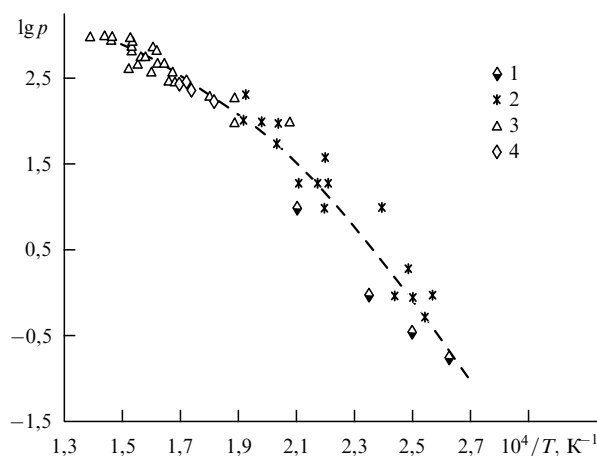


Рис. 4. Экспериментальные данные по кривой кипения: 1 — [16], 2 — [17, 18], 3 — [19], 4 — данные авторов. (Давление измерено в барах.)

На рисунке 5 приведены участок кривой кипения, на котором она описывается квадратичной зависимостью от обратной температуры

$$\lg p = 1,259 + 3,479 \left(\frac{10^4}{T} \right) - 1,596 \left(\frac{10^4}{T} \right)^2, \quad (1)$$

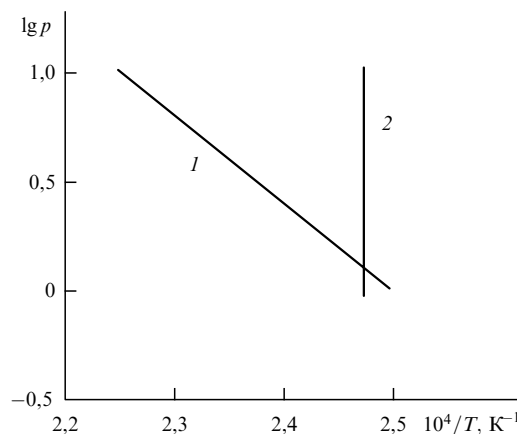


Рис. 5. Усредняющие кривые кипения (1) и плавления (2) (соответствуют уравнениям, приведенным в тексте).

и участок, отвечающий линии плавления, который характеризуется линейной зависимостью p от T :

$$p = \frac{T - 4044}{0,08678} \quad (2)$$

Последняя зависимость экстраполирована в область более низких давлений. Пересечение рассмотренных кривых определяет параметры тройной точки: $p_T = 1$ бар, $T_T = 4000$ К. Найденные указанным образом параметры тройной точки содержат в себе не только результаты многих экспериментальных исследований, но и отвечают термодинамическому подходу, который предполагает, что фазовые переходы твердое тело – жидкость и жидкость – пар относятся к одному типу – фазовому переходу первого рода.

Указанные параметры тройной точки согласуются с данными экспериментальной работы [16]. Тот факт, что найденные параметры тройной точки отличаются (особенно по величине давления) от результатов других упомянутых работ (которые предполагают значение $p_T = 100$ бар), как уже указывалось выше, связан с отсутствием следов жидкой фазы на остывшем образце. Поэтому проведение новых экспериментов разумно строить с целью поиска следов оплава при $p_T < 100$ бар.

Основным результатом этой части работы авторы считают то, что при исследовании термических свойств углерода была обоснована необходимость более детального изучения области низких давлений ($p < 100$ бар), а также предложена и реализована методика "идеального эксперимента", направленная на термодинамически обоснованное решение задачи определения параметров тройной точки. Именно совместная обработка результатов измерения кривой кипения и кривой плавления, которые были получены в одинаковых условиях, подтвердила гипотезу о необходимости изучения области более низких давлений. Однако "идеальный эксперимент" был проведен в области давлений выше 100 бар. Поэтому следующим этапом исследований стали эксперименты, направленные на реализацию плавления углерода при существенно более низких давлениях, что соответствовало максимальному приближению к найденной области тройной точки углерода.

3. Плавление углерода при давлении 2,5 бар

3.1. Постановка задачи

В разделе 2 авторы предложили версию фазовой диаграммы углерода вблизи тройной точки (см. рис. 1). Она заметно отличается от общепринятой. Основные отличия сводятся к следующему: температура тройной точки равна ~ 4000 К вместо 5000 К, а давление — 1 бар вместо 100 бар. Доводы к пересмотру фазовой диаграммы углерода сводились, в частности, и к тому, что следует учитывать данные только тех экспериментов, в которых характерное время нагрева составляет не менее $\sim 10^{-2}$ с. Механизм, объясняющий смещение температуры характерного плато на термограмме в зависимости от темпа нагрева в экспериментах по электрическому взрыву тонких проволок (см. табл. 1), к моменту постановки представленных в данном разделе экспериментов не получил достаточно убедительного объяснения. Поэтому было принято решение проводить экспери-

менты данной серии при относительно медленном нагреве.

Таким образом, для проверки справедливости предложенной версии фазовой диаграммы необходимо было осуществить эксперимент по плавлению графита при медленном нагреве и невысоком давлении. Строго говоря, такие эксперименты ставились уже дважды и оба раза вполне успешно. В первом, поставленном Альтертхумом, Фезе и Пирани в 1925 г. [30], зафиксировано наличие плавления графитового стержня диаметром 37 мм в результате медленного омического нагрева за характерное время около 1/2 ч при давлении буферного газа 1,06 бар. Согласно данным эксперимента температура плавления составляет 3760 ± 65 К.

Второй из обсуждаемых экспериментов осуществлен Уиттекером, Кинтером, Нельсоном и Ричардсоном в 1977 г. [31]. Схема эксперимента была следующей: графитовый цилиндр диаметром от 3,2 до 6,4 мм вращали со скоростью ~ 40000 об мин $^{-1}$ и одновременно локально нагревали сфокусированным лазерным лучом. Давление в системе меняли в пределах от $2,6 \times 10^{-5}$ до 11 бар. В результате нагрева на поверхности мишени образовывался поясok из жидкого углерода. Факт плавления подтверждали фотографии жидких капель, срывающихся с поверхности образца, при их столкновении с охлаждаемыми мишенями. На фотографиях легко улавливается сходство с известным экспериментом, в котором изучались деформация и разрушение капли припаю при падении ее на пол [32].

Таким образом, из работ [30, 31] следует, что предложенная в разделе 2 фазовая диаграмма углерода подтверждается. При этом в обеих работах как при условии пропускания электрического тока, так и при нагреве лазерным излучением были сохранены специально оговариваемые нами выше два аспекта: относительно невысокая скорость нагрева и низкое давление буферного газа.

Цель данного этапа работы — экспериментально подтвердить предложенную фазовую диаграмму углерода, а именно существование жидкой фазы при низком давлении.

3.2. Описание эксперимента

Была выбрана схема эксперимента, близкая к схеме, использованной в [30]. Исследования проводили на установке (рис. 6) с камерой, рассчитанной на рабочее давление до 200 бар. Максимальная потребляемая мощность 20 кВт. Для измерения температуры применяли микропирометр МП-6000, разработанный в ИВТАНе [25], который был прокалиброван с помощью высокотемпературной модели АЧТ [33] и эталонного пирометра ЭОП-66. Максимальный уровень температуры составил 3700 К.

