

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

## Еще раз об экспериментальном исследовании термических свойств углерода

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

PACS numbers: 64.30.+t, 64.70.Dv

В сентябре 2001 г. авторы настоящей статьи после предварительного выступления на теоретическом семинаре в Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН по предложению В.Л. Гинзбурга подготовили и сдали в редакцию УФН статью [1]. Эта статья вызвала известный интерес, поскольку в ней предлагался некий новый взгляд на фазовую диаграмму углерода в окрестности тройной точки твердое тело – жидкость – пар углерода. При этом заметно изменялись сами параметры тройной точки и, как считают авторы, была представлена в целом непротиворечивая версия фазовой диаграммы углерода, объясняющая всю совокупность имеющихся экспериментальных данных.

Авторы никоим образом не предполагали и не предполагают, что они представили заключительный вариант фазовой диаграммы углерода. Напротив, ожидалась дискуссия, тем более, что, как отмечено в [1], существует несколько различных взглядов на конкретные проблемы и данные по параметрам тройной точки. Более того, несколько наших выступлений на научных семинарах такой обмен мнениями спровоцировали. Примером тому может служить организованный авторами семинар ОИВТ "Углерод", где каждый занятый соответствующими исследованиями научный сотрудник института в спокойной обстановке высказал свою точку зрения на проблему. Выступили и некоторые приглашенные научные сотрудники других организаций.

Заметим, повторяя выводы многих работ по свойствам графита, что построение законченной фазовой диаграммы углерода весьма далеко от завершения, и появление новых работ и новых схем объяснения полученных данных можно лишь приветствовать.

Однако в статье [2] подвергаются критике многие аспекты работы [1]. Что же составляет существо критиче-

ских замечаний, высказанных по поводу модели фазовой диаграммы, предложенной в [1]?

"Главным отличием результата авторов [1] от других ...." автор [2] считает "низкую величину регистрируемой температуры плавления графита" (с. 1372). Мы еще вернемся к этому заявлению, но оно принципиально неверно! На самом деле главным отличием схемы рассуждений [1] является отличие от ряда других работ на 2 порядка по давлению в тройной точке. Данные же по температуре тройной точки, близкие к 4000 К, не редкость в работах по углероду. Соответствующее сравнение приведено, например, в [3]. Нужно отметить, что в [2] ставятся под сомнение результаты не только наши [1], но и некоторых других ученых. Так, измерения А.Г. Виттейкера [4] автор [2] считает неудовлетворительными (с. 1372), весь эксперимент М. Пирани (с. 1376) также не вызывает доверия у А.И. Савватимского. А ведь именно А.Г. Виттейкер первым получил безусловные доказательства плавления углерода при относительно низких параметрах — капли жидкости, включающие карбии, и опять же первым нанес соответствующие кривые на фазовую диаграмму углерода, а теплофизик М. Пирани известен как создатель тонких теплофизических приборов, например термоэлектрического манометра с термометром сопротивления и газового термометра постоянного объема для измерения низких давлений [5].

Вот так азарт (возможно, кем-то подогретый) вкупе с незнанием обсуждаемого предмета могут сослужить очень дурную службу автору и уже сослужили ее.

Основная же часть текста [2] связана с попытками поставить под сомнение практически все измерения, выполненные в [1], и добросовестность авторов [1] при выборе литературы для сравнения. Стиль примерно следующий: авторы [1] измерили такой-то параметр вот так-то, но существует точка зрения [X], где утверждается, что ... и т.д.

В этом кратком ответе мы не можем поместить все комментарии к [2], да нам кажется, что это, в принципе, и не для УФН, а для дискуссии на специализированных семинарах. Однако на некоторую часть вопросов мы ответим.

Вернемся к основному предмету, волнующему автора [2]: 4000 или 5000 К — температура плавления углерода? Здесь приходится допускать повторы, иначе сложно объяснить суть проблемы, уже имеющей некоторую историю.

Авторы [1], взяв 10 весьма известных в обсуждаемой области науки работ (см. [1], табл. 1), демонстрируют, что стационарные эксперименты дают  $T_{пл} \approx 4000$  К, а импульсная техника измерения дает различные температуры. Они оказались более высокими и приближаются к 5000 К. Нам сразу следует оговориться, что это ни в коей мере не нападки на методики импульсных измерений вообще. Как правило, хорошо поставленный импульсный эксперимент дает верные результаты, организуется проще, чем стационарный, и согласуется с ним по результатам. Все это так, если "по дороге", т.е. при нагреве вещества, не происходит его (вещества) трансформации, например, в фазовом переходе, сопровождающемся тепловым эффектом и требующем известного времени. В этом случае импульсные методы не то чтобы бесполезны, но малопригодны, ибо при весьма малых собственных временах реагируют на свойства исходного вещества (например, графита, так как фазовый переход графит – карбин, требующий времени порядка нескольких секунд, эксперимент "не почувствует"). Естественно, не приходится ожидать, что может быть зафиксировано плавление более легкоплавкой фракции, чем основное вещество (у нас, предположительно, карбин), иначе говоря, первая капля жидкости не может быть замечена.

Что предлагается автором [2] сделать в этом направлении? Просмотреть "более широкий спектр экспериментальных данных", т.е. 13 вместо 10. Указанное в [2] количество ссылок пять, использованное авторами [1], также не соответствует действительности, как и многое другое в статье [2].

