

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Исследование физических свойств углерода при высоких температурах (по материалам экспериментальных работ)

А.И. Савватимский, С.В. Онуфриев

Представлен анализ ключевых экспериментальных работ по измерению физических свойств наиболее тугоплавкого вещества — графита — в диапазоне температур 2000–8000 К. Рассмотрены такие свойства, как энтальпия, введённая (джоулева) энергия, тепловое расширение, теплоёмкость, электропроводность, а также их зависимости от уровня прикладываемого давления. Проведено сопоставление результатов, полученных при импульсном токовом нагреве и нагреве импульсом лазера. При быстром нагреве графита (микросекунды) регистрируется аномально высокая теплоёмкость перед плавлением, предположительно связанная с появлением неравновесных дефектов. Отмечается возможная связь указанных аномалий с взрывной эмиссией электронов.

Ключевые слова: углерод, тройная точка, плавление графита, удельное сопротивление, теплофизические свойства, импульсный нагрев, температура, аномалии теплоёмкости, тепловое расширение, электронные свойства

PACS numbers: 05.70. – a, 64.70.D – , 65.40.Ba

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.10.038665>

Содержание

1. Введение (1085).
2. Графит при высоких температурах (1086).
3. Получение жидкого состояния углерода (ключевые эксперименты при нагреве графита импульсом тока) (1088).
 - 3.1. Тройная точка углерода (твёрдое тело – жидкость – пар).
 - 3.2. Плавление графита при высоких давлениях (≈ 100 кбар).
 - 3.3. Пионерские работы по измерению расширения графита и его электропроводности при импульсном нагреве током.
4. Тепловое расширение графита и жидкого углерода (1092).
 - 4.1. Измерение расширения графита при нагревании импульсом тока.
 - 4.2. Оценка расширения графита при плавлении.
 - 4.3. Измерение расширения графита и жидкого углерода интерферометрическим методом.
 - 4.4. Использование интерферометрической методики для определения линии плавления графита.
5. Сохранение металлоподобности жидкого углерода после плавления графита (1095).
6. Импульсный нагрев графита током в пластинах и сапфировых капиллярах. Первые опыты по определению теплоёмкости графита и жидкого углерода (1097).
7. Прямое измерение теплоёмкости при постоянном объёме жидкого углерода (1099).

8. Измерение температуры и теплоёмкости в импульсных процессах нагрева (1101).
 - 8.1. Измерение температуры.
 - 8.2. Измерение теплоёмкости.
9. Повышенная теплоёмкость перед плавлением быстро нагреваемого графита (1103).
10. Электронные процессы на графитовых электродах (1104).
 - 10.1. Возможность обнаружения каплеобразных частиц углерода при нагревании графита при низком внешнем давлении.
 - 10.2. Взрывная электронная эмиссия графитовых катодов.
11. Заключение (1106).
- Список литературы (1107).

1. Введение

В течение последних десятилетий было выяснено, что наиболее тугоплавким веществом является графит (углерод), температура плавления которого $T_m = 4800 \pm 100$ К (см. обзоры [1–4]) при малых, порядка 1 кбар, давлениях. С ростом давления T_m графита возрастает. Этому заключению способствовал экспериментальный факт установления тройной точки углерода (твёрдое тело – жидкость – пар) при давлении $P \approx 107$ бар [5] и ≈ 120 бар [6].

Следующими по тугоплавкости веществами после графита являются карбиды — соединения металлов и углерода, относящиеся к керамическим материалам. Например, самый тугоплавкий смешанный карбид $Ta_{0.8}Hf_{0.2}C$ имеет температуру плавления 4300 К [7]. И только вслед за карбидами идут тугоплавкие металлы: W (3693 К), Ta (3269 К), Mo (2893 К) [8]. Однако графит обладает повышенной сублимацией с ростом температуры и не отличается достаточной прочностью. Поэтому промышленность использует преимущественно тугоплавкие металлы благодаря их пластичности при высокотемпера-

А.И. Савватимский^{(1,2,*), С.В. Онуфриев⁽²⁾}⁽¹⁾ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН, Ленинский просп. 53, 119991 Москва, Российская Федерация⁽²⁾ Объединённый институт высоких температур РАН, ул. Ижорская 13, стр. 2, 125412 Москва, Российская Федерация
E-mail: (*) savva@iht.mpei.ac.ru, savvatimskiy.alexander@gmail.comСтатья поступила 30 июня 2019 г.,
после доработки 25 августа 2019 г.

турной обработке и хорошим литейным свойствам. Сочетание в карбидах свойств металлов (прочность и твёрдость, высокая теплопроводность и малый коэффициент теплового расширения) и свойств графита (повышенная тугоплавкость) делает их перспективными материалами для применения при повышенных температурах, несмотря на их относительную хрупкость.

В технических приложениях используются слоистые соединения (металл–карбид–графит и снова повторение слоёв). Это позволяет понизить хрупкость и создать устойчивые покрытия, длительно работающие при предельно высоких температурах. В частности, ядерное топливо, содержащее делящийся материал в виде микро-сфер, покрытых слоями этих защитных соединений (ZrC , C), обеспечивает высокую температурную стойкость. В ракетной технике сопла ракет покрываются защитными слоями на основе керамик (ZrC , $\text{ZrC} + \text{C}$, HfC , TaC), а также слоями углерода. Последний обладает большой теплотой сублимации ($\approx 60 \text{ кДж г}^{-1}$) и большой энергией достижения жидкого состояния ($\approx 21 \text{ кДж г}^{-1}$), что делает углерод основным компонентом абляционных защитных слоёв (при испарении графита удаляется значительное количество тепла).

Перспективные методы исследования свойств тугоплавких веществ (углерода, карбидов, нитридов, боридов и оксидов) — это импульсные методы нагрева (лазерный и нагрев током). Они привлекательны тем, что не требуют создания высокотемпературных печей: высокая температура создаётся либо джоулевым нагревом проводящего вещества, либо нагревом поверхностного слоя лазерным излучением. Отметим преимущество нагрева лазерным излучением: для исследования непроводящих веществ, например оксидов, пригоден только лазерный метод, тогда как импульсный нагрев током практически неприменим. Измерение высокой температуры — только часть исследования, где оба метода дают близкие результаты. Что касается объёмных свойств (энтальпия, теплоёмкость и электросопротивление), то только метод нагрева импульсом тока решает задачу измерения этих свойств при высоких температурах [9].

В последние три десятилетия удалось решить проблему измерения температуры углерода и исследования его свойств при плавлении и в жидкой фазе как с применением импульсного нагрева током [10–14], так и при импульсном лазерном нагреве [15, 16]. Этому способствовало ясное понимание роли сублимации при измерении температуры. Однако появились новые, ещё недостаточно изученные физические эффекты, сопутствующие коротким временам нагрева.

Ещё в 1954 г. С.В. Лебедевым и С.Э. Хайкиным [17] была обнаружена аномально высокая электронная эмиссия металлов, импульсно нагреваемых электрическим током. Причиной этого эффекта, возникающего перед самым плавлением металлов, как предположительно указывалось в [18], было возникновение парных дефектов Френкеля (междоузельный атом + вакансия). Возможность существования такого типа дефектов в металлах была обоснована Я.И. Френкелем [19]. Причина их активного проявления именно в быстром процессе нагрева (перед плавлением) до сих пор не ясна. По-видимому, одним из условий плавления вещества является насыщенность дефектами, которые обеспечивают структурную "свободу" решётке. При обычном медленном нагреве материал насыщается в основном вакансиями

(имеющими меньшую энергию образования по сравнению с междоузельными атомами), которые диффундируют в объём с поверхности (точнее, с поверхности зёрен, в том числе и с поверхности образца).

При быстром нагреве равновесный диффузионный процесс не успевает обеспечить насыщение вакансиями объёма металла. Неизбежно возникает конкурирующий процесс образования вакансий непосредственно в объёме, сопровождающийся дополнительной тратой энергии на образование парных дефектов. Энергия образования дефекта Френкеля (междоузельный атом + вакансия) больше, чем энергия образования двух вакансий. Например, энергия образования вакансии в меди равна 1 эВ, а междоузельного атома — 3 эВ.

При таком же быстром нагреве была обнаружена повышенная теплоёмкость вещества [20, 21], причём в той же области состояний — перед началом плавления. Важным фактом было доказательство независимости температуры плавления металлов [22, 23], карбидов [24] и углерода [3, 4] от скорости нагрева при микросекундных временах нагрева. Причём у всех исследованных веществ наблюдается повышенная теплоёмкость вблизи точки плавления. Таким образом, измеряемое превышение введённой энергии к моменту начала плавления (при импульсном нагреве) идёт не на повышение температуры, а на увеличение теплоёмкости, т.е. на увеличение энергии решётки. Решётка на короткое время становится неравновесной. Аномально высокая теплоёмкость наблюдается в тот же момент, что и аномалии электронной эмиссии [18]. Естественно возникает предположение о том, что причина проявления этих двух эффектов одна — возникновение неравновесных дефектов в объёме быстро нагреваемого металла, возможно, парных дефектов Френкеля.

В данном обзоре представлены экспериментальные результаты, подтверждающие гипотезу об образовании преимущественно неравновесных дефектов перед плавлением при импульсном нагреве графита. Как следствие, их образование приводит к незначительному увеличению введённой удельной энергии к моменту начала плавления (не более 6–9 % от введённой энергии), однако это сказывается существенно на величине теплоёмкости вблизи точки плавления: рост теплоёмкости происходит в разы в узкой температурной области перед плавлением.

Таким образом, в исследовании области плавления графита сосредоточены ключевые проблемы не только собственно плавления тугоплавких веществ, но и взаимодействия ионной решётки и электронной подсистемы, приводящие к неожиданным и далеко идущим последствиям для быстрых процессов нагрева.

2. Графит при высоких температурах

При быстром нагреве током графитов малой исходной плотности γ (от 1,6 до 1,9 г см⁻³) при давлении ≥ 2 кбар происходит их сжатие ещё в твёрдой фазе [25]. Импульсный ток также создаёт некоторое пинчевое давление в образце, провоцирующее сжатие [26]. Сжатие пористых систем может привести к растрескиванию образца ещё в твёрдой фазе, возможному возникновению локального дугового разряда, т.е. к развитию дальнейшего неоднородного нагрева.

Ещё в 1998 г. [27], после проведения многочисленных опытов с малоплотными графитами (в том числе и в [26]), указывалось, что нагревание электрическим током об-

разцов графита только высокой исходной плотности УПВ-1Т (пористость которого близка к нулю) может привести к успеху в исследовании жидкого углерода и, в частности, в измерении теплового расширения графита. Такая программа была реализована, и в [11] получен результат по температуре плавления с применением твердотельных световодов (4800 ± 200 К), энтальпии в начале плавления ($10,5 \text{ кДж г}^{-1}$), теплоте плавления (10 кДж г^{-1}), теплоёмкости при постоянном давлении C_p ($4,2 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$) жидкого углерода вплоть до 12000 К (в предположении, что излучательная способность неизменна). Измерено также удельное электросопротивление жидкого углерода: 730 мОм см ($\pm 7\%$) для плотности $1,8 \text{ г см}^{-3}$ (давление — до десятка кбар). Оценка теплового расширения графита за время плавления дала следующие значения: 70 % [11, 28] (давление $P \leq 1$ кбар); 45 % [29], 50 % [30].

Все исследования последних лет обычно проводили либо с анизотропным пиролитическим графитом НОРГ (Highly Ordered Pyrolytic Graphite) или НАРГ (Highly Annealed Pyrolytic Graphite) плотностью $\gamma = 2,25 \text{ г см}^{-3}$, либо с изотропным графитом японского производства MF-307 с исходной плотностью $\gamma = 2,0 \text{ г см}^{-3}$. В качестве примера неоднородного нагрева графита низкой плотности ($\approx 1,83 \text{ г см}^{-3}$) укажем интересную и важную экспериментальную работу [31]. Авторы не смогли измерить расширение графита к моменту начала плавления из-за нестабильности объёма образца при регистрации его диаметра (разрушение образца в области его плавления). Тем не менее достоинство этой работы состоит в том, что при внешнем давлении 3 кбар удалось надёжно измерить температуру плавления графита (4900 ± 200 К) и получить (впервые) полное плато плавления, как начало, так и его окончание, на температурной кривой.

Значительным событием в исследовании углерода стало установление в 1988 г. зависимости энтальпии углерода от температуры для твёрдого состояния [32] вплоть до $\approx 10 \text{ кДж г}^{-1}$ при 4500 К (рис. 1а). Эксперимент был выполнен при импульсном нагреве током пиролитического графита высокой исходной плотности (более 2 г см^{-3}) в течение 2 мс. Эта работа связала результат стационарных измерений с импульсными, показав хорошее согласие полученных данных.

Согласно рис. 1а энтальпия при 4500 К равна $9,1 \text{ кДж г}^{-1}$ (импульсный нагрев током). Отметим, что стационарные измерения до 3800 К и оценка до более высоких температур [35] дают величину энтальпии $9,2 \text{ кДж г}^{-1}$ при 4500 К. Особо подчеркнём, что в обеих работах ([32] и [35]) получено ускорение роста теплоёмкости с увеличением температуры для твёрдой фазы графита, т.е. зависимость $H(T)$ для твёрдой фазы графита (рис. 1а) нелинейная.

Измерения в [32] дают: $C_p = 2,8 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ для 4200 К; $C_p = 3,08 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ для $T = 4500$ К. Возрастающие энтальпии с увеличением температуры на рис. 1а отражает увеличение теплоёмкости C_p с увеличением T . При скорости нагрева до $2 \times 10^7 \text{ К с}^{-1}$ в [32] была получена максимальная температура плавления графита 4700 К. Эта величина была получена для пяти экспериментов и устанавливает (как отмечают авторы [32]) нижний предел температуры плавления графита. Данные, представленные на рис. 1а, были опубликованы как государственные справочные данные [36], в том числе для температур 4100, 4200, 4300, 4400, 4500 К — как инфор-

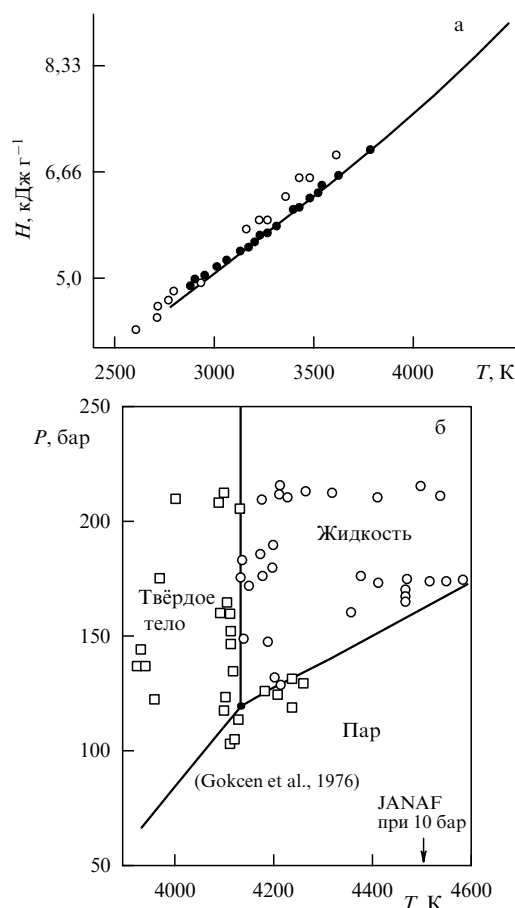


Рис. 1. (а) Зависимость энтальпии H пиролитического графита от температуры. Сплошная линия — измерения [32] (1988 г.). Чёрные точки — данные стационарных измерений [33] (1984 г.); полые точки — стационарные измерения 1972 г. (метод смешения) [34]. (б) Экспериментальное определение давления в тройной точке графита [6] (1976 г.). Квадраты — твёрдая фаза графита; круги — жидкая фаза углерода. Температура тройной точки (≈ 4100 К) не является достоверной и не служила предметом исследования в [6]. JANAF — Joint Army Navy Air Force, под эгидой JANAF издаются таблицы термодинамических свойств веществ.