Использовали рабочие участки двух типов. Первый представлял собой, по существу, аналог плавкого предохранителя (рис. 7а). В данном случае проще фиксировать факт плавления образца, так как в результате этого происходит разрыв электрической цепи. Однако возникают сложности с определением температуры отнесения. Отличие температуры на оси цилиндра, где, по-видимому, и начинается плавление, от температуры на поверхности образца может составлять значительную величину [23]. Поэтому дополнительно был использован рабочий участок в виде излучателя модели АЧТ (рис. 7б).

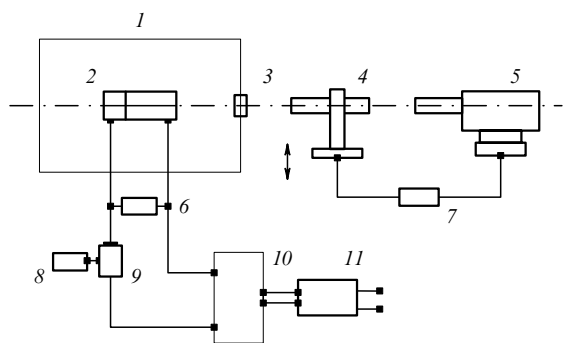


Рис. 6. Принципиальная схема установки с электрическим нагревом: 1 — камера, 2 — образец, 3 — окно, 4 — эталонный оптический пирометр ЭОП-66, 5 — микропирометр МП-6000, 6–8 — цифровой вольтметр В7-38, 9 — измеритель тока УТТ-6М, 10 — трансформатор тока ОСУ-80, 11 — регулятор температуры ВРТ-2.

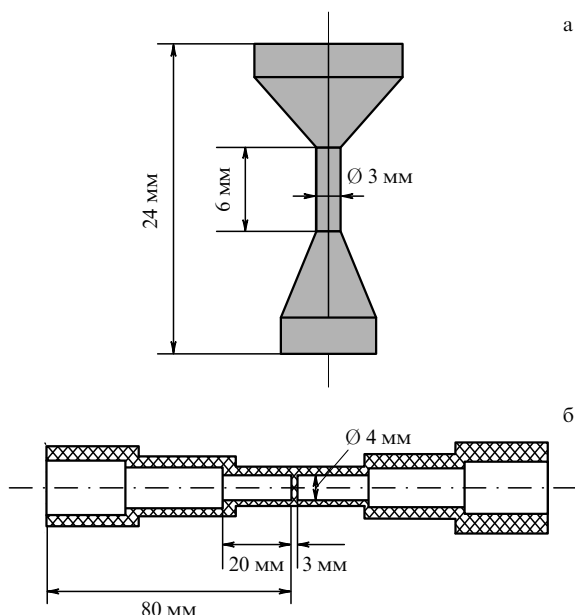


Рис. 7. Экспериментальные образцы: (а) в виде плавкого предохранителя, (б) в виде модели АЧТ.

Предполагалось, что центральная перегородка излучателя, которая находится в области максимально высоких температур, будет местом плавления. Одновременно эта перегородка используется для определения температуры. Тем самым ожидали, что измеряемая температура будет максимально приближена к месту плавления. Кроме того, модель АЧТ позволяет определить истинную температуру, что означает повышение точности нахождения температуры плавления по сравнению с ее измерением в цветовом или яркостном режиме.

Образцы изготавливались из графита марки МПГ-7, содержание примесей в котором не превышало 10^{-3} % (см. ТУ48-01-70-71).

Было поставлено пять экспериментов. Из них 1-й, 2-й и 5-й проводили на образцах в форме модели абсолютно черного тела, а 3-й и 4-й — на образцах типа плавкого предохранителя. Во всех экспериментах камеру предварительно откачивали до давления 10^{-1} Па, после чего заполняли аргоном высокой чистоты до давления, рав-

ного 2,5 бар. Эксперимент ставили следующим образом. Измеряли температуру при медленном росте подводимой мощности с характерным временем между двумя режимами от 0,25 до 5 мин.

Эксперимент 1. Образец был изготовлен в виде излучателя модели абсолютно черного тела (рис. 7б). Степень совершенства последней близка к 0,99. Температуру измеряли на длине волны 0,65 мкм. Диаметр пятна визирования пирометра составлял 0,6 мм. Образец подвергали нагреву несколько раз.

В таблице 2 приведены значения истинной температуры, измеренной на доньшке излучателя модели АЧТ. Отметим, что мощность ограничивали таким образом, чтобы максимальная температура была заведомо ниже температуры плавления. Проверка силовой системы установки показала, что запас мощности достаточен для достижения параметров, необходимых для плавления образца. Данный эксперимент продемонстрировал также, что измерительная система позволяет фиксировать температуру в необходимом интервале значений.

Таблица 2

Время, мин	40	45	50	55	60	65	70
Температура, К	2685	2737	2814	2936	2993	3093	3200

Эксперимент 2. Проводили нагрев образца в виде модели АЧТ, причем использовали новый образец. Цель эксперимента состояла в определении предельной температуры, которую может выдержать образец. Следует отметить, что модель АЧТ спроектирована таким образом [33], что центральная перегородка, где измеряется температура, нагревается теплопроводностью, а не вследствие непосредственного прохождения по ней электрического тока. Поэтому разрушение перегородки происходит не в ее центральной части, а в месте, непосредственно примыкающем к центральной части излучателя. Этот аспект учитывали при измерении температуры, осуществляемом по схеме, аналогичной использованной в эксперименте 1. Данные термограммы приведены в табл. 3. Получен важный для после-

Таблица 3

Время, мин	Температура, К
30	2193
35	2265
40	2330
45	2415
50	2512
55	2571
60	2620
65	2691
70	2739
75	2811
80	2897
85	2963
88	3052
91	3144
94	3191
97	3271
100	3343
103	3480
105	Разрушение образца

дующего анализа результат: температура разрушения образца отличалась от ожидаемого значения температуры плавления на величину, близкую к погрешности измерения температуры.

Эксперимент 5. Эксперимент вновь был поставлен с образцом в форме излучателя модели АЧТ. Однако в отличие от образцов в 1-м и 2-м экспериментах была увеличена на 20 % толщина цилиндрической стенки излучателя. Измерение температуры производилось на длинах волн 1,2 и 0,88 мкм, диаметр пятна визирования пирометра был равен 0,3 мм. Термограмма приведена в табл. 4.

Таблица 4

Время, мин	$T_{\text{Вина}} (\lambda = 1,2 \text{ мкм})$	$T_{\text{Вина}} (\lambda = 0,88 \text{ мкм})$
20	1825	1803
25	1905	1895
30	1986	1991
35	2068	2082
40	2119	2131
50	2211	2229
55	2287	2298
60	2358	2371
65	2434	2448
70	2525	2539
75	2601	2612
80	2658	2663
85	2706	2706
90	2781	2789
95	2873	2867
100	3001	2981
105	3062	3037
110	3125	3105
115	3243	3202
120	3314	3266
123	3407	3359
125	3446	3373
126	3446	3401
126,5	3632	3548
126,75	3744	3626
Разрушение образца		

Осмотр образца после эксперимента показал, что имело место локальное плавление, так как в месте разрушения перегородки (рис. 8) были обнаружены следы оплава. Температура разрушения и, соответственно, плавления оказалась равной 3630–3740 К. Согласно оценкам погрешность измерения температуры составила ± 150 К.