Итак, что за "расширенный" список предлагает автор [2]?

Работы [6, 7] были выполнены под руководством одного из авторов [1]. В этих работах методом термограмм исследовалась пограничная кривая жидкость – пар (кривая кипения). Эта работа успешно завершилась и результаты ее полностью приведены в [1]. Плавление специально не изучалось, а цифры строки 1 табл. 1 [2] возникли следующим образом. В начале 80-х гг. ни у кого не было сомнений (во всяком случае, вслух они не высказывались) в том, что углерод плавится при  $p \geq 100$  бар. На это же указывала теоретическая работа [8]. Таким образом, мы взяли точку кривой кипения при 100 бар и сочли ее близкой температуре тройной точки. Это, конечно, упрощенная схема рассуждений, пригодная лишь в этом кратком ответе. Все детали опубликованы в соответствующих статьях и диссертациях. Таким образом, можно считать, что определение величины  $T_{пл} \cong 5000$  К – это наше же изобретение, т.е. авторов [6, 7]. Лишь значительно позже, в конце 90-х гг., продолжая размышлять над фазовой диаграммой углерода, группа авторов пришла к выводам, изложенным в [1].

В строке 2 табл. 1 [2] предлагается взять за основу вторую цифру, т.е. более позднюю и тем самым, по-видимому, более правильную. Строку 3 той же таблицы, хоть и не выпадающую из схемы табл. 1 [1], мы предпочли бы не рассматривать вовсе: мы не занимаемся областью высоких давлений. Стока 4 [2] имеется в табл. 1 [1], так же как и строка 8.

Остаются несколько работ, в основном относящихся к высоким давлениям, выполненных последовательными приверженцами версии  $T_{пл} = 5000$  К, в том числе авто-

ром [2], результат которого, правда, не опубликован. Обсуждать столь же подробно каждую из них не имеет смысла. Все они имеют крайне малые (микросекундные) времена нагрева и  $T_{пл} \cong 5000$  К.

Если бы автор [2] потрудился привести в своей таблице хотя бы часть стационарных работ, то смысл таблиц в [1] и [2] был бы схожим. Но мы и так можем согласиться с одним из заключений [2] (с. 1372). Имеются две группы работ: быстрый нагрев дает  $T_{пл} \cong 5000$  К и медленный (квазистационарный), дающий  $T_{пл} \cong 4000$  К. Конкретная зависимость  $T_{пл}$  от времени нагрева интересует нас мало.

Единственным объяснением полного неприятия А.И. Савватимским версии  $T_{пл} = 4000$  К является, по-видимому, следующее. На нашу беду, несколько лет назад А.И. Савватимский провел импульсные (взрывные) эксперименты с углеродом и получил (рис. 6 [2]) кривую роста температуры в образце, где  $T_{пл} \cong 5000$  К. Эта кривая многократно критиковалась на семинарах ИТЭС вовсе не по поводу величины температуры плавления, а из-за плохой (или никакой) диагностики  $p-T$ . Сейчас температурный ход вроде бы измерен, давление внутри образца – нет. Нам кажется, что эту кривую представлять в термодинамических координатах вообще неправомерно. Однако автор [2] упорно обсуждает "главный" с его точки зрения вопрос: 4000 или 5000 К температура плавления углерода? Теперь этот вопрос дискутируется в УФН.

Обсуждать еще какие-либо возможные погрешности измерений своих и [2] мы считаем нецелесообразным, тем более, что в статье [2] рассматриваются вопросы, порой далекие от темы [1].

Тот факт, что о предполагаемом существовании твердофазного перехода графит – карбин первым заявил А.Г. Виттейкер ([4], с. 11) бесспорен. Мы полагаем, что подтвердили это предположение. Согласны и с тем, что тепловой взрыв следует изучать далее. Однако оскорбительное обвинение втенденциозности авторов [1] в подборе ссылок отрицаем начисто, никаких других обвинений в недобросовестности не принимаем также.

В заключение хотим заверить редакцию УФН, что никаких конструктивных выводов для работы из [2] извлечь невозможно. Практически все, что написано в [2], известно и многократно обсуждалось.

Авторы [1], разумеется, отдают себе отчет в том, что их работа, как, впрочем, и любая другая, не свободна от некоторых слабых и незаконченных мест. Есть идеи, как их ликвидировать и продолжить работу, пытаясь уточнить фазовую диаграмму углерода.

Надеемся, что в случае успешного развития этой сложной экспериментальной работы редакция УФН через некоторое время примет для публикации продолжение тематики [1].

### Список литературы

1. Асиновский Э И, Кириллин А В, Костановский А В УФН **172** 931 (2002)
2. Савватимский А И УФН **173** 1371 (2003)
3. Pottlacher G et al. *Thermochim. Acta* **218** 183 (1993)
4. Whittaker A G *Science* **200** 763 (1978); *Nature* **276** 695 (1978)
5. Кириллин В А, Шейндлин А Е *Исследование термодинамических свойств веществ* (М.-Л.: ГЭИ, 1963)
6. Кириллин А В и др. *ДАН СССР* **257** 1356 (1981)
7. Кириллин А В и др. *TBT* **23** (4) 699 (1985)
8. Leider H R, Krikorian O H, Young D A *Carbon* **11** 555 (1973)