мационные. Время импульсного нагрева током в [32] составляло 0,5–2 мс при давлении 100 МПа в газовой атмосфере (Ar, He). Ошибка измерения энтальпии была не более 2,5 % при температуре 4500 К. Ошибка измерения температуры составила $\sim 2\%$. Ошибка вычисления теплоёмкости C_p составляла $\sim 5\%$ при температуре около 4500 К. Температура 4500 К при соответствующей энтальпии $9,1 \text{ кДж г}^{-1}$ использовалась некоторыми исследователями как точка калибровки измерений введённой энергии для определения температурной шкалы.

В таблице 1 приведены свойства графита (энтальпия и теплоёмкость) вплоть до точки плавления (4900 К). До 3800 К выполнен стационарный эксперимент; выше 3800 К данные рассчитаны с учётом всех вкладов в энтальпию и теплоёмкость (образование равновесных вакансий, ангармонизм и т.д.).

Таким образом, как стационарные измерения [35] зависимости $H(T)$ для графита вплоть до 4500 К, так и импульсный миллисекундный нагрев [32] графита до 4500 К дали практически одинаковый результат. После опубликования зависимости $H(T)$ (рис. 1а) были выполнены эксперименты другими авторами, которые под-

Таблица 1. Свойства графита УПВ-1Т (аналог НОРГ) по данным стационарных экспериментов [35]. Для сравнения в скобках указаны данные ГСССД [36] для пиролитического графита в диапазоне температур 3800–4400 К (ГСССД — государственная система стандартных справочных данных)

T, K	$H(T) - H(0),$ кДж моль $^{-1}$	$C_p,$ Дж моль $^{-1} K^{-1}$
298,15	1,0098	8,606
300	1,026	8,67
400	2,062	11,95
500	3,398	14,70
600	4,982	16,87
700	6,758	18,56
800	8,680	19,86
900	10,72	20,88
1000	12,85	21,68
1200	17,32	22,85
1400	21,97	23,65
1600	26,76	24,25
1800	31,65	24,70
2000	36,63	25,07
2200	41,68	25,38
2400	46,78	25,68
2600	51,95	25,99
2800	57,19	26,37
3000	62,51	26,86
3200	67,94	27,54
3400	73,54	28,47
3600	79,35	29,73
3800	85,46 (84,06)	31,38 (30,83)
4000	91,93 (90,16)	33,48 (33,36)
4200	98,88 (97,5)	36,07 (37,0)
4400	106,41 (105,4)	39,18 (42,1)
4600	114,60	42,84
4800	123,58	47,04
4900	128,40	49,35

твердили результаты, полученные в [32, 35], т.е. никаких особенностей в поведении графита, связанных с плавлением, вплоть до 4500 К не наблюдается.

При миллисекундном нагреве графита током автор [37], благодаря сравнительно медленному нагреву, получил коэффициенты расширения пиролитического графита с исходной плотностью $2,18 \text{ г см}^{-3}$ в твёрдом состоянии, практически вплоть до плавления (рис. 2).

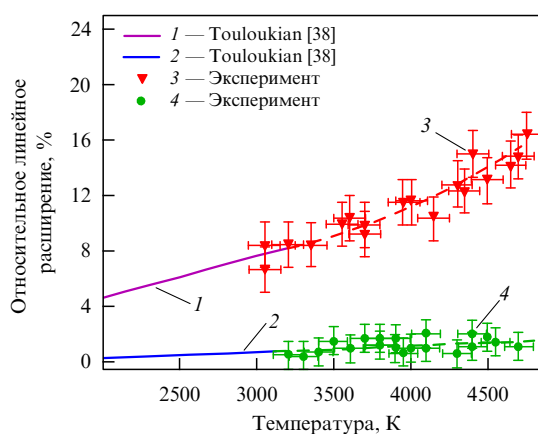


Рис. 2. Линейное термическое расширение пиролитического графита по двум осям [37] в сравнении со справочником [38] (сплошные линии): верхняя линия (1) и значки (3) — перпендикулярно базисной плоскости; нижняя линия (2) и значки (4) — параллельно базисной плоскости. Штриховой линией обозначено усреднение экспериментальных данных.

Эксперименты проводились при статическом давлении аргона около 1000 бар. Образцы за время $\sim 1,5$ мс нагревались до температуры плавления; регистрировалось начало плато плавления на термограммах. Средняя температура плавления данного пиролитического графита для шести экспериментов составила 4800 ± 100 К. Измерение линейного расширения графита осуществлялось путём фотографирования (с помощью ПЗС-камеры) собственного свечения нагретого образца. Для устранения искажений фиксируемых размеров образца, обусловленных активной сублимацией графита при высоких температурах, использовалось защитное стекло К-8.

Данные рис. 2 позволили выполнить расчёт плотности пиролитического графита в твёрдом состоянии вплоть до температуры плавления [37]. Относительная плотность пиролитического графита к началу плавления составила $\gamma/\gamma_0 = 0,83$ (где $\gamma_0 = 2,18 \text{ г см}^{-3}$ — исходная плотность графита).

3. Получение жидкого состояния углерода (ключевые эксперименты при нагреве графита импульсом тока)

3.1. Тройная точка углерода (твёрдое тело — жидкость — пар)

Проблема измерения температуры плавления графита не могла быть решена, пока не стало ясно, что графит активно сублимирует в твёрдом состоянии при высоких температурах (особенно сильно — выше 3000 К). Охлаждённый сублимат в виде сажи, возникающий перед измерительной оптикой, являлся главным препятствием при измерении температуры графита. Только с развитием импульсных методик нагрева удалось решить проблему достоверного измерения температуры в условиях активной сублимации графита. Этому также способствовало надёжное определение параметров тройной точки углерода (твёрдое тело — жидкость — пар) как косвенными способами, так и прямым экспериментом [6]: давление в тройной точке углерода составляет не менее 120 бар (рис. 16).

Плавление графита при атмосферном давлении не подтверждается большинством опубликованных экспериментальных работ за последние годы (см., например, обзор литературы за 40 лет [2]).

В 1976 г. в лаборатории Sandia National Lab., США, тщательным образом была выполнена экспериментальная работа Хааланда [5, 39] при нагреве графита лазерным импульсом за доли секунды (получено давление в тройной точке 107 ± 2 бар), автор которой делает обоснованный вывод: "Результаты, представленные в этом докладе, должны снять последние надежды, что углерод плавится при давлении ниже 100 бар в равновесных условиях" [39]. Большое внимание Хааланд уделил температурным измерениям. Он убедился, что сублимация образца при подходе к температуре плавления играет решающую (отрицательную) роль в температурных измерениях, на что последующие экспериментаторы часто не обращали внимания (как и происходит в настоящее время). Хааланд отмечает, что измеренная температура в области плавления графита имела значительный разброс (от 4000 до 5500 К). На измерение температуры сильно влияло наличие плотных (паровых) струек перед оптикой пирометра в условиях большого давления (147 бар). Автор объясняет эту кар-

тину так: паровые струйки быстро охлаждаются и конденсируются в сажу, которая блокирует излучение образца.

Стационарные измерения теплофизических свойств графита были выполнены в 1987 г. [35]. В ходе экспериментов по мере повышения температуры проводился рентгеноструктурный анализ исследованных образцов. Авторы сделали важное заключение: "Нагрев как квази-монокристалла графита, так и стеклоуглерода до 3818 К не привёл к изменению основных параметров кристаллической решётки этих материалов". Таким образом, плавление образцов не было достигнуто. Температура ≈ 3800 К является, по-видимому, максимально возможной для исследований графита стационарными методами. Дальнейшее развитие импульсных методик позволило значительно расширить температурный диапазон исследования графита.

3.2. Плавление графита при высоких давлениях (≈ 100 кбар)

Признанным авторитетом в исследовании углерода при высоком давлении является Фрэнсис Банди [40]. При миллисекундном нагреве током он измерял электросопротивление образца графита с одновременным измерением энтальпии и стационарного давления (вплоть до 100 кбар [40–43]). Банди исследовал пиролитический графит плотностью $\gamma = 2,2 \text{ г см}^{-3}$, а также менее плотные графиты. Причём о состоянии графита после эксперимента с нагревом током Банди судил по анализу шлифов. Одним из основных результатов его исследований является утверждение: при высоком давлении после плавления электросопротивление графита снижается. Этот эффект подтверждается в большинстве дальнейших экспериментов.

Отметим также не столь известное (для читателей) заявление Банди, что, по всей вероятности, плавление графита при высоком давлении происходит из алмазной фазы, при дальнейшем вводе энергии (рис. 3). Следует заметить, что образование алмаза происходит раньше, чем образование жидкой фазы углерода. В литературе

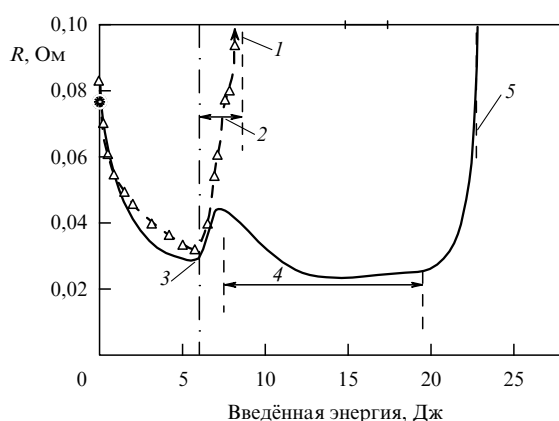


Рис. 3. Изменение сопротивления R в зависимости от подведённой энергии для графита с добавкой бора. Давление для этого эксперимента 140 кбар. Общее время нагрева около 6 мс. Цифровые обозначения: 1 — общая введённая энергия 8,5 Дж (до штриховой вертикали), 2 — в опыте с низкой введённой энергией плотный диск алмаза образовался в течение этого периода, 3 — начало алмазной реакции, 4 — в течение этого периода центральная часть алмазного диска, образовавшегося вначале, плавится, тогда как новый алмаз образуется в направлении к торцам поршней, 5 — общая введённая энергия 22,8 Дж. (Из работы [40].)

этому факту почти не уделяется внимание, однако он может открыть новое направление экспериментальных исследований — создание алмазов в импульсных процессах нагрева графита. Для этого необходимо (при высоком давлении и при вводе энергии $8-9 \text{ кДж г}^{-1}$) резко снизить греющий ток, обеспечив выдержку при соответствующей температуре.

На рисунке 3 приведены результаты двух опытов: с малой введённой энергией (штриховая линия с треугольниками) и с большой введённой энергией (сплошная линия). В первом случае получается алмазная фаза, во втором — жидкий углерод. Начало алмазной реакции (см. рис. 3) наступает при введённой энергии около 6 Дж. Для образца, имеющего диаметр 0,76 мм, длину 1,02 мм, плотность $1,6 \text{ г см}^{-3}$ (как для спектроскопического графита), это соответствует удельной энергии $8,1 \text{ кДж г}^{-1}$. Это начало образования алмазной фазы. Максимум сплошной кривой при 7,5 Дж — видимо, начало плавления (алмаза либо графита) — соответствует удельной энергии $10,14 \text{ кДж г}^{-1}$ (в работах с микросекундным нагревом ток начал плавления графита происходит при $10,5 \text{ кДж г}^{-1}$). Окончание плавления в работе [40] происходит при ≈ 20 Дж (т.е. до начала роста сопротивления согласно рис. 3). Как будет показано ниже, для микросекундного нагрева плотного анизотропного графита окончание плавления фиксируется при удельной энергии $\approx 20,5-21 \text{ кДж г}^{-1}$.

Расчёт удельного электросопротивления согласно данным рис. 3 с учётом исходных параметров образца (диаметр 0,76 мм и длина 1,02 мм, электросопротивление $R = 0,0233 \text{ Ом}$) даёт для жидкой фазы углерода (для правой части области 4, при энергии $E = 20$ Дж) величину $\rho = 1035 \text{ мкОм см}$ (эта цифра получена для графита с добавкой бора!). Близкую величину, $\approx 1000 \text{ мкОм см}$, для жидкого углерода (вплоть до температуры 6000 К) получил J.W. Shaner [44] при импульсном микросекундном нагреве графита с исходной плотностью $1,83 \text{ г см}^{-3}$ при давлении газа в камере 4 кбар.

В работе [26] для жидкого углерода было получено удельное сопротивление около 700 мкОм см для графита с высокой начальной плотностью (отнесено к исходным размерам образца), с применением аналоговых осциллографов, а позже, (в работе [45]), получено значение $600-640 \text{ мкОм см}$ с помощью цифровой осциллографии для случая высокого (но не измеренного) давления в сапфировых капиллярах. Последний результат совпадает с измерениями Мотохиро Тогайя ($\approx 630 \text{ мкОм см}$ [46] при давлении ≈ 14 кбар).

На рисунке 3 показано, что алмазная реакция начиналась при одной и той же введённой энергии (т.е. температуре). Следует упомянуть замечание Банди: "почти нет сомнений в том, что жидкий углерод получается при плавлении алмаза, а не графита". Действительно, как следует из рис. 3, образование алмаза происходит раньше, чем образование жидкой фазы. В дальнейшем это позволило Банди заявить: "для получения жидкого углерода требуется гораздо больше энергии, чем для получения алмаза".

Конечно, основное достижение Банди заключается в создании нескольких фазовых диаграмм для углерода, наиболее известная из которых представлена на рис. 4.