Эксперимент 3. Образец имел форму плавкого предохранителя (рис. 7а). Цель эксперимента — поиск оптимальных условий для выявления следов оплава. Сначала образец для улучшения тепловой изоляции помещали в графитовую засыпку. Соответственно предполагалось пожертвовать измерениями температуры. Удалось четко зафиксировать, что разрушение образца сопровождается появлением расплава на оси цилиндра (рис. 9). Затем был произведен нагрев образца без графитовой засыпки. Измеряли цветовую температуру на двух длинах волн: 0,80 и 1,0 мкм. Диаметр пятна визирования пирометра составлял 0,65 мм. Измерение температуры проводили в центральной части плавкого предохранителя на внешней цилиндрической поверхности. На рисунке 10 приведена термограмма, из которой следует, что предельная цветовая температура, при которой

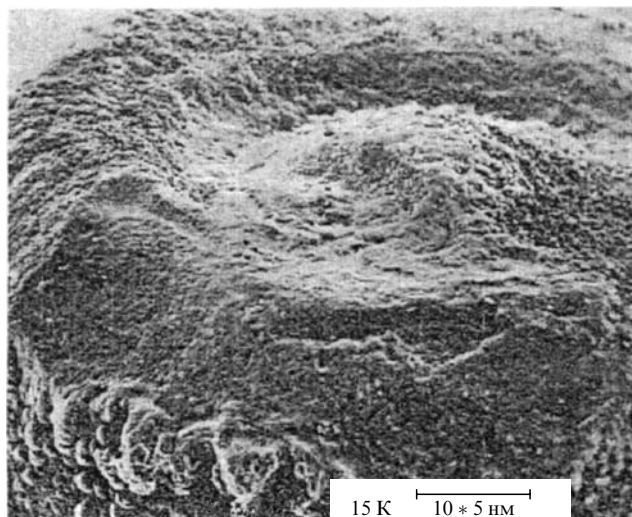


Рис. 8. Расплав на поверхности перегородки модели АЧТ.

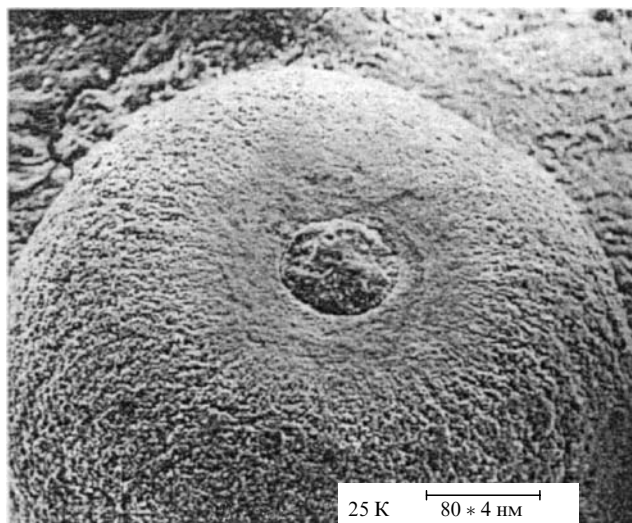


Рис. 9. Расплав углерода на поверхности образца в виде плавкого предохранителя после нагрева в графитовой засыпке.

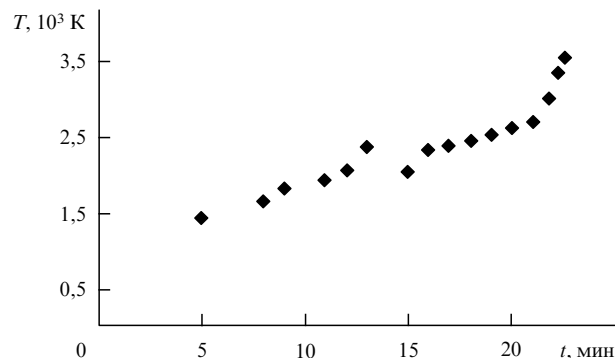


Рис. 10. Термограмма нагрева образца в виде плавкого предохранителя при отсутствии графитовой засыпки.

происходит разрушение образца, равна ~ 3500 К. Отметим, что из-за отсутствия высокотемпературных данных для отношения спектральных коэффициентов излучения истинную температуру не рассчитывали.

Эксперимент 4. Использовали образец в форме плавкого предохранителя. Была поставлена задача: измерить температуру в зоне расплава, в частности, стекающей жидкой пленки (рис. 11). Эксперимент ставили дважды. Его результаты приведены в табл. 5. К сожалению, не

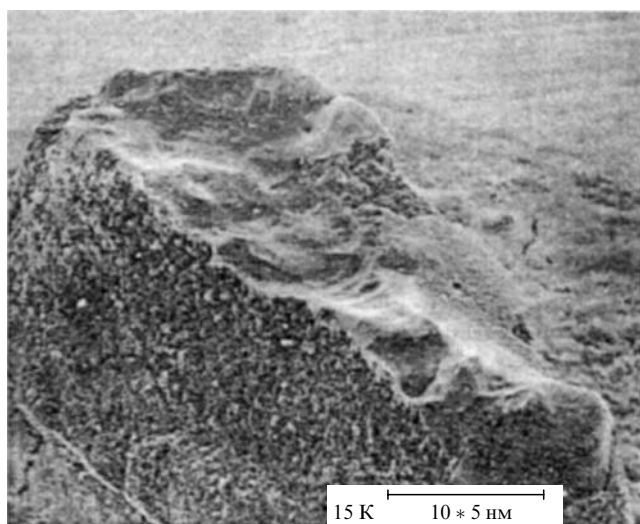


Рис. 11. Стекающая пленка расплава углерода на боковой поверхности плавкого предохранителя.

Таблица 5

Время, мин	$T_{\text{из}}, \text{K}$
6	1511
8	1531
11	1552
12	1552
14	1608
15	1608
16	1680
18	1705
19	1731
21	1976
22	1992
22,5	2887
23,5	3085
Эксперимент прекращен	
15	2421
16	2370
17	2502
18	2530
19	2502
20	2588
21	2649
22	2681
23	2746
24	2780
25	3043
26	2925
27	2780
27,75	2887
28,5	3043
Разрушение образца	

удалось найти четкого объяснения столь низких значений измеряемой цветовой температуры жидкой пленки $\sim 3040-3090$ К. Выскажем лишь одно предположение: плавление произошло выше места, где проводили измерение, и пирометр фиксировал не температуру жидкости, которая оказалась достаточно прозрачной, а более низкую температуру стенки под стекающей пленкой.

3.3. Обсуждение результатов

Результаты сравнительного анализа для основных исследований: два эксперимента 1, 5 (нагрев перегородки теплопроводностью) и эксперименты 3 с образцом в форме плавкого предохранителя (нагрев пропусканием электрического тока) показывают, что при давлении 2,5 бар температура разрушения образцов разной формы и нагреваемых принципиально разными методами имеет примерно одинаковое значение. То, что на плавком предохранителе температура разрушения оказалась несколько ниже, чем на образце в форме АЧТ, закономерно, так как измерение температуры на плавком предохранителе происходит на поверхности цилиндра, а плавление начинается на его оси, где температура заведомо выше. Разброс между различными экспериментальными данными укладывается в оцениваемую погрешность измерения температуры.

Принципиально, что разрушение образцов имело место в результате локального плавления. Это подтверждается, во-первых, совпадением двух значений температуры ($T_{\text{разр}} \approx T_{\text{пл}}$), а во-вторых, результатами последующих анализов.

Кратко рассмотрим результаты локального рентгеноспектрального и рентгеноструктурного анализов, выполненных в лаборатории № 773 НИЦ ТИВ ОИВТ РАН. Четыре образца, прошедшие электроннагрев до стадии плавления (эксперименты 3 и 4), были подвергнуты рентгенографическим исследованиям (РГИ). Остановимся на некоторых общих особенностях, обнаруженных с помощью РГИ.

Во-первых, РГИ-анализ позволил оценить чистоту образцов. На относительно холодных (во время нагрева) далеких от места расплава зонах не обнаружено примесных элементов в количествах, превышающих чувствительность анализа (0,05 %). Это же относится к исследованию материала кратера, образовавшегося на месте оплава одного из образцов.

Непосредственно в зоне расплава четырех исследованных образцов были обнаружены примесные элементы. Это, в основном, калий и хлор (примерно поровну) и в малом количестве алюминий. Например, для образца, изображенного на рис. 11 согласно протоколу измерений РГИ, получены следующие данные: "... в образце были зафиксированы лишь К и Сl, локализованные в отдельных включениях, расположенных на поверхности с трансформированной структурой. Иногда такие включения с типичными линейными размерами 5–8 мкм образуют цепочки, в других случаях их распределение имеет дискретный характер. Среднее массовое содержание калия в поверхностном слое с трансформированной структурой составляет $\sim 0,87\%$, хлора $-0,8\%$ ". Примеси в виде К и Сl попадали на поверхность образцов, по-видимому, вместе с графитовой засыпкой. В дальнейшем графитовую засыпку использовали после предварительной обработки в дистиллированной воде и просушки. Затем после обра-

ботки провели специальные исследования засыпки с целью обнаружить указанные примеси. Измерения проводили в пламени пропан-воздушной горелки. Снимали спектры излучения и поглощения пламени с введенными графитовыми частицами. Оказалось, что среднее значение удельной массовой концентрации калия не превышает 10^{-4} . Что касается влияния примесей в слое расплава на температуру плавления, то оценки на основе закона Рауля показали, что их наличие при найденном в эксперименте массовом содержании не должно повлиять на значение искомой температуры плавления более чем на 20–30 К [34].

Очевидно, зафиксированные в РГИ примеси могут попадать на поверхность образца случайным образом также в процессе его подготовки, наладки всей камеры и во время эксперимента (эксперимент 4 проведен без засыпки). Важно отметить другое — оплав образцов наблюдался во всем указанном диапазоне концентраций примесей, но практически при одном значении температуры $T \sim 3700$ К.

Во-вторых, РГИ-анализ (и это принципиально) подтвердил факт плавления. Цитата из протокола измерений РГИ: "Анализ показал, что вдали от зоны нагрева графит имеет параметры решетки $a = 2,463 \pm 0,001$ Å, $c = 6,772 \pm 0,001$ Å; в зоне нагрева на вершине выпуклой части образца $a = 2,461 \pm 0,001$ Å, $c = 6,746 \pm 0,001$ Å. Таким образом, параметр a практически не изменяется в зоне нагрева по сравнению с холодным участком, а параметр c уменьшается". Или иначе: согласно оценке параметр трехмерной упорядоченности решетки (p_3) составляет в зоне нагрева $p_3 = 0,53$, а в холодной части образца $p_3 = 0,39$. Изменения в решетке графита, безусловно, связаны с плавлением и последующей рекристаллизацией исследованной зоны образца.

Отметим здесь, что часть использованного в настоящей работе экспериментального материала опубликована в [35, 36].

Итак, результаты РГИ-анализа подтверждают наличие плавления исследуемого материала. Следовательная поставленная задача — расплавить графит при давлении 2,5 бар была успешно решена. Причем все эксперименты и на модели АЧТ, и на образцах в форме плавкого предохранителя показали: температура разрушения $T_{\text{разр}} = 3500$ К (цветовая)–3700 К (истинная) оказывается несколько ниже 4000 К — температуры, определенной в разделе 2 как температура тройной точки углерода. Последнее закономерно, поскольку в таких экспериментах температура разрушения может быть для температуры плавления только оценкой снизу. Принципиальным моментом является то, что были зафиксированы следы оплава при столь низком давлении, и это дополнительно подтверждает приведенные в разделе 2 соображения в пользу предложенной фазовой диаграммы углерода.

4. Аллотропные формы углерода

4.1. Постановка задачи

В предыдущих разделах статьи при обсуждении фазовой диаграммы и при рассмотрении результатов экспериментов вполне осознанно применялось более общее понятие "углерод". То, что "углерод" может существовать в различных модификациях и что эти состояния характеризуются большими структурными отличиями, широко

известно [37]. Понимая это, авторы при описании своего варианта p – T -диаграммы углерода намеренно применили термин "скелет", предполагая, что реальная диаграмма может быть сложнее. Более того, для описания кривой кипения авторы специально отошли от принятой для многих чистых веществ линейной зависимости ($\lg p \sim a + b(1/T)$), заменив ее более сложной — полиномом второй степени. Тем самым предложенная обработка двух фазовых переходов твердое тело – жидкость и жидкость – газ позволила определить параметры тройной точки, оставаясь в рамках термодинамического подхода. Кроме того выбранная зависимость для кривой кипения подразумевает, что эта относительно гладкая функция при необходимости может быть заменена на кусочно-линейную зависимость, которая будет отвечать более точному виду фазовой диаграммы углерода.

Из аллотропных форм углерода нас интересовали только те, которые существуют в области параметров, рассматриваемых в этой работе: относительно низких давлений и высоких температур. Поэтому прежде всего ставилась цель экспериментально выявить такие аллотропные формы и понять, насколько они могут быть значимы, чтобы их влияние могло отразиться на виде фазовой диаграммы углерода.

Распространена точка зрения, что карбин (стабильный линейный полимер из атомов углерода) наряду с алмазом и графитом представляет самостоятельную форму углерода [37]. Однако если современная конфигурация фазовой диаграммы углерода, включающая алмаз и графит, за исключением отдельных деталей, не вызывает сомнений, то возможность размещения на диаграмме карбина до сих пор является предметом дискуссий [38].

Первая и, по-видимому, единственная попытка построить фазовую диаграмму углерода с учетом карбина (рис. 12) была предпринята Уиттекером [39]. Ее особенностью являются предполагаемые параметры (карбиновой) тройной точки: $T = 3800$ К и $p = 2 \times 10^4$ Па. То, что карбин не удается обнаружить экспериментально, в работе [40] объясняется относительно

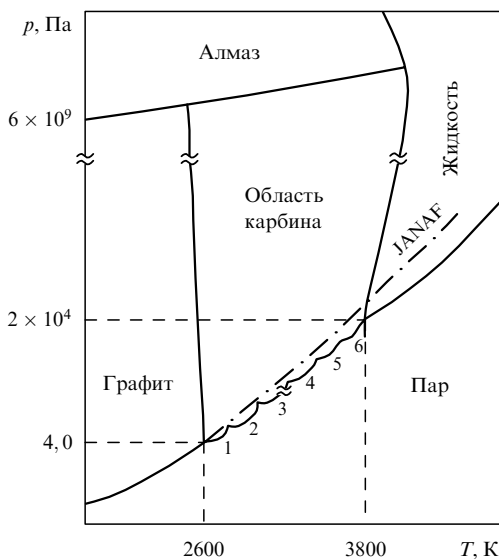


Рис. 12. Вариант диаграммы состояния углерода, предложенный Уиттекером.