Отметим, что сам Банди использовал в экспериментах 1963 г. [40, 41] импульсный нагрев электрическим током в течение 5 мс. Используя данные Густафсона

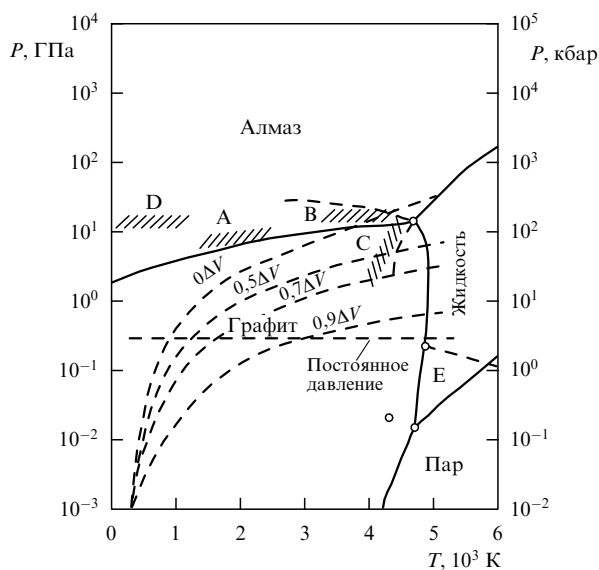


Рис. 4. Фазовая диаграмма углерода по данным Банди [47] (1989 г.), на которой указаны пути быстрого нагрева. Штриховой линией указаны расчётные P , T -траектории нагрева графитового образца, который с вводом энергии претерпевает различное расширение. " $0\Delta V$ " означает нагрев при постоянном объёме. Если температура с вводом энергии возрастает таким образом, что реализуется 0,5 от возможного теплового расширения, то такая P , T -траектория указана как " $0,5\Delta V$ ". А — область каталитического синтеза алмаза из графита, В — область быстрого самопроизвольного перехода графита в алмаз, С — область быстрого самопроизвольного перехода алмаза в графит, D — область мартенситного перехода гексагонального графита в гексагональный алмаз, E — предполагаемое Банди неметаллическое состояние, что не подтверждается в экспериментах. Прямая штриховая линия при постоянном давлении — эксперименты [48] при 2,5 кбар. Эта прямая попадает на линию плавления графита, как раз в область металлического жидкого углерода (чуть выше области E).

1986 г. [49] по расширению графита в зависимости от давления и температуры, Банди определил "тепловое давление", генерируемое в образце для различных объёмных расширений ΔV . Например, из рис. 4 можно видеть, что тепловое расширение при нагреве от 300 до 4500 К может быть погашено сжатием при 240 кбар, которое требуется для случая $\Delta V = 0$, т.е. в случае нагрева при постоянном объёме. Таким образом, можно построить P – T -зависимости, соответствующие $\Delta V = 0$, $\Delta V = 0,5$ и т.д.

Реализация величины 0,9 от возможного теплового расширения даёт путь на P – T -зависимости, показанный кривой $0,9\Delta V$. Микросекундные эксперименты Шанера [48] указаны на диаграмме при давлении 2,5 кбар и пересекают кривую плавления графита вблизи предполагаемой границы между неметаллическим и металлическим жидким углеродом (см. рис. 4).

Путь нагрева графита при быстром однородном нагреве электрическим током в микросекундных экспериментах может быть указан на фазовой диаграмме углерода. Траектория микросекундного нагрева графита [11, 45, 50] (плавление при давлении ≈ 10 – 15 кбар) находится вблизи указанной на рис. 4 линии $0,7\Delta V$. Что касается электросопротивления жидкого углерода, то Банди отмечал: более надёжно оно измерено не в его работах, а в работах Мотохиро Тогайя.

Пионерские работы Банди были продолжены Тогайя [46, 51–54], который также исследовал электросопротив-

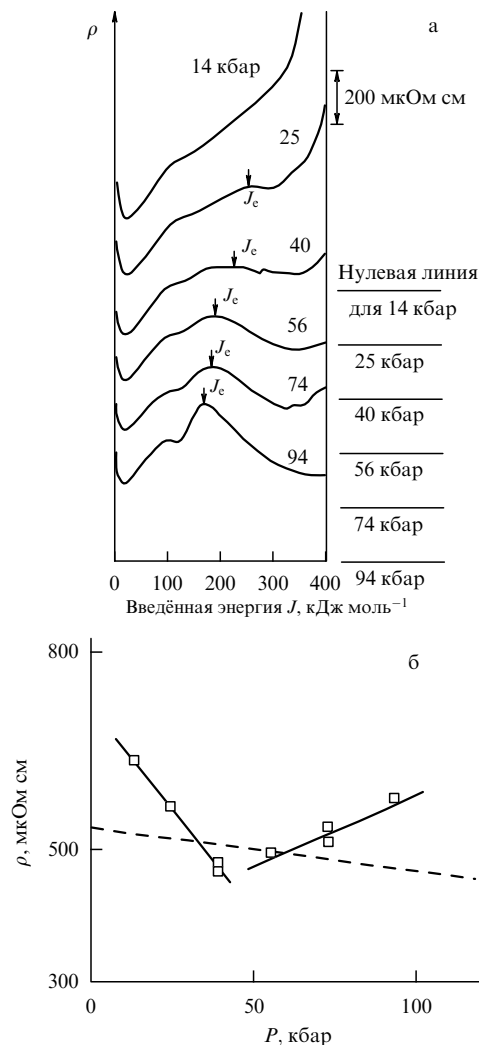


Рис. 5. (а) Электросопротивление ρ (отнесённое к исходным размерам) пиролитического графита высокой начальной плотности ($\approx 2,2$ г см $^{-3}$) [54]. Масштаб ρ указан справа вверху. (б) Электросопротивление жидкого углерода на линии плавления в зависимости от статического давления для пиролитического графита (исходная плотность $\approx 2,2$ г см $^{-3}$) [54]. Штриховая линия — данные без нагрева, при комнатной температуре.

ление ρ графита различной плотности в зависимости от введённой энергии при различных давлениях. Им были получены более чёткие зависимости величины удельного сопротивления ρ (отнесённого к исходным размерам) от энтальпии и стационарного давления. Методика Тогайя заключается в фиксации начала плавления по максимуму электросопротивления ρ как пиролитического графита высокой плотности ($\gamma = 2,2$ г см $^{-3}$), так и спектроскопического графита невысокой плотности.

В 2002 г. Тогайя опубликовал [54] полезную информацию о сопротивлении пиролитического графита при высоком уровне давлений (от 14 до 94 кбар), рис. 5а. Несмотря на то что данные представлены без учёта теплового расширения, получены важные выводы о физических свойствах жидкого углерода.

Данные рис. 5а получены при миллисекундном нагреве импульсом тока и стационарном давлении. Стрелки (J_c) указывают момент окончания плавления для различных давлений, от 25 до 94 кбар. Начало отсчёта сопротивления для каждой кривой смещено. С ростом

давления энергия достижения жидкой фазы (J_c) уменьшается, тем самым снижая теплоту плавления при высоком давлении (если считать, что энергия начала плавления не зависит от давления). Основной физический эффект, который также был получен Тогайя, заключается в определении момента изменения зависимости удельного сопротивления ρ от давления для жидкого углерода: до давлений ≈ 50 кбар ρ снижается, а выше ≈ 50 кбар — возрастает с увеличением давления (рис. 5б [54]). При этом не следует забывать, что в работе Тогайя не было возможности измерять расширение, т.е. ρ — это удельное сопротивление без учёта расширения. Приведённый рис. 5б опубликован также в работе [46].

Экспериментальные результаты Тогайя можно суммировать следующим образом.

1. Сопротивление жидкого углерода в точке плавления понижается от 630 до 470 мкОм см с увеличением давления от 14 до 40 кбар и затем возрастает от 490 до 560 мкОм см с увеличением давления от 56 до 94 кбар.

2. Величина сопротивления углерода больше, чем у металлов с большим сопротивлением (таких как Ва, Еи и т.д.); поэтому жидкий углерод является слабо проводящим металлом (цитата Тогайя: "poorly conductive metal").

3. Сопротивление жидкого углерода имеет тенденцию к изменению от металлоподобного поведения $d\rho/dT > 0$ к полупроводниковому $d\rho/dT < 0$ для давлений в диапазоне 40–56 кбар (рис. 5а). Это очень важный результат, поскольку температурная зависимость электросопротивления связана со структурным фактором жидкости [55].

4. Результаты по сопротивлению жидкого углерода и зависимость сопротивления от давления и температуры указывают на существование структурного перехода в жидком углероде типа жидкость–жидкость. По-видимому, в области давлений ≈ 50 кбар происходит структурный переход в жидком углероде с изменением знака производной $d\rho/dP$ (с отрицательного на положительный, рис. 5б).

Если в начальных экспериментах Тогайя утверждал, что жидкий углерод — это скорее не проводник, то низкая регистрируемая величина удельного сопротивления (630 мкОм см), заявленная им в 2010 г. [46], позволила Тогайя утверждать: жидкий углерод — это "слабо проводящий металл".

3.3. Пионерские работы по измерению расширения графита и его электросопротивления при импульсном нагреве током

Ранее на научных семинарах обсуждался вопрос о, возможно, значительном расширении графита (вплоть до двукратного) в результате плавления при невысоких давлениях, но экспериментальных доказательств опубликовано не было. Такой эксперимент был выполнен в 1986 г. [26] при нагревании стержня пиролитического графита в толстостенном стеклянном капилляре с внутренним диаметром несколько большим диаметра стержня. В этом случае начальное давление было атмосферным и увеличивалось только за счёт сублимации графита в замкнутом объёме, возможного испарения поверхности стекла и увеличения объёма образца. В момент упора расширяющегося стержня в капилляр, который фиксировался по изменению электросопротивления (рис. 6, правая стрелка), давление значительно увеличивалось.

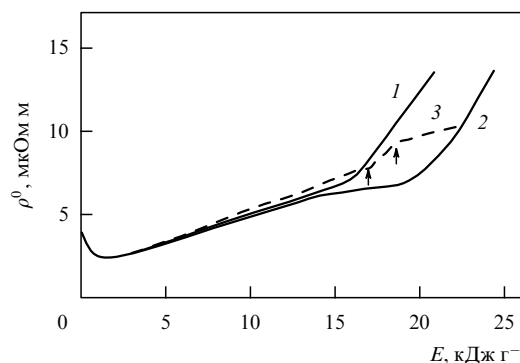


Рис. 6. Удельное сопротивление пиролитического графита (отнесённое к исходным размерам) при быстром нагреве в кипячёной воде (1), канифоли (2) и капилляре (3). E — введённая (джоулева) энергия. Для кривой 3: графит сечением $0,22 \times 0,26$ мм (разброс сечения по длине $\pm 4\%$) в стеклянном капилляре с внутренним диаметром $d = 0,349$ мм, внешний диаметр $D = 5,2$ мм, длина $l = 13,7$ мм ($V_c/V_0 = 1,68$, где V_c — внутренний объём капилляра, V_0 — начальный объём графитового образца) [26].

Для кривой 3 (см. рис. 6): левая стрелка — начало ускоренного возрастания удельного сопротивления, что, по мнению авторов, связано с ускоренным расширением графита. Правая стрелка указывает момент резкого снижения скорости увеличения сопротивления в зависимости от удельной введённой энергии. Этот момент относится к полному заполнению внутреннего объёма трубки расширяющимся графитом. К этому моменту регистрируется относительный объём $V_c/V_0 = 1,68$ для удельной введённой энергии $\sim 18,5$ кДж г $^{-1}$, которая близка к завершению плавления ($20,5$ кДж г $^{-1}$). Таким образом, согласно [26] при малом внешнем давлении суммарное расширение графита в твёрдой фазе и при плавлении составляет (ориентировочно) около 70 % от исходного объёма.

В момент заполнения графитом внутреннего объёма капилляра (при малом внешнем давлении) удельное сопротивление, отнесённое к исходным размерам, составило $\rho^0 = 890$ мкОм см (рис. 6, правая стрелка).

Поскольку на рис. 6 фиксируется момент заполнения трубки графитом, то до этого момента графит расширяется относительно свободно. Поэтому следует считать, что давление в зазоре между графитом и стеклом незначительно и определяется только состоянием сублимата в зазоре. При кратковременности процесса нагрева (5 мкс) вряд ли это давление будет высоким. Расширение графита резко ограничивается после того, как он заполнит всю полость капилляра. Заметим, что при длительности эксперимента порядка нескольких микросекунд и при отношении длины капилляра к диаметру его полости, равному 40, вытеканием графита из полости можно пренебречь, тем более что торцы закрыты массивными электродами. Зная исходный объём полости капилляра V_c и исходный объём графита V_0 ($V_c/V_0 = 1,68$), можно определить плотность графита в состоянии, при котором заполняется вся полость капилляра (правая стрелка к кривой 3 на рис. 6). Таким образом, получаем плотность $\sim 1,25$ г см $^{-3}$ при величине введённой энергии $18,5$ кДж г $^{-1}$ (исходная плотность графита $\approx 2,2$ г см $^{-3}$). Так же можно рассчитать удельное сопротивление с учётом теплового расширения ρ для случая невысокого внешнего давления. Эта величина составит $\rho = \rho^0 V_c/V_0$, где $V_c/V_0 = 1,68$. В итоге удельное сопротивление с учё-

том расширения составит $\rho = 890 \times 1,68 \approx 1500$ мкОм см для графита при введённой энергии $E = 18,5$ кДж г⁻¹ (см. рис. 6). Подчеркнём, что указанная величина удельного сопротивления (с учётом расширения), равная 1500 мкОм см, получена для малого внешнего давления (по грубой оценке — порядка 200 бар).

4. Тепловое расширение графита и жидкого углерода

4.1. Измерение расширения графита при нагревании импульсом тока

В экспериментальной работе [26] впервые было измерено относительное расширение графита с исходной плотностью $2,1\text{--}2,2$ г см⁻³ (нагреваемого током в стеклянном капилляре за несколько микросекунд): $V_c/V_0 = 1,68$ ещё до завершения плавления (см. рис. 6). Момент заполнения капилляра углеродом регистрировался по чёткому изменению электросопротивления с вводом энергии (крутая зависимость резко изменилась на более плавную). Результаты, представленные на рис. 6, относятся к малым внешним давлениям (порядка 200 бар).

В 2003 г. [28] было рассчитано изменение объёма графита при плавлении на основе экспериментальных данных и уравнения Клапейрона – Клаузиуса

$$\frac{V_l}{V_s} = 1 + \frac{E_m}{V_s T_m (dP/dT)},$$

где V_l , V_s — удельные объёмы жидкой и твёрдой фаз, E_m — теплота плавления, T_m — температура плавления, dP/dT — производная в точке плавления. Было получено $V_l/V_s \approx 1,7$. Как оказалось, графит расширяется значительно, расширение составляет $\sim 70\%$ только за время плавления (при малых давлениях).