но низкой скоростью твердофазного перехода графит – карбин, т.е. при быстром нагреве с характерным временем порядка 10^{-3} с указанный переход может не успевать произойти и тогда плавится собственно графит (графитовая тройная точка).

Вновь рассмотрим работы Уиттекера и Кинтнера [31, 32], суть эксперимента которых изложена в разделе 3. Графитовый цилиндр, который вращали со скоростью ~ 40000 об мин^{-1} , нагревали сфокусированным лазерным пучком при давлении, близком к атмосферному. В результате нагрева образовывался пояс из жидкого углерода. Об этом свидетельствуют фотографии каплей, срывающихся с поверхности образца. На приведенных фотографиях хорошо видны сфероподобные образования, названные в [32] сферулами, с характерными выступами. По мнению авторов [32], эти выступы образуются при остывании жидкой капли. Из-за того, что плотность жидкости меньше плотности твердой фазы внутри капли, при затвердевании оболочки начинает расти давление. В результате и образуются местные вздутия оболочки, показанные на фотографии. В сферулах были обнаружены карбины и алмазоподобные структуры (АПС). О последних сказано, как нам кажется, с большой осторожностью.

Отметим, что сферулы, содержащие АПС, были обнаружены также в опытах по ударному сжатию предварительно нагретого графита [41].

Слабым местом работы [32] является отсутствие данных по температуре плавления. Этим определяется методическое преимущество существенно более ранней работы (1925 г.) Альтертума, Фезе и Пирани [30]. Они осуществили эксперимент по плавлению углерода при низком давлении омическим нагревом графитового цилиндра. Система из осевого и радиального отверстий позволяла фиксировать момент плавления по появлению жидкости на выходе из радиального отверстия. Отметим, что аналогичная методика применялась Пирани для определения температуры плавления вольфрама [42]. Был получен вполне разумный результат. К сожалению, отсутствуют данные о фазовом составе переплавленного углерода в [42]. Вероятно, его не изучали либо темп охлаждения образца был таким, что имела место полная графитизация.

Нам казалось интересным воспроизвести опыт по методике Пирани [43], но попытаться при этом сравнить полученные данные по фазовому составу с приведенными в работе Уиттекера и Кинтнера [32]. Речь идет прежде всего о карбине и АПС.

4.2. Эксперимент 1

Описание эксперимента. В схему опыта [30] нами были внесены два изменения. Первое: водород в качестве буферного газа был заменен аргоном. Сделано это было потому, что взаимодействие водорода с углеродом при высоких температурах могло исказить чистоту интерпретации результатов опытов. Второе: радиальное отверстие было убрано, а осевое продлено до массивной нижней части образца. Таким образом устраивалась ловушка для жидкого углерода (накопитель). К сожалению, в этом случае существует разность температур жидкого углерода в накопителе и в пятне визирования микропирометра на поверхности образца, достигающая по оценкам 200–300 К. Поэтому мы использовали результаты [36], полученные в разделе 3, где была

определена температура плавления углерода $T_{\text{пл}} \approx 3700$ К при давлении $p = 2,5$ бар.

Обсуждение результатов. На рисунке 13 приведена фотография поверхности застывшей массы углерода и фрагмента цилиндрической стенки накопителя, на рис. 14 — фотография микроструктуры материала кольцевой зоны. Анализ микроструктуры показал, что материал здесь сложен из округлых образований. На поверхности образований фиксируются, в основном, кристаллы в виде тонких пластин протяженностью 0,2–0,6 мкм и толщиной до $\sim 0,1$ мкм. Пластинчатая форма кристаллов типична для гексагонального графита.

Анализ фазового состава был выполнен также для других зон прошедшего нагрев участка и для холодной (удаленной от места нагрева поверхности) части образца [44].

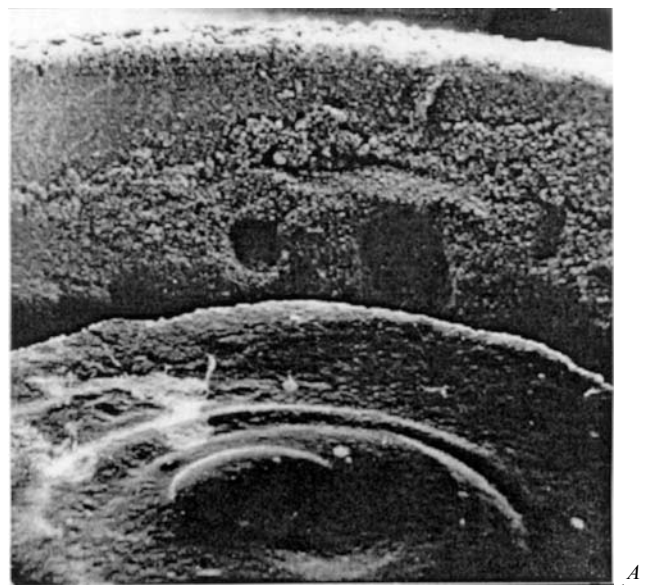


Рис. 13. Фотография застывшей графитовой массы в накопителе и фрагмент цилиндрической стенки.

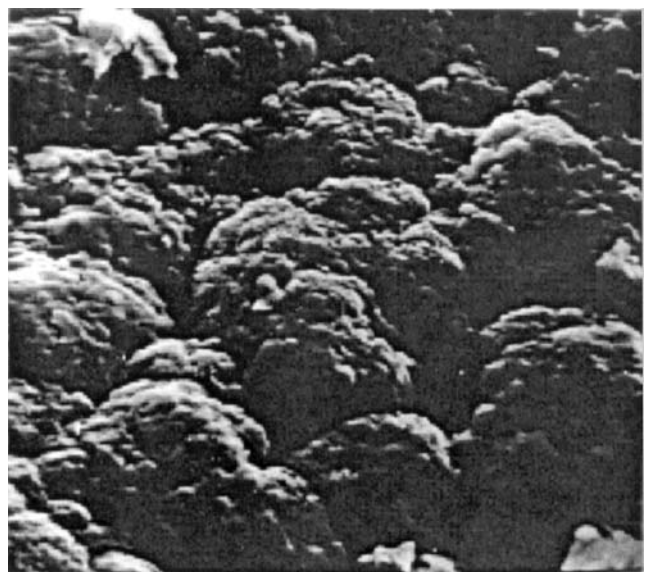


Рис. 14. Микроструктура материала поверхности кольцевой зоны А (см. рис. 13).

Было установлено, что в холодной части образца материал состоит из графита и небольшого количества рентгеноаморфного вещества. Графит, в свою очередь, представлен двумя модификациями — гексагональной и ромбоэдрической с преобладанием первой. Гексагональный графит состоит из двух компонентов с разной степенью графитизации. Обе компоненты имеют одинаковые значения периода a кристаллической решетки: $a = 2,461 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Величина периода c у компоненты с более высокой степенью трехмерной упорядоченности решетки ($p_3 = 0,566$) составляет $c = 6,740 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Вторая компонента имеет период $c = 6,777 \pm 0,001 \text{ \AA}$ ($p_3 = 0,366$). Графит в образце текстурирован — у значительной части зерен кристаллографические плоскости (001) ориентированы перпендикулярно оси образца.