Для расчёта V_l/V_s были взяты величины: V_s — объём твёрдой фазы в точке плавления ($\sim 1,2V_0$ — литературные данные), $E_m = 10$ кДж г⁻¹ — прежние оценки [26], подтверждённые более поздними экспериментами, $T_m = 4800 \pm 200$ К — измерения при нагреве током и 4800 ± 100 К — измерения при нагреве лазерным импульсом с равномерным тепловыделением энергии по пятну нагрева [56], $dP/dT \approx 50$ бар К⁻¹ согласно измерениям [57], рис. 7.

Эксперимент [57] был выполнен при запрессовке графита в соль, кроме самых начальных точек (газовая среда). Однако авторы [57] считают, что это не сказалось на результатах измерения температуры, поскольку она измерялась по соотношению интенсивностей двух спектральных линий.

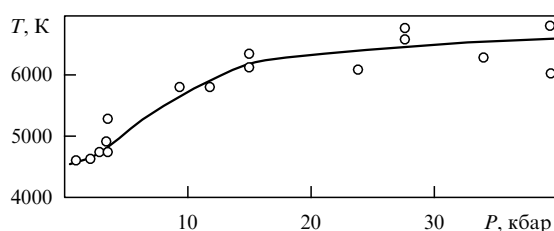


Рис. 7. Зависимость температуры плавления графита от давления до 40 кбар. Первые пять точек при низких температурах получены в газовой атмосфере [57].

Согласно рис. 7 для диапазона давлений от 0 до 15 кбар производная $dP/dT \approx 10$ бар К⁻¹. Для диапазона 15–40 кбар производная dP/dT составит ≈ 50 бар К⁻¹. Обратим внимание на то, что при малых давлениях эксперимент [57] (см. рис. 7) показывает значительно более низкие температуры плавления графита, порядка 4600 К. В наших импульсных нагревах графита, зажато в стеклянных пластинах [27], давление несколько повышено, что отражается на измеренных величинах температуры плавления, порядка 4800–5000 К.

4.2. Оценка расширения графита при плавлении

В ряде работ регистрировалось значительное расширение графита при давлении в несколько килобар. Например, в 1998 г. [29] нагрев графита марок НОРГ ($2,24$ г см⁻³) и RW1 ($1,55$ г см⁻³) осуществлялся импульсным лазером за время 20–30 мс. Была получена температура плавления 4800 ± 150 К, причём изменение температуры не было заметно в диапазоне исследованных давлений 300–2500 бар. Оценка (при охлаждении образца после нагрева) дала увеличение объёма графита при плавлении на 45 %.

Можно ожидать, что при малых давлениях (непосредственно после плавления) температура плавления углерода будет минимальной с максимальным расширением жидкой фазы (см. рис. 7). При более высоких давлениях (несколько килобар) при нагреве импульсом тока [10, 45], а также лазера [56] постоянно регистрируется более высокая температура плавления графита 4800–5000 К. В работе [11] при грубой оценке давления в ~ 50 кбар (нагрев графита в сапфировых капиллярных трубках) измеряемая температура плавления графита составила 6200 К.

4.3. Измерение расширения графита

и жидкого углерода интерферометрическим методом

Методические аспекты интерферометрических измерений изложены в публикациях [58, 59]. В последние годы развивается методика применения лазерной интерферометрии для измерения расширения графита при его быстром нагреве электрическим током [60].

Для измерения расширения образца графита, зажато между двумя сапфировыми пластинами, используется интерференция двух световых лучей: один луч отражается от поверхности графита, другой — от внешней поверхности сапфировой пластины. Смещение интерференционных полос, вызванное расширением зажато образца, регистрируется быстродействующим фотоприёмником, сигнал которого записывается цифровым осциллографом. Обработка полученной осциллограммы даёт зависимость перемещения границы графит–сапфир от времени, а также скорость движения этой границы. Путём дальнейших расчётов и с применением ряда допущений получают зависимость давления в образце от времени.

Одним из основных положений метода является использование того факта, что показатель преломления прозрачного материала пластин — сапфира — является линейной функцией плотности (при одноосном сжатии материала высоким давлением). Поскольку, согласно [59], переносом тепла из образца в сапфир можно пренебречь, сжатие сапфира является изоэнтропическим. При этих условиях и с учётом справочных данных для сапфира рассчитывается давление на границе графита и сапфира. Вычисляется удельная работа, совершаемая образцом над пластинами сапфира. Определяется внутренняя энер-

Таблица 2. Расширение и электросопротивление пиролизического графита в зависимости от энтальпии и давления [60]; V_0 — исходный объём графита, V — итоговый объём графита

V/V_0	P , кбар	H , кДж г ⁻¹	ρ , мкОм см
Графит			
$1,18 \pm 0,01$	9 ± 2	$11,3 \pm 0,2$	480 ± 20
$1,21 \pm 0,01$	4 ± 1	$11,0 \pm 0,2$	460 ± 20
Жидкий углерод			
$1,45 \pm 0,02$	14 ± 2	$22,0 \pm 0,3$	810 ± 30
$1,60 \pm 0,02$	7 ± 1	$20,7 \pm 0,3$	970 ± 30

гия образца графита как разность между рассеянной в образце джоулевой энергией и удельной работой.

Применение такой интерферометрической методики в 2016 г. в работе [60] позволило получить величины относительного удельного объёма V/V_0 , энтальпии H и давления P для графита (исходная плотность $\approx 2,26$ г см⁻³) и для жидкого углерода на линии плавления (табл. 2). В этой работе графитовая пластинка зажималась между пластинами сапфира или кварца. С боков ячейки наклеивались тонкие кварцевые пластинки, закрывающие только малую часть боковой стороны ячейки [60], чтобы удерживать ячейку в собранном состоянии. Размеры ячейки 10×10 мм, размеры образца графита $\approx 0,03$ (толщина) $\times 10$ мм.

В начале плавления графита фиксировалась введённая энергия $10,5$ кДж г⁻¹, при окончании — $20,5$ кДж г⁻¹, что соответствует результатам измерений в точке плавления графита, полученным другими авторами.

Согласно данным табл. 2 расширение графита от исходного состояния до получения жидкого состояния составит 60 % для давления 7 кбар (нижняя строка табл. 2). То есть, согласно [60], расширение графита составляет значительную величину даже для повышенного давления.

Обратим внимание на необходимость соблюдения значительного количества условий в [60]. Наиболее строгое условие — предположение об одномерности расширения графитовой пластины, т.е. только в направлении, перпендикулярном плоскости графитового образца. Одномерность задачи предполагает, что расширение пластины графита и соответствующее сжатие сапфировых пластин происходит плоскопараллельно и краевые эффекты отсутствуют. Однако если в центре ячейки возникает высокое давление, а проклеенные края пластин ячейки (сапфир, кварц) жёстко фиксированы, то одномерность расширения может быть нарушена. Если краевые эффекты присутствуют, то расширение образца не является одномерным.

Длительность нагрева образца до плавления в [60] не указана. Указано время нарастания тока, равное $0,5$ мкс, и дан график зависимости силы тока от удельной теплоты, рассеянной в образце. В работе [60] участок нарастания тока фиксируется для энергии от 0 до 5 кДж г⁻¹, что значительно меньше энергии окончания плавления, $20,5$ кДж г⁻¹. Исходя из этого можно предположить, что время нагрева до плавления образца существенно превышало время нарастания тока.

4.4. Использование интерферометрической методики для определения линии плавления графита

В 2019 г. с использованием обсуждаемой методики были выполнены эксперименты [61] по плавлению графита

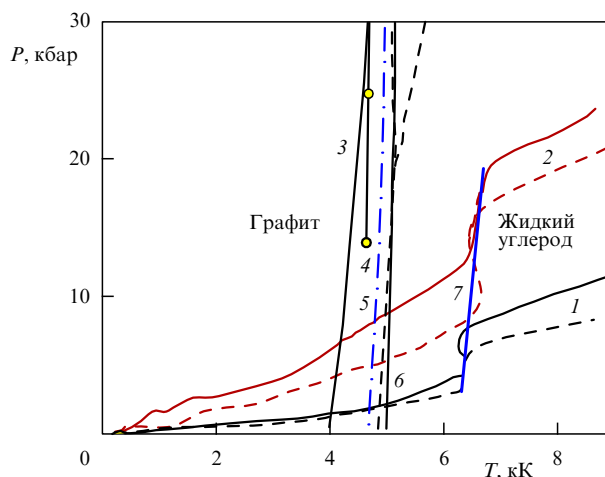


Рис. 8. Кривая плавления графита. Приведена основная часть рисунка из [61] для демонстрации отклонения результатов [61] от известных данных о кривой плавления графита (преимущественно экспериментальных). 1 — данные [61] для двух образцов в кварцевой ячейке, 2 — то же, но в сапфировой ячейке, 3 — данные стационарных измерений [57], 4 — данные Тогайя [52], 1997 г., 5 — расчёт [30], 2001 г., 6 — Банди [43], 7 — результат эксперимента [61] для образцов графита в ячейках.

НОРГ в условиях плотной упаковки пластины графита с размерами (толщина $0,02$ – $0,04$) $\times$ (ширина $4,5$ – $5,0$) $\times$ 10 мм между сапфировыми и кварцевыми пластинами с размерами $(3$ – $5) \times 10 \times 10$ мм. Время нагрева образца в [61] не указано. В этой работе для получения интерференционной картины использовали два пучка: один отражался от внешней поверхности пластины ячейки, другой — от диэлектрического зеркала, напылённого на центральную область внутренней поверхности той же пластины, контактирующей с образцом. То есть расширение образца измерялось интерферометром только в одной (центральной) точке, удалённой от краёв образца.

Приведём итоговый результат работы [61] по определению кривой плавления графита (рис. 8).

Наклон полученной в [61] кривой плавления графита (рис. 8, линия 7) в целом соответствует другим измерениям. Основное отличие состоит либо в завышенных измеренных величинах температуры плавления (если давление измерено верно), которая, в соответствии с ранее выполненными исследованиями, должна составлять ≈ 5000 К (см. рис. 8). Отличие результата [61] (6400 К при давлении 3 кбар) от 4800 К при надёжно измеренном газовом давлении 1 кбар в [37] указывает на гораздо большие давления в работе [61]. Различия наблюдаются также в заниженных величинах импульсного давления (если температура измерена верно), которые для измеренных температур должны быть порядка нескольких десятков килобар (35 – 50 кбар). Возможно также ошибочное измерение и температуры, и давления. Результаты [61] на рис. 8 фактически утверждают, что температура вблизи тройной точки углерода равна не 4800 – 5000 К (как измерено в многочисленных экспериментах), а составляет ≈ 6300 К.

Ввиду отсутствия в [61] подробного описания ячейки и условий эксперимента подробный анализ работы [61] затруднителен. В отношении измерений [61] можно отметить следующее:

1. Измерение давления. Давление в [61] непосредственно не измерялось, а рассчитывалось. При этом дела-

лись допущения, справедливость которых требует обоснования. При расчёте давления в образце по скорости смещения границы образец — сапфир использовалась формула для расчёта давления в простой волне [58], полученная для одномерного случая и бесконечной среды. В [61] размеры образца конечны и размеры ячейки в плоскости образца такого же порядка величины, что и размеры образца. Поэтому возможно влияние краевых эффектов, приводящих к нарушению одномерности расширения образца графита и соответственно к нарушению предполагаемого одноосного сжатия сапфира.

2. Измерение температуры. Калибровка температуры в [61] производилась только в одной точке, по ГСССД 1991 г. [36] для твёрдой фазы (4160 К при величине энтальпии 8 кДж г^{-1}). Изменение излучательной способности в области плавления в [61] не обсуждается, поэтому измерения температуры жидкой фазы (калиброванные по твёрдой фазе) в работе [61] содержат некоторую неопределённость. Кстати, калибровка температуры была возможна и при $T = 4500 \text{ К}$ (рис. 1а), а также при более высоких температурах (табл. 1).

Ранее [60] авторы наблюдали начало плавления при $\approx 10,5 \text{ кДж г}^{-1}$, а окончание — при $\approx 20,5 \text{ кДж г}^{-1}$ при давлениях 4–14 кбар (тонкие кварцевые пластинки были наклеены только на малую часть боковых сторон ячейки). В [61] при давлениях 3–17 кбар получено начало плавления при 13 кДж г^{-1} и окончание плавления при 23 кДж г^{-1} , т.е. наблюдается сдвиг этих точек на $2,5 \text{ кДж г}^{-1}$. Причина расхождения этих двух результатов одних и тех же авторов в [61] не объясняется. Здесь следует отметить, что от способа "упаковки" пластинки графита в стеклянной ячейке зависит как уровень достигнутого давления, так и его распределение по всей плоскости графита. Однако авторы [61] не приводят конкретных данных об этой упаковке. В частности, не указано, насколько плотно упакован образец типа "сэндвич", в котором зажималась графитовая пластинка, — с двух или с четырёх сторон.

В работе [61] имеется ряд неточностей. В кратком обзоре авторы [61] отмечают: "...Импульсный нагрев графитовых образцов, помещённых в толстые капиллярные трубки с калиброванными отверстиями, позволил авторам [17]... [в настоящей работе эта ссылка приведена под номером [11]] ...наблюдать хорошо выраженные плато плавления при значениях температуры 5400–6000 К. Однако ни объём образцов, ни давление в экспериментах [17] не были измерены, так что энтальпия, плотность и давление оценивались с некоторыми не совсем известными ошибками..." [61, с. 175702-1, 175702-2].

Отметим, что в работе [11] калиброванные трубки сапфира для того и использовались, чтобы фиксировать момент упора расширяющегося графита (исходная плотность $\gamma = 2,26 \text{ г см}^{-3}$) в стенку трубки, что даёт прямое измерение плотности графита в момент заполнения трубки графитом без всяких предположений (измеренная плотность в этот момент $\gamma = 1,82 \text{ г см}^{-3}$ [11]). Таким образом, энтальпия, объём и плотность графита в [11] не оценивались, а непосредственно измерялись. Измерялась температура в начале плавления (5000 К) и при окончании плавления, уже при повышенном давлении — 6200 К (см. далее рис. 14б). Оценивалось только давление (по производной $dP/dT \approx 50 \text{ бар К}^{-1}$, представленной на рис. 7), что даёт несколько десятков килобар (вплоть до 50 кбар).

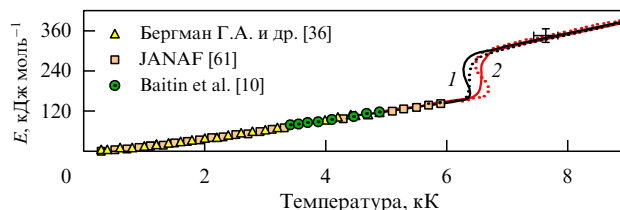


Рис. 9. (В цвете онлайн.) Зависимость удельной введённой энергии графита E от температуры [61]: 1 — две кривые для пластин из кварцевого стекла, 2 — две кривые для пластин из сапфира. Ссылки на JANAF см. в [61].

Отметим также, что авторы [61] цитируют только те данные, которые подтверждают их выводы. Например, на рис. 9 (в [61] это рис. 3а) приведена зависимость удельной введённой энергии графита от температуры. На этом рисунке авторами [61] не указаны существенные детали (не только своего эксперимента, но и приведённых ссылок).

Отметим существенные детали, необходимые для правильной интерпретации этого рисунка.

1. В работе Байтина и др. [10] (зелёные кружки) регистрируется плато плавления при 5000 К (для давления аргона 2 кбар!), отсутствующее на рисунке в [61].

2. На рисунке 9 приводится прямая линия расчётных данных JANAF до 6000 К, по мнению авторов [61] подтверждающая результаты о сохранении твёрдой фазы вплоть до 6000 К. Расчёты JANAF приводятся для давления 1 бар (т.е. меньше давления в тройной точке). Авторы [61] никак не объясняют эти существенные особенности, указанные в пп. 1,2.

При анализе данных рис. 9 создаётся впечатление, что авторы [61] впервые получили плато плавления при $\approx 6400 \text{ К}$ (в случае кварцевых пластин 1 на рис. 9) для давления в начале плавления около 3 кбар (кривая 7 на рис. 8), а все остальные данные, приведённые на рис. 9, подтверждают их результат.

Сравним результаты по измерению введённой удельной энергии E в [61] с данными Банди при высоких давлениях. Напомним, что Банди получил [41] для начала плавления графита введённую энергию $E = 13,2 \text{ кДж г}^{-1}$ при давлении 48 кбар! Введённая удельная энергия в начале плавления графита приведена для кварцевых пластин (1 на рис. 9) как $E = 13 \text{ кДж г}^{-1}$ и для сапфировых пластин (2 на рис. 9) как $E \approx 15 \text{ кДж г}^{-1}$ (E определялась авторами данного обзора при увеличении рис. 9). Эти оценки, выполненные по рис. 9, убедительно показывают, что импульсное давление в [61] сравнимо с давлением в эксперименте Банди [41] и составляет порядка 40–50 кбар в течение короткого времени нагрева (менее 1 мкс). Отметим, что ранее авторы [61] получили данные о начале плавления графита (температура не измерялась) [60] при $11–11,3 \text{ кДж г}^{-1}$ для давлений 4–9 кбар (табл. 2).

Однако расчётное давление в [61] указано от 3 до 18 кбар (кривая 7 на рис. 8), что подтверждает ошибочность его расчёта в [61], основанного на неверном измерении расширения пластины графита. К этому можно добавить, что авторы [61] рассчитали, что *вдоль изобары* $P = 10 \text{ кбар}$ скорость звука в жидком углероде монотонно увеличивается с уменьшением плотности ([61, с. 4]). Этот вывод также настораживает читателя в отношении надёжности расчёта плотности всего объёма при измерении расширения только в одной (центральной) точке образца.

Заметим, что результаты исследования свойств углерода с помощью рассматриваемой интерферометрической методики значительно отличаются от всех других экспериментальных исследований. В частности, авторами [61] установлено:

1. Переход металл–неметалл в точке плавления углерода [64] (обсуждение даётся в следующем разделе 5).

2. Неоправданно низкое расчётное давление (≈ 3 кбар) при температуре плавления графита ≈ 6400 К [61] (см. рис. 9), что не согласуется с результатами прежних многолетних исследований разными авторами линии плавления графита и тройной точки углерода. Напомним результат измерения температуры плавления пиролитического графита, полученный в 2017 г. при миллисекундном нагреве током: 4800 ± 100 К для надёжно измеренного газового давления среды в 1 кбар [37]. Экспериментальная работа [10] (импульсный нагрев током) даёт плато плавления графита при 5000 К при газовом давлении 2 кбар. Получение температуры плавления ≈ 6400 К в [61] при давлении ≈ 3 кбар можно оправдать только ошибками расчёта давления в [61] и отсутствием учёта других надёжных результатов.

К сожалению, авторами [61] в последние годы совсем не используется методика прямых измерений импульсного давления по смещению спектральной линии рубина, которую они ранее с успехом применяли (например, в [58, 62, 63]). Такие контрольные измерения могли бы снять противоречия, указанные выше.

5. Сохранение металлоподобности жидкого углерода после плавления графита

На двух конференциях в 2018–2019 гг. молодыми исследователями Объединённого института высоких температур (ОИВТ) РАН были представлены доклады [65, 66] о свойствах графита для стационарных давлений 0,2–6 кбар при импульсном лазерном нагреве. Следует заметить, что в этих работах момент достижения температуры плавления графита фиксировался прямым наблюдением жидкого состояния по дрожанию жидкой поверхности. В других работах с использованием лазерного нагрева тот же метод реализован в виде регистрации колебаний отражённого лазерного луча (высокочастотный сигнал) от поверхности расплавленного образца. (Пример такой регистрации приведён нами в работе [7].) Визуализация момента образования жидкого углерода

была выполнена в [65, 66] с помощью высокоскоростной съёмки и мощного диодного лазера (в качестве осветителя). Давление (от 200 до 6000 бар) поддерживалось стационарно.

В работе авторов [65] при нагреве графита лазером расчётным путём получена зависимость расширения графита при плавлении от прилагаемого внешнего давления (рис. 10а). "Закалка" расплавленного лазерным импульсом углерода при его кристаллизации позволила в [65] определить относительный объём полостей, образовавшихся в застывшей капле жидкого углерода. Несмотря на косвенный метод оценки расширения графита при плавлении [65], ценность результата заключается в подтверждении значительного расширения графита при малых давлениях. По данным [65] чем ниже давление, тем больше расширяется графит при плавлении (вплоть до $\Delta V = 1,9$). Полученный результат по расширению при малом давлении, около 200 бар, $\Delta V \approx 1,9$ (рис. 10а) близок к экспериментальному значению ($\Delta V > 1,70$) из работы [26]. В то же время, согласно [57] (см. рис. 7), чем ниже давление, тем ниже температура плавления графита (вплоть до 4500 К).

Помимо основного содержания, авторы [65] утверждают: "по имеющимся малочисленным данным [см. работу Банди 1963 г. [41]] жидкий углерод не электропроводен вплоть до давлений в несколько килобар... Таким образом, применение лазерного нагрева графита является здесь единственной альтернативой". Заметим, что предполагаемая область непроводящего жидкого углерода была отмечена на фазовой диаграмме Банди [47] в 1989 г. (см. рис. 4, область E). По-видимому, это была реакция Банди на появление в то время расчётных работ, утверждающих существование смеси двух жидкостей — проводящей и непроводящей — в области жидкой фазы углерода, вблизи плавления. Многолетняя история развития исследований углерода, подробно изложенная в [1–4], опровергает это утверждение авторов [65]. Пиролитический графит прекрасно плавится импульсом тока (при давлении выше тройной точки) и нагревается вдоль плоскостей осаждения в жидком состоянии именно потому, что его электросопротивление остаётся достаточно низким. В выводах экспериментальной диссертации В.Н. Коробенко (в 2001 г.) указывается: "Впервые установлено, что удельное электросопротивление жидкого углерода слабо растёт с ростом температуры вблизи температуры плавления, т.е. имеет металлический характер" [50].

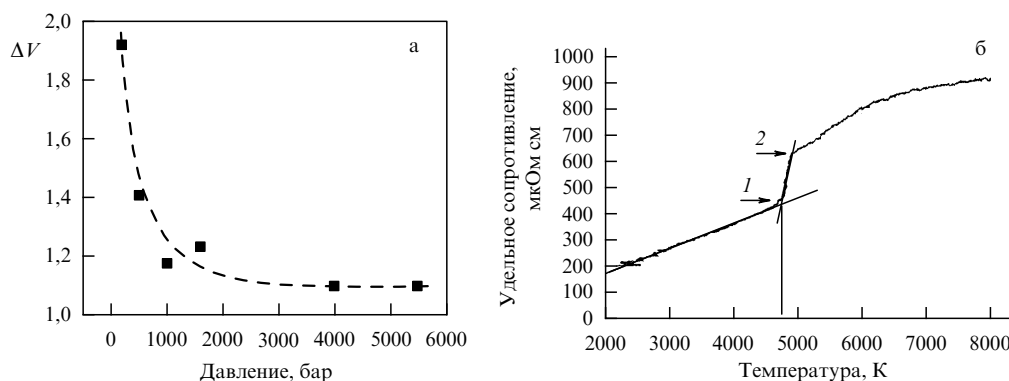


Рис. 10. (а) Зависимость расширения углерода при плавлении от давления среды [65]. (б) Зависимость удельного сопротивления графита НАРГ (отнесённого к начальным размерам образца) от температуры. Графит зажат между кварцевыми стёклами. 1 — начало плавления, 2 — окончание плавления.

Представим доказательства хорошей проводимости жидкого углерода как после плавления, так и в жидком состоянии, вплоть до 8000 К, полученные в наших экспериментах. На рисунке 10б показан результат авторов статьи при импульсном нагреве током (5 мкс) анизотропного графита марки HAPG (толщина около 30 мкм), зажато в кварцевой ячейке (сэндвич). Во время плавления давление несколько возрастает, что приводит к повышению температуры к моменту окончания плавления (от ≈ 4750 К в начале плавления до ≈ 4900 К при окончании плавления). Поскольку $dP/dT = 10$ бар K^{-1} (начальный участок на рис. 7), то возрастание температуры за время плавления ($4900 - 4750 = 150$ К) соответствует увеличению давления, равному 1,5 кбар. Наглядно видно (рис. 10б), что электросопротивление в базовой плоскости графита HAPG плотностью $2,26$ г $см^{-3}$, отнесенное к исходным размерам образца, при плавлении изменяется от 450 до 630 мкОм см. С дальнейшим увеличением температуры электросопротивление слабо возрастает, достигая 900 мкОм см при 8000 К. Таким образом, при плавлении графита током наблюдается незначительное изменение электросопротивления.

Поверхность графита не была покрыта клеем (рис. 10б), температура фиксировалась с чистой поверхности графита, через слой кварца. Заметим, что в случае расплавления тонкого слоя кварцевой пластины оптическое пропускание кварцевого стекла не изменяется (в этом его положительное отличие от сапфира Al_2O_3).

Следует обратить внимание на чёткую фиксацию окончания плавления графита при регистрации электросопротивления (рис. 10б), даже более чёткую, чем при регистрации оптическим пирометром. Поскольку на рис. 10б на кривой электросопротивления вплоть до 8000 К нет никаких особенностей, можно предположить, что точка кипения жидкого углерода в этом эксперименте находится выше 8000 К (возможно, из-за повышения давления в ячейке на поздних стадиях импульсного нагрева). Давление в этих опытах не измерялось, но оно не было столь высоким, как при импульсном нагреве в толсто-стенных сапфировых капиллярах (рис. 11).

В качестве примера получения высокого давления на рис. 11 представлен эксперимент Коробенко [50, 67] при импульсном нагреве током анизотропного графита высокой исходной плотности УПВ-1Т. Графитовые стержни (полученные из анизотропного графита квадратного сечения при обработке в алмазных фильерах) размещались в толстостенных сапфировых капиллярных трубках с внутренним диаметром отверстий, несколько большим диаметра самих стержней. В некоторый момент, близкий к области плавления, расширяющийся графит заполнял весь внутренний объём трубки. С этого момента происходил изохорный нагрев жидкого углерода при резком увеличении давления.

Плотность углерода (в точке плавления и выше) рассчитывалась по величинам V_c/V_0 , где V_c — объём капилляра, а V_0 — исходный объём графитового образца. На рисунке 11 электросопротивление в начале нагрева нестабильно в связи с пусковой помехой при быстром росте тока в начале нагрева. Особенность этого эксперимента состоит в том, что на рис. 11 приведено удельное электросопротивление, т.е. с учётом теплового расширения, начиная с введённой (джоулевой) энергии E величиной около 20 кДж $г^{-1}$. Эксперимент (см. рис. 11) позволяет сделать вывод о влиянии

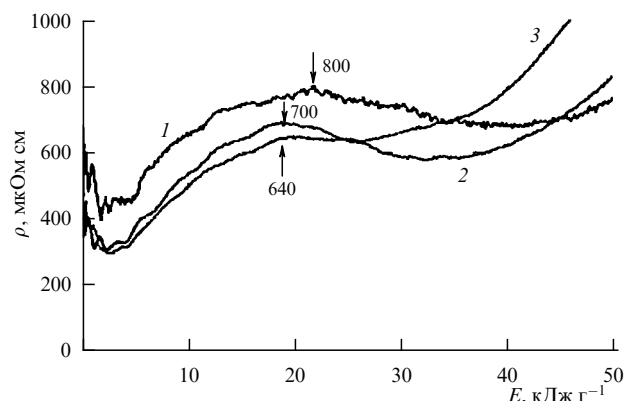


Рис. 11. Удельное электросопротивление ρ графита УПВ-1Т высокой исходной плотности (с учётом расширения в области жидкости) в зависимости от удельной введённой энергии [50]. Стрелки указывают начало жидкого состояния. Изохорический нагрев графита регистрируется начиная с жидкого состояния (стрелки). Графитовые образцы (исходной плотностью $\approx 2,2$ г $см^{-3}$) размещались в сапфировых капиллярах. 1 — плотность углерода в жидком состоянии $\gamma = 1,1$ г $см^{-3}$, $V_c/V_0 = 2,0$ (малое давление), 2 — $\gamma = 1,76$ г $см^{-3}$, $V_c/V_0 = 1,25$ (среднее давление), 3 — $\gamma = 1,88$ г $см^{-3}$, $V_c/V_0 = 1,17$ (максимальное давление).

давления на поведение удельного сопротивления жидкого углерода.

Удельное сопротивление (с учётом расширения) жидкого углерода в точке плавления снижается с ростом плотности (стрелки показывают 800–700–640 мкОм см для кривых 1–3 соответственно с увеличением плотности). Большая плотность углерода означает большее давление в капиллярной трубке, поэтому можно считать, что производная сопротивления по давлению для жидкого углерода в точке плавления $d\rho/dP < 0$. В точке плавления удельное сопротивление жидкого углерода снижается с увеличением давления (см. рис. 11), так же как и у Тогайя (вплоть до ≈ 50 кбар) [52] (рис. 5б). При малых давлениях (кривая 1 на рис. 11) сопротивление после плавления снижается. При больших давлениях (кривая 3) сопротивление остаётся постоянным. Есть основания считать, что при ещё больших давлениях электросопротивление должно возрастать, точно так же как у Тогайя при давлениях выше 50 кбар [54]. Переход к новой зависимости начинается при давлении около 40 кбар (рис. 5б). Не исключено, что в эксперименте (рис. 11, кривая 3) достигается такой же уровень давлений, поскольку сопротивление жидкого углерода уже перестаёт снижаться и, возможно, мы переходим на правую ветвь с возрастающим сопротивлением (рис. 5б).