Небольшое диффузное гало в области брэгговских углов $2\theta = 9-17^\circ$ ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) с максимумом, соответствующим межплоскостному расстоянию $d = 6,6 \text{ \AA}$ (рис. 15), указывает на присутствие небольшого количества рентгеноаморфного вещества.

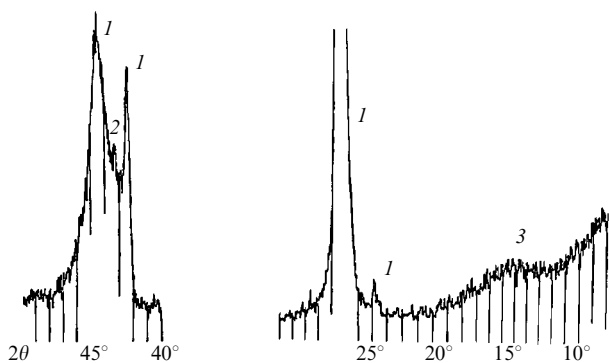


Рис. 15. Фрагменты дифракционного спектра материала образца в области, удаленной от термообработанного участка: 1 — гексагональный графит, 2 — ромбоэдрический графит, 3 — аморфный графит.

На нагревавшейся поверхности образца на участках, визуально выделяющихся блеском, в поверхностном слое толщиной около 250 мкм степень текстуры существенно выше, чем в исходном образце, что и обуславливает повышенный блеск материала в этих зонах.

Графит на блестящих участках состоит из трех компонент с разной степенью трехмерной упорядоченности. Преобладает компонента с $p_3 = 0,607$ ($c = 6,734 \text{ \AA}$), в меньшем количестве фиксируются компоненты, имеющие параметры трехмерной упорядоченности $p_3 = 0,253$ ($c = 6,806 \text{ \AA}$) и $p_3 = 0,009$ ($c = 6,851 \text{ \AA}$). Значение параметра a у всех компонент идентично значению, регистрируемому в холодной части образца. Таким образом, блестящие участки содержат графит с более и с менее упорядоченной структурой, нежели гексагональный графит в холодной части образца.

В черных участках наблюдается гексагональный графит только с менее упорядоченной кристаллической структурой по сравнению с графитом из холодной части. Фиксируемые здесь компоненты имеют параметры трехмерной упорядоченности $p_3 = 0,495$ ($c = 6,752 \text{ \AA}$), $p_3 = 0,324$ ($c = 6,786 \text{ \AA}$), $p_3 = 0,107$ ($c = 3,845 \text{ \AA}$), $p_3 = 0,069$ ($c = 6,857 \text{ \AA}$). Параметр a кристаллической

решетки увеличен по сравнению с исходным значением $a = 2,465 \pm 0,002 \text{ \AA}$.

На всей термообработанной поверхности наблюдается увеличение количества рентгеноаморфного вещества по сравнению с холодной областью. Диффузное гало, указывающее на наличие рентгеноаморфного вещества, располагается на дифракционном спектре в том же угловом интервале, что и на спектре, полученном от холодной части образца. Однако его интенсивность в максимуме примерно в 2 раза выше, чем на спектре, полученном для холодной части.

Содержание ромбоэдрического графита в термообработанной области аналогично регистрируемому в холодной части образца.

На дифракционных спектрах, полученных от серебристых, блестящих и темно-серых участков термообработанной поверхности, помимо линий, присущих перечисленным выше фазам, фиксируются максимумы, соответствующие межплоскостным расстояниям $d = 2,058, 1,262, 1,073, 0,886 \text{ \AA}$. Указанный набор линий соответствует кубической структуре с периодом кристаллической решетки $a = 3,566 \pm 0,001 \text{ \AA}$ (рис. 16).

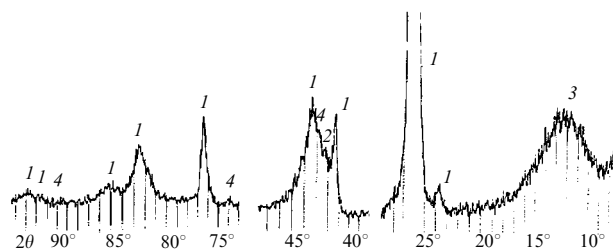


Рис. 16. Фрагменты дифракционного спектра материала кольцевой зоны: 1 — гексагональный графит, 2 — ромбоэдрический графит, 3 — аморфный графит, 4 — кубический алмаз.

Элементный анализ материала, слагающего поверхность кольцевой зоны, показал, что в пределах чувствительности метода рентгеноспектрального анализа (РСА) исследуемый материал свободен от примесей химических элементов с атомным номером $Z \geq 12$. При этом чувствительность метода РСА на поверхностях, имеющих рельеф, аналогичный рельефу исследованной области, составляет $10^{-2} \%$ мас.

Совокупность данных фазового и элементного анализов позволяет сделать вывод, что на перечисленных выше участках термообработанной поверхности присутствует кубический алмаз, а не случайная примесь. Содержание алмазной фазы в слое толщиной около 0,35 мм составляет 2–2,5 % мас. (1,3–1,6 % об.). Следы кубического алмаза фиксируются вплоть до слоев, лежащих на глубине $\sim 0,5$ мм от поверхности. Кристаллы алмаза расположены хаотически, без преимущественной ориентации кристаллографических плоскостей относительно оси образца. Поскольку дифракционные линии, принадлежащие этой фазе, не размыты, можно сделать вывод, что размер кристаллитов превышает 0,1 мкм.

Присутствие карбинов в накопителе рентгеноспектрального анализа не выявил. Не были выявлены карбины и с помощью спектров комбинационного рассеяния света с поверхности образцов, полученных в условиях, близких к описанным выше.

4.3. Эксперимент 2

Описание эксперимента. В дальнейшем тепловой режим проведения опыта был изменен [45]. Образец в виде излучателя модели АЧТ был нагрет до 2800–3500 К, т.е. до температур, превышающих температуру фазового перехода графит–карбин ($T_{\text{ph.t.}} = 2600$ К). Затем осуществлялось быстрое охлаждение поверхности образца со скоростью, сравнимой со скоростью охлаждения в опытах Уиттекера и Кинтнера ($\sim 10^5$ К с^{-1}). Столь быстрое охлаждение по замыслу было необходимо для того, чтобы, хотя бы частично, удержать те изменения в структуре образца, которые возникли вследствие перехода графит–карбин. Более подробная информация о данном эксперименте приведена в [43]. Главным же результатом является обнаружение в зоне охлаждения карбинов по специфической полосе рамановского спектра (рис. 17). Любопытно отметить, что в указанной зоне также были обнаружены сферулы, сходные с теми, о которых шла речь выше (рис. 18).

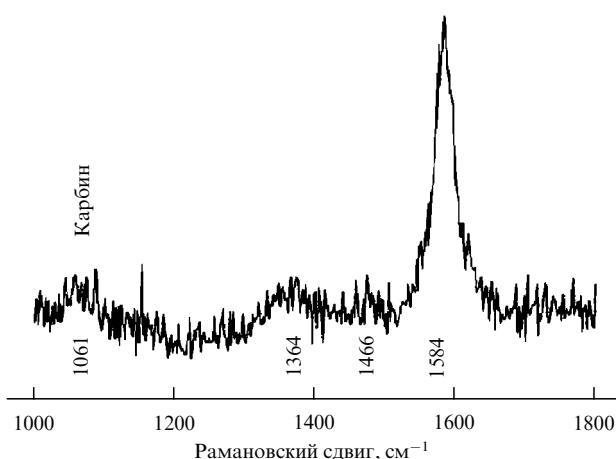


Рис. 17. Рамановский спектр графитовой поверхности после термообработки при $T = 2800\text{--}3000$ К.