На рисунке 11 видно, что для кривых 1 и 2 зависимость $\rho(E)$ величина $d\rho/dE < 0$ сразу после точки плавления. Поскольку с вводом энергии температура возрастает, то $d\rho/dT < 0$. Возникает вопрос о возможных причинах снижения сопротивления жидкого углерода после плавления (кривые 1 и 2 на рис. 11), т.е. получения в условиях, близких к изохорным, отрицательного температурного коэффициента сопротивления (ТКС), $d\rho/dT < 0$. Это может быть связано [55] не с дополнительной ионизацией при нагреве, а с ролью структурного фактора. Согласно [55] отрицательный ТКС может быть вызван увеличением координационного числа из-за сжатия структуры, что приводит к появлению дополнительных свободных электронов.

Нет оснований считать отрицательный ТКС при высоких давлениях (кривые 1 и 2 на рис. 11) переходом металл–неметалл ввиду его малости, а также в силу того, что углерод остаётся проводящим (с сопротивлением на уровне полуметалла). При высоких давлениях жидкий углерод — также полуметалл с металлоподобными свойствами. Причём с возрастанием давления (переход от кривой 1 к кривой 3 на рис. 11) снижается электросопротивление как для твёрдой фазы ($E \leq 10$ кДж г⁻¹), так и для жидкой ($E \geq 20$ кДж г⁻¹).

В отличие от приведённого анализа, в работе [64] утверждается, что в начале плавления сопротивление графита возрастает с увеличением давления (что не подтверждается на рис. 11), а в жидкой фазе снижается. Однако, согласно рис. 11, при увеличении давления (переход от кривой 1 к кривой 2) сопротивление углерода уменьшается как для твёрдой фазы, так и для жидкой. По нашему мнению, при высоких давлениях жидкий углерод сохраняет металличность и является полуметаллом с металлоподобными свойствами.

Фактически электросопротивление графита при плавлении ведёт себя подобно металлу. В этом наша точка зрения совпадает с мнением Мотохиро Тогайя, который заявил: "жидкий углерод — это слабо проводящий металл" [46].

В отличие от заключения Тогайя о металлоподобности жидкого углерода, в работе [64] утверждается, что в точке плавления графита происходит переход металл–неметалл. Этот вывод сделан авторами [64] на основании следующего утверждения: изохорический температурный коэффициент сопротивления в точке плавления для твёрдой фазы графита положительный, тогда как для жидкой фазы ТКС < 0. Авторы не измеряли напрямую эти коэффициенты, так как температура в их публикации [64] не измерялась.

Заметим: условия, что изохорная производная электросопротивления $(d\rho/dT)_V < 0$, недостаточно для утверждения о наличии перехода металл–неметалл. Например, относительное электрическое сопротивление на изохоре ртути в публикации Сенченкова [68] является отрицательным в диапазоне температур от 1273 до 1473 К при плотности металлической ртути $\gamma = 11$ г см⁻³ (особенности в свойствах ртути появляются только при плотности $\gamma \approx 9$ г см⁻³). На основании данных [68] в книге [69, с. 196] показано, что для жидкой ртути плотностью $\gamma = 11$ г см⁻³ в диапазоне температур от 1773 до 2073 К изохорный температурный коэффициент электросопротивления $1/\rho(d\rho/dT) = -5 \times 10^{-4}$ К⁻¹ < 0, т.е. он отрицателен, в то время как жидкая ртуть — убедительный пример жидкого проводящего вещества.

Обратимся к классической литературе для ответа на вопрос: как классифицируются вещества с точки зрения их проводимости. Металлы демонстрируют увеличение электросопротивления с возрастанием температуры (это основной признак металличности). В отличие от металлов, у полупроводников при тех же условиях электросопротивление снижается. В книге А.Р. Регеля, В.М. Глазова [70] (известных исследователей жидких металлов и полупроводников) рекомендуется такая классификация материалов по величине удельного электросопротивления [70, с. 243]:

- металлы — электросопротивление $\rho \leq 200$ мкОм см,
- полуметаллы — $\rho = 200–1000$ мкОм см (слабо проводящий металл),

- жидкие полупроводники — $\rho > 1000$ мкОм см,
- ионные проводники — $\rho = 10^6$ мкОм см.

По приведённой классификации жидкий углерод после плавления — это жидкий полуметалл ($\rho \leq 1000$ мкОм см; рис. 10б).

6. Импульсный нагрев графита током в пластинах и сапфировых капиллярах. Первые опыты по определению теплоёмкости графита и жидкого углерода

Значительный объём экспериментов по быстрому нагреву (микросекунды) током был выполнен для исследования графита при использовании схемы измерений, представленной на рис. 12.

Силовая схема установки (левая часть рисунка) содержит малоиндуктивный конденсатор С ёмкостью 10–15 мкФ и индуктивностью 12–15 нГн. Отметим, что современные малоиндуктивные конденсаторы имеют малые габариты, но не выдерживают отрицательной перегрузки более 10 %. Это не препятствие для их использования в импульсном нагреве, поскольку мощный дисковый резистор R (0,2–0,5 Ом) может определять форму тока положительной полярности. Последнее позволяет производить расчёт тепловых свойств цифровыми методами расчёта, в которых запрещены отрицательные значения сигналов. Желательна также малоиндуктивная ошиновка для регистрации сигналов длительностью порядка 1–5 мкс и менее. Вся электрическая схема заземляется только в одной точке (как указано на схеме). Для однократных процессов нагрева допустимо не заземлять осциллограф отдельно, он заземляется по оплёткам измерительных кабелей (это предотвращает искажение сигналов). После зарядки конденсатора до напряжения 10–20 кВ пуск тока осуществляется подачей прямоугольного импульса от стандартного генератора сигналов на сетку высоковольтного разрядника Р, рассчитанного на напряжение до 30 кВ и токи до 50–100 кА. Подобные тиратроны последних моделей весьма совершенны и имеют защиту от попадания высокого напряжения на электрические цепи запуска.

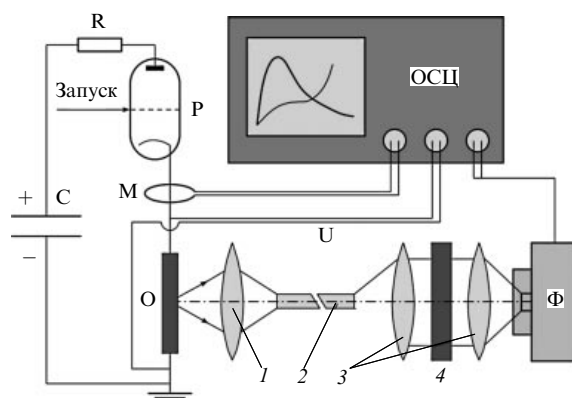


Рис. 12. Схема экспериментальной установки. Основной электрический контур и оптическая схема пирометра. С — батарея конденсаторов, R — резистор, обеспечивающий униполярный импульс тока, P — вакуумный разрядник, M — монитор тока 5046 фирмы Pearson Electronics, США, U — датчик напряжения на образце, O — образец, Ф — кремниевый фотодетектор PDA-10A фирмы Thorlabs, 1 — объектив пирометра, 2 — световод, 3 — линза, 4 — интерференционный фильтр (856 нм).

Оптическая схема измерения температуры предусматривает регистрацию излучения нормально к плоскости нагреваемой пластинки (фольги). В этом случае расчёт температуры может производиться по формуле Планка с использованием нормальной спектральной излучательной способности материала, найденной в литературе. В случае отсутствия таковой желательно использовать образец в виде модели чёрного тела. Самый простой вариант — уголковая модель (модель приоткрытой книги, которая образует щель между двумя плоскостями). При этом приёмная линза пирометра принимает сигнал изнутри этой щели. Сделаем важное замечание: фокусировка линзы производится не на всю глубину щели, а только на верхнюю часть этой уголковой модели. Это связано с тем, что эффективность модели чёрного тела зависит только от числа отражений, которых накапливается больше именно в верхней части модели. Как это ни парадоксально, чем лучше гладкость внутренних боковых плоскостей, тем выше эффективность модели чёрного тела. Подробно эта тема освещена в [3, 4]. В экспериментальной практике эффективность может достигать 0,95 % от эффективности чёрного тела, что вполне достаточно для импульсного измерения температур порядка 4000 К с погрешностью порядка ± 100 К.

Результат одного из серии экспериментов по импульсному нагреву пластинки графита УПВ-1Т, зажатой между стеклянными пластинами, представлен на рис. 13. Этот рисунок демонстрирует возможность измерений высоких температур наряду с возможностью расчёта импульсного давления при исследовании плоских образцов графита (с использованием данных рис. 7).

На рисунке 13б две вертикальные линии отмечают область плавления; для шести измеренных образцов плавление начиналось при $E = 12 \pm 1$, заканчивалось при $E = 23 \pm 1$ кДж г⁻¹. Начало плавления — при 5500 К (при неизмеренном повышенном давлении), окончание — при ≈ 6000 К (при несколько большем давлении). Электросопротивление ρ относится к начальным размерам образца. Для кривой напряжения U (рис. 13б): 1 — начало плавления, 2 — окончание плавления.

Важнейший вывод следует из рассмотрения смещения температурного плато плавления (вертикальные чёрточки) относительно отметок плавления на кривой напряжения U (1–2). Это смещение вызвано охлаждением поверхностного слоя анизотропного графита (плоскость осаждения a) при плотном контакте со стеклом, при этом вследствие низкой теплопроводности между слоями графита компенсация тепловых потерь за счёт средних слоёв графита происходит с задержкой.

Удельная теплоёмкость C_p твёрдого графита до плавления равна $3,2$ Дж г⁻¹ К⁻¹ по данным эксперимента, выполненного в ячейке, представленной на рис. 13а, что близко к опубликованным равновесным данным. Удельная теплоёмкость жидкого углерода определялась в [11, 45] как производная dE/dT . Для жидкого углерода удельная теплоёмкость $C_p \approx 4,2$ Дж г⁻¹ К⁻¹ для температур от 6000 до 12000 К (образец в виде модели чёрного тела не использовался для получения этих результатов). Температура в диапазоне 6000–12000 К была измерена в предположении, что излучательная способность, равная 0,6, в области температур от 4500 до 12000 К не изменялась. Подчеркнём, что в этих импульсных экспериментах (при их длительности порядка нескольких микросекунд) специально не предпринимались попытки зажи-

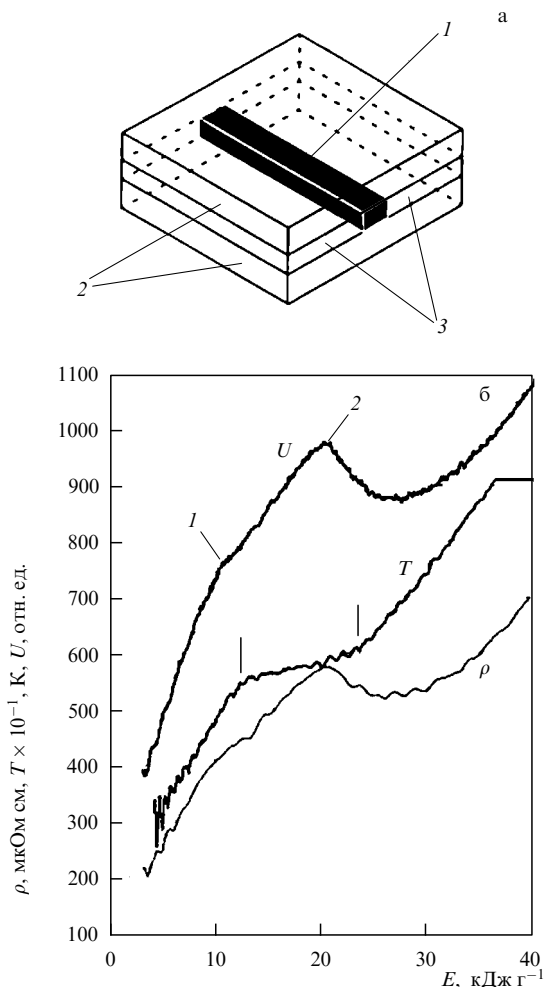


Рис. 13. (а) Схема, представляющая образец высокоориентированного графита УПВ-1Т (в виде пластинки), который заключён в твёрдую оболочку [45]. 1 — образец графита, 2 — стеклянные пластины, 3 — канадский бальзам. Температура измерялась с поверхности плоскости осаждения a (верхняя плоскость). (б) Зависимости напряжения на образце (U), температуры (T), удельного сопротивления (ρ) от введённой энергии (E) при импульсном нагреве графитовой полоски, представленной на рис. 13а. 1 — начало плавления, 2 — окончание [45].

мать образцы графита слишком плотно (например, дополнительно ещё и с боков).

Эксперимент по определению удельной теплоёмкости C_p для графита УПВ-1Т при высоком импульсном давлении представлен на рис. 14 [11].

На рисунке 14б температура измерялась с "чёрной" стороны, со стороны плоскости c (нет "задержки", как на рис. 13б). При расширении графита, во время контакта с сапфировой трубкой, высокая теплопроводность вдоль слоёв a графита компенсирует тепловые потери. Поэтому момент начала плавления фиксируется на рис. 14б при обычном значении введённой энергии, $\approx 10,5$ кДж г⁻¹. Температура измерялась через стенку сапфировой трубки и пластинку стекла, приклеенную сверху трубки оптическим клеем. Калибровка температуры выполнялась по данным [32] ($E = 9,14$ кДж г⁻¹ соответствует 4500 К, рис. 1а). Отношение внутреннего объёма сапфировой трубки (V_c) к объёму образца графита (V_0) составило $V_c/V_0 = 1,24$. Поэтому до начала плавления графит рас-

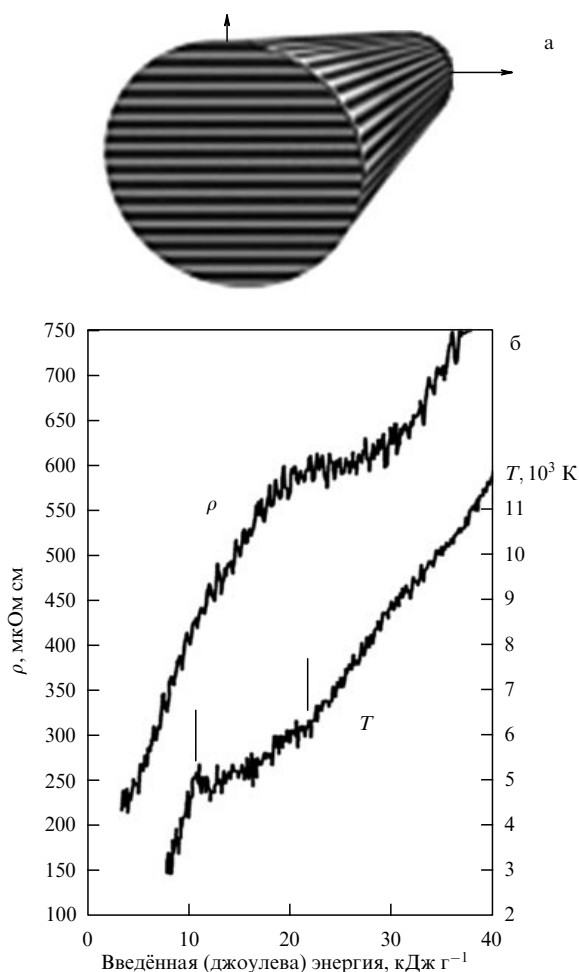


Рис. 14. (а) Схема, показывающая форму и положение плоскостей осаждения *a* образца анизотропного графита УПВ-1Т (диаметром, близким к 1 мм) после ручной протяжки образца квадратного сечения через алмазные фильеры уменьшающихся размеров. Горизонтальная стрелка показывает направление регистрации температуры (от плоскости *c*). Вертикальная стрелка — направление от плоскости осаждения *a*. $V_c/V_0 = 1,24$, V_c — объём полости капилляра, V_0 — исходный объём графита. (б) Плавление графита УПВ-1Т, изготовленного в виде стержня, в сапфировом толстостенном капилляре. Температура измерялась быстродействующим пирометром В.Н. Коробенко. Наклонное плато при плавлении графита при высоком импульсном давлении отмечено вертикальными чёрточками: начало плавления 5000 К, окончание 6200 К. (Из работы [11].)