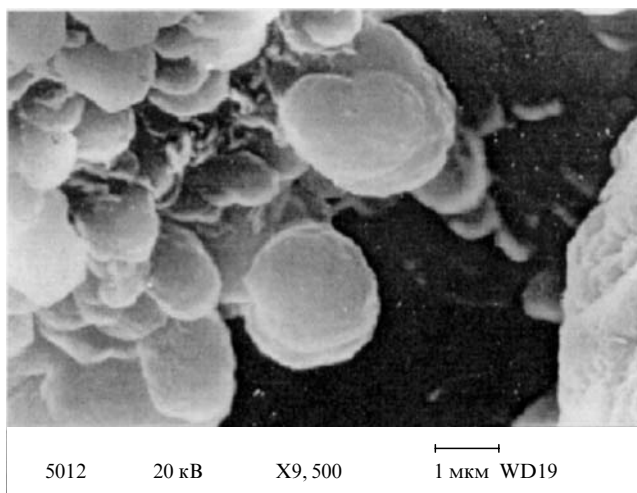


Рис. 18. Микроструктура поверхности графита после термообработки при $T \approx 2800\text{--}3000$ К. Предположительно, крупные сферические образования (сферулы) содержат в себе карбиновую фазу.

Обсуждение результатов. Таким образом, по нашему мнению, удалось подтвердить выводы работы [32] об образовании карбинов из графита при температуре около 3000–3500 К и возможности, хотя бы частичного, их сохранения при быстром охлаждении. Важно, что все опыты проводились при давлении, близком к атмосферному.

Вернемся снова к диаграмме, предложенной в [39]. Для ее прямого подтверждения, на наш взгляд, необходимо доказать существование твердофазного перехода графит–карбин. С этой целью обратимся к существующим сегодня данным о термодинамических свойствах карбина. Отметим прежде всего работы [37, 46]. Из них следует важный для последующего вывода о том, что разность энтальпий графит–карбин составляет

$$\Delta_f H^0 = -37,03 \text{ кДж моль}^{-1}, \quad (3)$$

т.е. твердофазный переход графит–карбин сопровождается выделением достаточно большого количества теплоты. И соответственно указанный переход при определенных условиях будет происходить в режиме теплового взрыва.

Теория теплового взрыва изложена в [47]. Она сводится к решению задачи об устойчивости температурного поля при наличии источников тепла с объемной интенсивностью вида

$$Q = Q_0 \exp[\alpha(T - T_0)], \quad (4)$$

где $\alpha = E/T_0^2$ (E — энергия активации).

Примем, согласно данным [40], что характерное время перехода графит–карбин при $T_0 = 3500$ К составляет около 25 с. Тогда, полагая плотность $\rho \approx 2$ г см^{-3} [48], получаем

$$Q_0 = 0,25 \times 10^3 \text{ Дж см}^{-3} \text{ с}^{-1}. \quad (5)$$

Из данных, приведенных в [40], можно оценить величину энергии активации E . Она оказывается равной

$$E = 112,6 \times 10^3 \text{ К}. \quad (6)$$

Согласно [47] минимальный размер очага теплового взрыва определяется формулой

$$l^2 = \lambda_{\text{кр}} \frac{\chi}{Q_0 \alpha}, \quad (7)$$

χ — теплопроводность, $\lambda_{\text{кр}} = 2$ (для цилиндра). Отсюда получим, что $l = 0,5$ см.

Вполне вероятно, что образовавшиеся в результате теплового взрыва линейные полимеры (карбины) [37] и

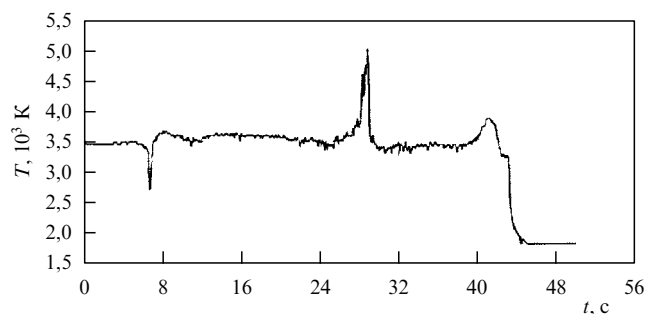


Рис. 19. Фрагмент термограммы.



Рис. 20. Плавкий предохранитель после нагрева.

формируют упомянутые выше сферулы, представляющие собой со всеми необходимыми оговорками аналог глобул [49]. В дальнейшем после плавления, по-видимому, происходит образование жидких кластеров и капель. Возможные схемы составления сферул были рассмотрены в [41]. Отметим важную особенность: путем выбора скорости остывания сферулы возможны сохранение внутри них карбинов и образование АПС.

Таким образом, экспериментально требовалось подтвердить существование теплового взрыва и вызываемых им фазовых превращений. Эксперимент был поставлен на модели абсолютно черного тела (см. [36]). Исходя из оценок, приведенных выше, стартовая температура была выбрана равной 3500 К. Напомним, что при 3000 К величина Q_0 уменьшается на 3–4 порядка, т.е. тепловой взрыв в данных условиях не должен иметь место.

Результаты эксперимента в виде зависимости температуры от времени для поперечной стенки излучателя приведены на рис. 19². Они, на наш взгляд, свидетельствуют в пользу версии теплового взрыва и тем самым служат подтверждением гипотезы существования твердофазного перехода графит – карбин.

Приведенные в данном разделе работы экспериментальные данные подтвердили возможность существования аллотропных форм углерода в исследуемой области

параметров, что, безусловно, представляет чрезвычайный интерес. Однако того количества, в котором они были обнаружены, по-видимому, недостаточно, чтобы повлиять на вид фазовой диаграммы в той форме, какая была предложена в разделе 2. Тем не менее авторы не исключают возможности, что последующие исследования приведут к необходимости уточнить и конкретизировать рассматриваемую область фазовой диаграммы углерода.

В ряде случаев в застывшей графитизированной массе наблюдались прозрачные кристаллические образования (рис. 20). Возможно, что это были кристаллы карбина. В настоящее время ведутся работы по идентификации указанных образований.

Раздел 4 данной работы хотелось бы закончить кратким перечнем конкретных результатов, как это сделано нами в [44]:

- подтверждены результаты [32] при использовании принципиально иной техники эксперимента;
- продемонстрирована возможность создания накопителя жидкого углерода;
- реализован тепловой взрыв в образце углерода, с большой вероятностью вызванный переходом графит – карбин.

5. Заключение

Задача уточнить фазовую диаграмму углерода для области относительно низких давлений казалась интересной для авторов данной работы по многим причинам. Во-первых, эта область традиционно была мало изучена.

² Отметим, что в данной статье приведена одна термограмма. В настоящее время выполняется анализ нескольких термограмм нагрева образцов углерода при тех же условиях. Результаты будут опубликованы в отдельной заметке журнала "Теплофизика высоких температур".