ширялся свободно; по литературным данным расширение твёрдого графита до плавления составляет $\approx 20\%$. Практически в начале плавления графит заполняет всё сечение трубки, плотность графита при этом ($V_c/V_0 = 1,24$) равна $1,82 \text{ г см}^{-3}$.

На рисунке 14б в начале плавления давление невелико (порядка нескольких килобар) и температура равна $\approx 5000 \text{ К}$. При окончании плавления в связи с увеличением давления температура возрастает до $\approx 6200 \text{ К}$. Согласно рис. 7 этой температуре соответствует давление $\approx 15 \text{ кбар}$ [57], но расчёт в соответствии с $dP/dT = 50 \text{ бар К}^{-1}$ (правая часть рис. 7) приводит к гораздо большей величине давления при завершении плавления в сапфировом толстостенном капилляре: порядка 50 кбар.

Давление в начале плавления на рис. 14б уже несколько повышено, судя по температуре (5000 К). Поскольку жидкий углерод нагревался в условиях, близких к изохор-



Рис. 15. Вид частей разрушенной толстостенной сапфировой капиллярной трубки после импульсного нагрева стержня изотропного графита MF-307 (начальная плотность $2,0 \text{ г см}^{-3}$). Исходный внешний диаметр трубки 10 мм, длина 18 мм. Диаметр внутреннего отверстия в сапфире 1 мм [4].

ным, удалось оценить изохорную теплоёмкость жидкого углерода ($C_V \sim 3 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$) [11]. Отметим, что наши последующие измерения дали $C_V \sim 2 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ в условиях, более приближённых к изохорному нагреву [71] (см. далее раздел 7). Величина энергии в начале плавления ($10,5 \text{ кДж г}^{-1}$ по данным измерений при микросекундном нагреве [11]) близка к результатам миллисекундного нагрева электрическим током ($10,45 \text{ кДж г}^{-1}$ [41]).

Результат воздействия высокого давления на сапфировую трубку (при нагревании плотного изотропного графита MF-307 японского производства) показан на рис. 15. Торцы в начале нагрева импульсом тока (длительность 5–8 мкс) были зажаты массивными электродами через алюминиевые прокладки.

Можно оценить, какая толщина сапфира расплавится за время эксперимента. Глубина проникновения тепловой волны δ в сапфир может быть оценена по выражению

$$\delta = (a\Delta t)^{1/2},$$

где a — коэффициент температуропроводности $a = \lambda/(C_V\gamma)$, λ — теплопроводность, C_V — теплоёмкость, γ — плотность, Δt — временной интервал. Для $\Delta t = 3 \text{ мкс}$ расчёт даёт $\delta \sim 2 \text{ мкм}$ — такова толщина слоя сапфира, которая может быть расплавлена за 3 мкс. При исходном диаметре отверстия 1 мм (1000 мкм) он мало изменится за 3 мкс (на $\sim 4 \text{ мкм}$). И действительно, рис. 15 показывает, что диаметр внутреннего отверстия трубки фактически не изменился относительно начального размера. Проведённая оценка показывает, что кратковременность процесса нагрева и фактически малое изменение геометрических размеров отверстия в трубке позволяют измерять удельные свойства вещества, близкие к изохорным условиям нагрева.

7. Прямое измерение теплоёмкости при постоянном объёме жидкого углерода

В статье [71] представлен эксперимент авторов настоящей работы с измерением температуры для получения данных по теплоёмкости C_V . Для создания условий постоянства исходного объёма при нагревании образца графита НОРГ был выбран метод ограничения исходного объёма. Две полоски графита толщиной 34 мкм, расположенные рядом, вклеивались в ячейку, состоящую

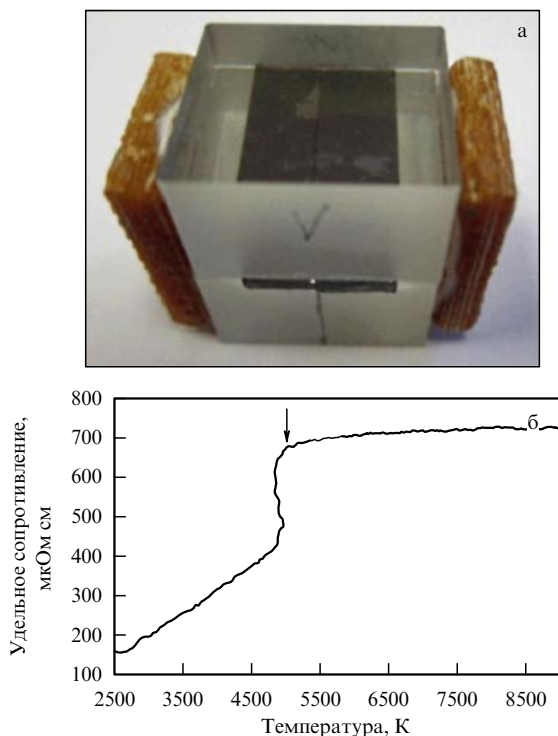


Рис. 16. (а) Ячейка для создания условий сохранения исходного удельного объема графита НОРГ. Две полоски графита (расположенные рядом) вклеены между двумя толстостенными (10 мм каждое) стеклами ТФ-5 (тяжелый флинт). Наклеенные боковые пластины из стеклотекстолита обеспечивают сохранение объема в начальный момент нагрева. (б) Удельное сопротивление образца графита НОРГ (рис. 15а) в зависимости от температуры. После плавления графита (стрелка) сопротивление слабо возрастает с увеличением температуры вплоть до 8500 К. Температура измерялась из области центра одной из пластин. (Из работы [71].)

из двух толстостенных пластин стекла (тяжелый флинт ТФ-5 с размерами $10 \times 15 \times 15$ мм, рис. 16а). Ячейку фиксировали клеем "Супермомент-гель" с помощью боковых накладок (стеклотекстолит) и зажимали между торцевыми медными электродами, подводящими ток. Кроме того, пластины ТФ-5 зажимались по вертикали в струбцине из стеклотекстолита.

Нагрев образца до получения жидкой фазы происходил за время $\sim 3-5$ мкс. Материал пластин, их толщина и поперечные размеры выбирались исходя из требования сохранения ячейки за время регистрации свойств. Нагрев графита вызывает испарение клея, плавление и испарение материала пластин. Таким образом, вокруг образца формируется полость, заполненная парами под давлением, через которые происходит теплообмен со стенками ячейки. Оценки показывают, что к моменту достижения температуры плавления графита (5000 К) слой расплавившегося материала пластин составляет порядка 1 мкм и продолжает постепенно увеличиваться с переходом образца в жидкую фазу. После плавления (стрелка на рис. 16б) сопротивление жидкого углерода начинает слабо возрастать с момента достижения жидкой фазы.

Зависимость введенной удельной энергии от температуры для ячейки, изображенной на рис. 16а, представлена на рис. 17а.

Истинные величины E_1 и E_2 на рис. 17а должны быть ниже на $\approx 7\%$ из-за тепловых потерь при плотном контакте поверхности графита с верхним стеклом ячейки

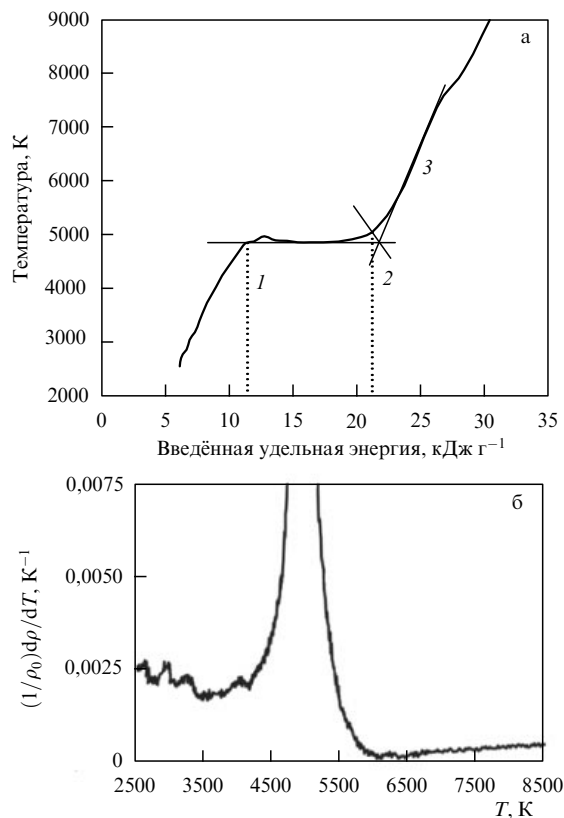


Рис. 17. (а) Область плавления графита НОРГ (две полоски, рис. 16а). 1 — начало плавления ($E_1 \approx 11,5$ кДж г $^{-1}$ при $T \approx 4800-4900$ К). 2 — окончание плавления ($E_2 \approx 21,5$ кДж г $^{-1}$ при $T \approx 5000$ К). Погрешность измерения E составляет $\approx 6\%$. 3 — кривая даёт среднее значение теплоёмкости при постоянном объеме $C_V \approx 2$ Дж г $^{-1}$ К $^{-1}$ от 5500 К вплоть до 7000 К для жидкого углерода. (б) Температурный коэффициент сопротивления образца графита НОРГ, показанного на рис. 16а, в твёрдом и жидком состоянии. Плавлению соответствует пик на кривой. ТКС в условиях квазиизохорного нагрева — неотрицательная величина ($\rho_0 = 50$ мОм см).

(в течение примерно 3 мкс). В данном эксперименте впервые получена столь низкая величина теплоёмкости $C_V = 2$ Дж г $^{-1}$ К $^{-1}$ для жидкого углерода (ранее [11, 67] было получено $C_V \approx 3$ Дж г $^{-1}$ К $^{-1}$). В представленном эксперименте измерен температурный коэффициент сопротивления (рис. 17б), и он не является отрицательным.

Дополнительный контрольный опыт был выполнен с тем же графитом, но только с одной полоской, вклеенной (как и на рис. 16а) между двумя стеклами ТФ-5 (рис. 18а). В этом случае стекла были склеены также по всей свободной поверхности, с двух сторон графитового образца. Размеры ячейки и условия её фиксации были такими же, как в предыдущем случае. Однако уменьшение ширины полоски в два раза позволило получить лучшие условия для сохранения объема образца. Очевидно, что такая более прочная склейка лучше сохранит исходный объем.

Результаты этого опыта (рис. 18б) подтверждают предположение о сохранении объема: в течение длительного увеличения температуры (от 5000 до 7000 К) электросопротивление держится на одном уровне, и только при 7000 К начинается слабое возрастание. В указанном температурном диапазоне температурная производная сопротивления равна нулю, но не становится отрицательной.

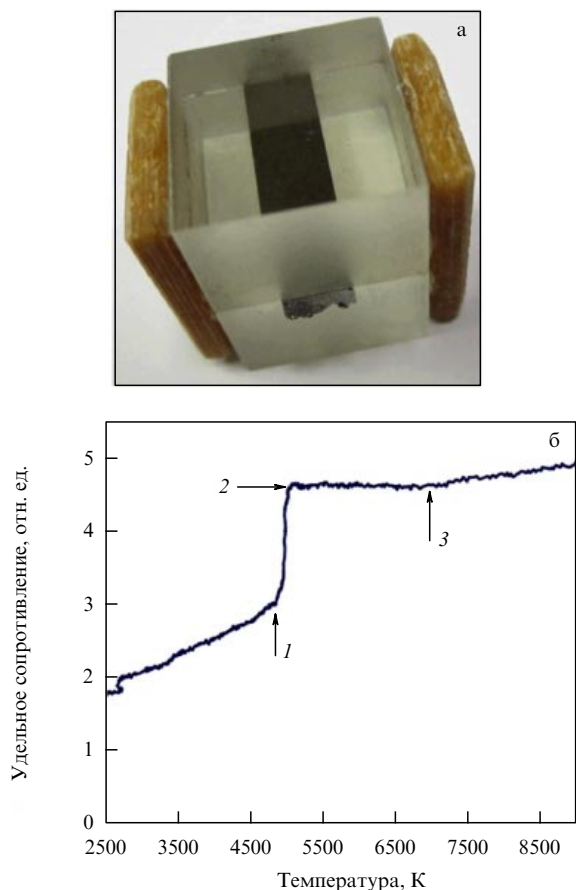


Рис. 18. (а) Ячейка для создания условий сохранения исходного удельного объема графита НОРГ. Одна полоска графита вклеена между двумя толстостенными стеклами ТФ-5 (тяжёлый флинт). Условия склейки одной полоски графита лучше обеспечивают постоянство объема. (б) Удельное сопротивление ρ для одной полоски графита НОРГ. 1 — начало плавления, 2 — окончание плавления, 3 — момент начала слабого возрастания сопротивления. После плавления графита сопротивление держится постоянным вплоть до температуры ≈ 7000 К.

Условия эксперимента, представленного на рис. 18, являются более близкими к поддержанию постоянного объема при нагревании графита. При этом ТКС в начале жидкой фазы углерода не отрицателен.

8. Измерение температуры и теплоёмкости в импульсных процессах нагрева

8.1. Измерение температуры

Измерение температуры проводника в экспериментах с импульсным нагревом током (скорость нагрева $\sim 10^8 - 10^9$ К с $^{-1}$) является достаточно сложной задачей, решение которой позволяет получить температурные зависимости теплофизических и электрофизических свойств исследуемого проводника в твёрдой и жидкой фазе, а также при плавлении. Измерение температуры необходимо для построения уравнения состояния исследуемого вещества, определения его теплоёмкости и термических коэффициентов.