Во-вторых, предварительный анализ экспериментальных и теоретических работ показал, что тройная точка может характеризоваться значительно более низким значением давления, чем это было принято считать ранее. Не только многочисленные, но и разнообразные по постановке эксперименты позволили, на наш взгляд, расширить существующие представления о термических свойствах углерода. Работы, опубликованные в течение последних двух лет, подтвердили во многом основные выводы и экспериментальные результаты, которые легли в основу этой работы.

В заключение авторы считают своей приятной обязанностью поблагодарить всех, кто принимал активное участие в данной работе: В.Е. Фортова за поддержку проведенных исследований в целом и за полезное обсуждение полученных результатов; С.Е. Асиновского за экспериментальную проверку карбиновой модели; Т.И. Бородина за РГ-анализ; В.Ю. Давыдова и Н.Н. Мельника за проведение раман-анализа и Г.Е. Вальяно за фотоработы.

Список литературы

- Basset M J *J. Phys. Radium* **10** 5 (1939)
- Нода Т, в кн. *Исследования при высоких температурах* (Под ред. В А Кириллина, А Е Шейндлина) (М.: ИЛ, 1962) с. 471
- Bundy P P *J. Chem. Phys.* **38** 618 (1963)
- Верещагин Л Ф, Фатеева Н С *ЖЭТФ* **55** 1145 (1968)
- Фатеева Н С, Верещагин Л Ф *Письма в ЖЭТФ* **13** 157 (1971)
- Schoessow G J *Phys. Rev. Lett.* **21** 738 (1968)
- Diakonis N S et al. "Graphite Melting Behavior", U.S. Report. General Electric. AD 727064. AFMLTR 119 (1971)
- Baitin A V et al. *High Temp.-High Press.* **21** 157 (1990)
- Cezairliyan A, Miller A P *Int. J. Thermophys.* **11** 643 (1990)
- Ronchi C et al. *Int. J. Thermophys.* **13** 107 (1992)
- Shaner J W et al. *J. Phys. (Paris)* **45** (11) 235 (1984)
- Pottlacher G et al. *Thermochim. Acta* **218** 183 (1993)
- Leider H R, Krikorian O H, Yong D A *Carbon* **11** 555 (1973)
- Naaland D M, in *12th Biennial Conf. on Carbon, Pittsburgh, PA, 1975*, Abstracts, p. 54
- Gokcen N A et al. *High Temp. Sci.* **8** (2) 81 (1976)
- Whittaker A G, Kintner P L, in *12th Biennial Conf. on Carbon, Pittsburgh, PA, 1975*, Abstracts, p. 37
- Кириллин А В и др. *ДАН СССР* **257** 1356 (1981)
- Евсеев В Н, Кириллин А В, Шейндлин М А *Промышленная теплотехника* **4** 87 (1982)
- Кириллин А В и др. *TBT* **23** 699 (1985)
- JANAF Thermochemical Tables* (United States. National Bureau of Standards. National Standard Reference Data Series, NSRDS–NBS 37, Project Directors D R Stull, H Prophet) 2nd ed. (Washington, U.S.: NBS, 1971)
- Togaya M, Sugiyama S, Mizuhara E *AIP Conf. Proc.* **309** 255 (1994)
- Шейндлин М А *TBT* **19** 630 (1981)
- Scheindlin M A *Sov. Tech. Rev. Sec. B. Therm. Phys.* **1** 139 (1987)
- Кириллин А В, Костановский А В, Виноградов В Л *TBT* **22** 1200 (1984)
- Шейндлин М А и др. *TBT* **19** 839 (1981)
- Излучательные свойства твердых материалов* Справочник (Под ред. А Е Шейндлина) (М.: Энергия, 1974)
- Кириченко И И *Метрологические основы оптической пирометрии* (М.: Изд-во стандартов, 1976) с. 140
- Костановский А В, Нефедкина Л Б, Мирошниченко В И "Модель абсолютно черного цвета", Патент № 1124682 от 22 октября 1992
- Кириллин В А, Сычев В В, Шейндлин А Е *Техническая термодинамика* 3-е изд. (М.: Наука, 1979) с. 479
- Alterthum I I, Fehse W, Pirani M Z. *Elektrochem.* **31** 313 (1925)
- Уиттекер А и др. *Приборы для научных исследований* (6) 52 (1977)
- Whittaker A G, Kintner P L *Carbon* **23** 255 (1985)
- Костановский А В, Нефедкина Л Б, Костановская М Е *TBT* **35** 122 (1997)
- Костановский А В, Жилияков Л А *ИФЖ* **73** 198 (2000)
- Асиновский Э И, Кириллин А В, Костановский А В *TBT* **35** 716 (1997)
- Асиновский Э И и др. *TBT* **36** 740 (1998)
- Кудрявцев Ю П и др. *Изв. АН СССР Сер. хим.* (3) 450 (1993)
- Bundy F P et al. *Carbon* **34** 141 (1996)
- Whittaker A G *Science* **200** 763 (1978)
- Whittaker A G *Nature* **276** 695 (1978)
- Kleiman J et al. *J. Appl. Phys.* **56** 1440 (1984)
- Пирани М "Исследовательские работы по электротермии", в сб. *Электротермия. Электрические методы получения высоких температур и их использование в технике* (Под ред. Д Л Оршанского) (М.: ГОНТИ, 1938)
- Asinovskii E I et al., in *ADC/FCT Joint Conf. 1999: 5th Intern. Conf. on the Application of Diamond Films and Related Materials. 1st Intern. Conf. on Frontier Carbon Technology, Tsukuba, Japan, 1999*, p. 558–562
- Асиновский Э И и др., Препринт № 1-449 (М.: ОИВТ РАН, 2000)
- Асиновский С Э *Получение карбинов омическим нагревом графита* (М.: Изд-во МФТИ, 1999)
- Lebedev V V, Tsvetkova Z Ya, Zhogova K B *Thermochim. Acta* **299** 127 (1997)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* (М.: Физматлит, 1986)
- Физические величины*. Справочник (Под ред. И С Григорьева, Е З Мейлихова) (М.: Энергоатомиздат, 1991)
- Волькенштейн М В *Биофизика* (М.: Физматлит, 1981)

Experimental investigation of the thermal properties of carbon at high temperatures and moderate pressures

É.I. Asinovskii

Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, Institute for High Temperatures
ul. Izhorskaya 13/19, 127412 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-095) 483-2297

A.V. Kirillin, A.V. Kostanovskii

Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, Institute for High Energy Densities
ul. Izhorskaya 13/19, 127412 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-095) 938-53 84, 362-51 23
E-mail: kirill@rfbr.ru, lai@iht.mpei.ac.ru

A consistent procedure for plotting the melting and boiling boundary curves of carbon is proposed based on published data and the authors' experimental results. The triple point parameters are predicted to differ markedly from the currently accepted values $p_t \approx 1$ bar and $T_t \approx 4000$ K. Two types of experimental facilities were used, with samples heated by a laser in one, and Ohmically in the other. The existence of a carbyne region (a stable linear polymer consisting of carbon atoms) in the carbon phase diagram is discussed. Results on the direct solid-phase graphite-carbyne transition are presented, which is shown to occur in the form of a thermal explosion under certain conditions.

PACS numbers: 64.30.+t, 64.60.Kw, 64.70.Dv

Bibliography — 49 references

Received 19 September 2001, revised 26 December 2001