Как известно, в области температур выше 2000 К наиболее надёжным является бесконтактный метод измере-

ния температуры по излучению светящегося объекта. При этом для измерения температуры вещества в конденсированной фазе применяются законы теплового излучения (радиационная пирометрия) и используется, как правило, яркостный метод. Причём температурная шкала строится на основе регистрации площадки плавления, получаемой в ходе импульсного нагрева. Этой площадке в большинстве случаев приписывается известная из литературы (из стационарных измерений) температура плавления вещества T_m . Основным недостатком такого способа является то, что в случае влияния скорости нагрева на температуру плавления — появления сдвига T_m в сторону увеличения по тем или иным причинам (так называемый "перегрев" твёрдой фазы выше точки плавления) этот способ не позволяет выявить возникший перегрев или его отсутствие. В результате появился ряд работ, в которых обосновывалась возможность перегрева металлов на сотни градусов при скоростях нагрева $\sim 10^8 - 10^9$ К с $^{-1}$ [72, 73]. Нами был выполнен специальный эксперимент (с моделью чёрного тела тантала) [22], который показал, что такого перегрева не наблюдается.

При импульсном нагреве проводников используется другой, методически более правильный, способ построения температурной шкалы с помощью калибровки по температурной лампе. Этот метод разработан для измерений температуры в стационарных условиях, он также успешно используется при измерении температуры в импульсных процессах, таких как детонация взрывчатых веществ, ударные волны, горение порохов.

В используемом яркостном методе температура образца рассчитывается на основании формулы Планка:

$$T = \frac{C_2}{\lambda \ln \left[\frac{(U_{0\lambda} \varepsilon_{n\lambda} \tau_\lambda / U_\lambda \varepsilon_{n\lambda}^0 \tau_\lambda^0) (\exp(C_2/\lambda T_0) - 1) + 1}{C_2} \right]}, \quad (1)$$

где C_2 — постоянная в формуле Планка, $U_{0\lambda}$, U_λ — соответственно сигнал пирометра при калибровке и сигнал от образца, $\varepsilon_{n\lambda}$, $\varepsilon_{n\lambda}^0$ — нормальные спектральные излучательные способности поверхности образца и вольфрамовой ленты (лампа СИ 10-300), τ_λ — коэффициент пропускания защитного стекла (стекло удаляется при калибровке пирометра), $\tau_\lambda^0 \approx 0,92$ — коэффициент пропускания окна температурной лампы, $T_0 = 2515$ К — температура лампы СИ 10-300, по которой выполнялась калибровка пирометра.

При расчёте температуры по формуле (1) необходимо знать нормальную излучательную способность на определённой длине волны λ (длина волны пирометра), т.е. $\varepsilon_{n\lambda}$. Обычно для этой величины используют литературные данные, полученные опытным путём, так как рассчитать эту величину с приемлемой точностью не удастся. Например, в экспериментальной работе [10] получена излучательная способность жидкого углерода, равная 0,6 для $\lambda = 650$ нм. Эта величина близка к результату для жидких металлов, что, в частности, позволяет отнести жидкий углерод к классу жидких проводников.

По формуле (1), полагая $\varepsilon_{n\lambda} = 1$, можно найти яркостную температуру поверхности образца. Зная яркостную и истинную температуру образца, можно определить $\varepsilon_{n\lambda}$. Вопрос об измерении температуры при импульсном нагреве подробно изложен в [74]. В случае изучения новых материалов, в частности, сложных тугоплавких композитов, найти значения их излучательной способности в литературе невозможно. В этом случае оптимальный

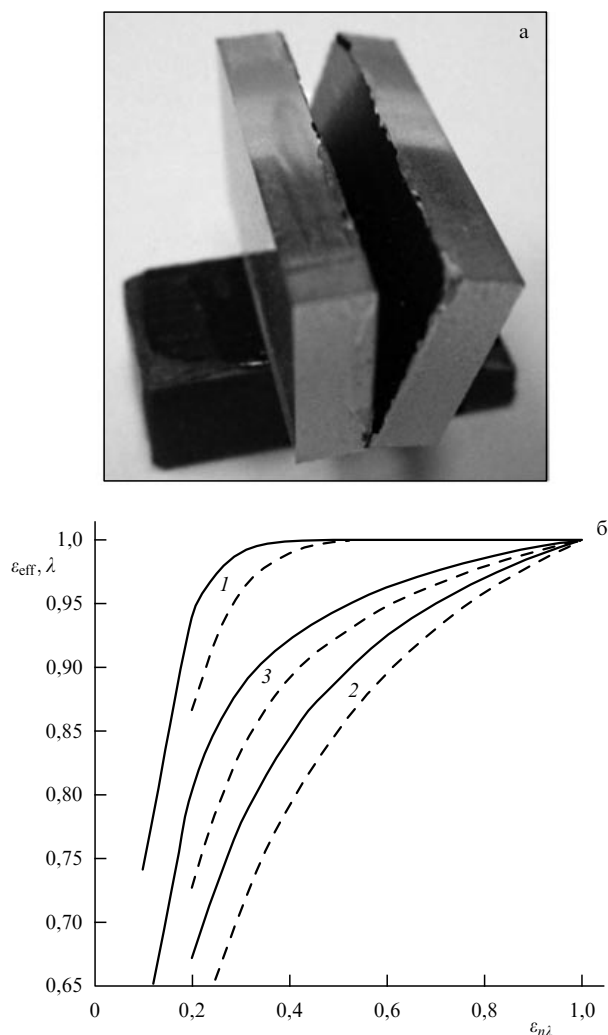


Рис. 19. (а) Клиновидная модель чёрного тела, составленная из двух пластин стекла, с напылённым (или вклеенным) на внутренних поверхностях проводящим материалом (металл, графит, карбид, нитрид). (б) Зависимость эффективной излучательной способности $\varepsilon_{\text{eff},\lambda}$ клиновидной МЧТ для угла клина 14° (сплошные линии) и 20° (штриховые линии) от излучательной способности поверхности полости клина: 1 — случай зеркального отражения поверхности, 2 — диффузное отражение, 3 — среднее значение между тем, что дают кривые 1 и 2 (оценка в случае зеркально-диффузного отражения).

путь — это создание исследуемого образца в виде модели чёрного тела (МЧТ).

Для определения истинной температуры образца при импульсном нагреве авторы использовали клиновидную МЧТ. Обычно рассматриваются различные случаи отражения излучения от стенок клиновидной полости и приводятся формулы для расчёта эффективной степени черноты $\varepsilon_{\text{eff},\lambda}$ такой МЧТ [75]. На рисунке 19а показана модель чёрного тела, составленного из двух плоскостей, а на рис. 19б представлены зависимости $\varepsilon_{\text{eff},\lambda}$ от степени черноты стенки полости $\varepsilon_{n\lambda}$ для клина с углом при вершине 14° и 20° .

Здесь следует заметить, что при конструировании МЧТ необходимо обеспечить зеркальное отражение внутренних стенок модели. Этим обеспечивается эффективность модели, её совершенство зависит только от числа отражений. (Более полное историческое изложение развития теории МЧТ дано в книгах [3, 4, 76].)

Коэффициент пропускания защитного стекла τ_λ (которое находилось между образцом и пирометром) определяли с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-240 на длине волны 856 нм. Для уменьшения потока излучения от образца при температуре выше 4000 К (при исследовании графита) и сохранения линейной зависимости сигнала пирометра от потока излучения перед началом измерений в схему пирометра вводили нейтральный поглощающий светофильтр типа НС-7, пропускание которого также измеряли с помощью спектрофотометра. Температура в области плавления веществ измерялась в ряде работ, в частности, получены результаты измерения температуры плавления тантала [22], температуры солидуса и ликвидуса двойной системы $\text{Zr}-\text{C}$ [24], температуры плавления нитрида циркония [77], температуры плавления квазиоднокристаллического графита НАРГ при импульсном нагреве [78]. Эти температуры измерялись с погрешностью 50 К (при 3000 К) и 150 К (при 5000 К).

8.2. Измерение теплоёмкости

В условиях изобарического нагрева образца, например, при нагревании в воде, в воздухе или в газовой среде с постоянным давлением, тепло Джоулева нагрева $E(t)$ равно энтальпии $H(t)$. Нагревание образцов в толсто-стенном капилляре или в плоской стеклянной ячейке сопровождается возрастанием давления в образце, так как ограничивается расширение образца. Можно показать, что отличие измеряемой в таких условиях теплоёмкости от теплоёмкости при атмосферном давлении составляет порядка 10 % [79].

В работах авторов данной статьи измерялась средняя теплоёмкость графита

$$C_p = \frac{H(T_2) - H(T_1)}{T_2 - T_1} \quad (2)$$

на интервале $\Delta T = T_2 - T_1$, где $T_2 > T_1$. С уменьшением ΔT средняя теплоёмкость (2) стремится к истинной теплоёмкости $C_p = (\partial H / \partial T)_p$.

Способ измерения C_p реализуется следующим образом [79]. Для расчёта задаётся постоянный временной интервал $\Delta t = n\delta t$ (n — заданное число точек временной шкалы), который последовательно перемещается вдоль временной оси с шагом, равным δt . Этому временному интервалу соответствует интервал ΔT , определяемый по измеренной зависимости $T(t)$, а именно $\Delta T_i = T(t_i + n) - T(t_i)$, а также интервал энергии $\Delta E_i = E(t_i + n) - E(t_i)$. Теплоёмкость рассчитывается как $C_{p,i} = \Delta E_i / \Delta T_i$ и относится к средней температуре интервала $T_{\text{ref},i} = 0,5 \times [T(t_i + n) + T(t_i)]$. В опытах с графитом, описанных ниже, обычно выбиралась длительность развёртки 10–20 мкс с периодом дискретизации $\delta t = 1-2$ нс (число точек временной шкалы 10^4) и $n = 150$, $\Delta t = 0,15-0,3$ мкс. Таким образом значения теплоёмкости рассчитываются с шагом δt .

Такой способ расчёта C_p может дать дополнительное увеличение теплоёмкости при заходе в область плавления и её снижение при выходе из этой области как следствие изменения наклона кривой $T(t)$ в области плавления и конечности интервала Δt . Для исключения этого эффекта расчёт теплоёмкости твёрдой фазы необходимо проводить, пока выполняется условие $t_i + n \leq t_{m,1}$, где $t_{m,1}$ — момент начала плавления (полки плавления), а расчёт C_p жидкой фазы — начиная с момента $t_i \geq t_{m,2}$,

где $t_{m,2}$ — момент окончания плавления. Рассчитанная таким способом теплоёмкость (с учётом сделанных замечаний) даёт значения, близкие к истинным.

Описанный способ измерения C_p при импульсном нагреве применялся при исследовании металлов [9], карбида циркония [24, 80], нитрида циркония [77] и графита.

В качестве примера рассмотрим измерение теплоёмкости графита НАРГ, представляющего собой квазимонокристалл углерода, по некоторым свойствам более совершенный, чем графит НОРГ.

Отметим, что важным применением НАРГ является получение графена методом микромеханического скота. Использование НАРГ позволяет получать более тонкие образцы нескольких слоёв графена с меньшим содержанием дефектов. Не исключено, что именно слабая связь между слоями графита привела к пониженной теплоте плавления графита НАРГ [78], равной ≈ 7 кДж г⁻¹ вместо ожидаемых 10 кДж г⁻¹ (как для всех других марок графита).

Излучательную способность НАРГ во всём температурном диапазоне принимали равной 0,6. Основанием для такого выбора служили работы [10, 81]. В работе [10] для излучательной способности ε_{nl} плоскости осаждения (перпендикулярной оси c) высокоотожжённого пиролитического графита при температуре 2000–4500 К получено среднее значение $\approx 0,6$. Предполагая слабую зависимость ε_{nl} от температуры и длины волны (для 650–860 нм), для твёрдой и жидкой фаз углерода было принято значение $\varepsilon_{nl} = 0,6$.

Температуру образца измеряли (см. раздел 8.1) быстросрабатывающим пирометром, описанным в [22].

Плавление, как правило, наступает после насыщения объёма образца определённым количеством дефектов. Это приводит к потере дальнего порядка, что собственно и определяет начало плавления. Факт плавления желательно регистрировать не только по температуре, но и по другим объёмным свойствам вещества — по изменению электросопротивления или плотности.

В зоне контакта с образцом НАРГ (кварцевая ячейка) могло происходить размягчение кварца, переход его в жидкость и испарение с разложением на монооксид кремния и кислород ($\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO} + \text{O}_2$) [82]. Слой жидкого SiO_2 не оказывал влияния на пропускание кварцевой пластины, так как коэффициент поглощения при плавлении кварца не меняется [83, 84]. Слой пара также не оказывал существенного влияния на пропускание ячейки, поскольку в разных опытах с разными скоростями нагрева и, следовательно, с разной толщиной парового слоя (по оценкам от порядка микрометра до долей микрометра) получены близкие температуры плавления графита НАРГ. В экспериментах с ячейкой из сапфира температура оказалась более низкой (в точке плавления графита на ≈ 400 К). Причиной этому послужило образование жидкого слоя сапфира с большим коэффициентом поглощения [83, 84]. После введения расчётной поправки на поглощение была получена температура плавления графита НАРГ 4900 К [78] и зависимость $C_p(T)$, совпадающая с измерениями в кварцевых пластинах.

9. Повышенная теплоёмкость перед плавлением быстро нагреваемого графита

В условиях импульсного (микросекундного) нагрева током проводящих веществ (металлы, сплавы, карбиды,

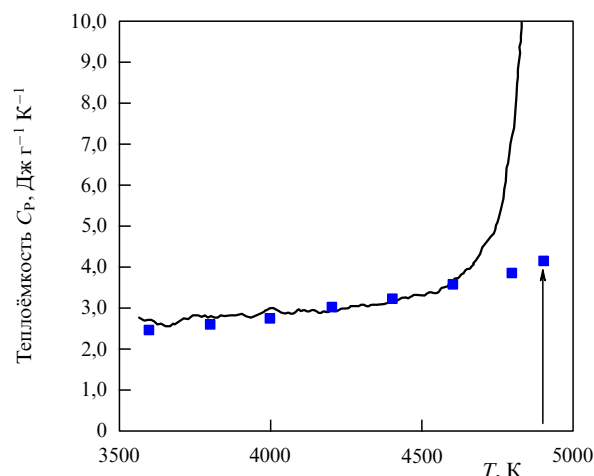


Рис. 20. Данные нашего эксперимента (сплошная кривая) для графита НАРГ, размещённого в кварцевом стекле [86]. Квадраты — стационарный эксперимент (до 3800 К) и расчёт до температуры плавления для квазимонокристаллического графита УПВ-1Т [35]. Стрелка показывает точку плавления (4900 К) для двух работ: [86] и [35].

графит) наблюдается [85] повышенная теплоёмкость (превышающая равновесную) перед самым плавлением. В качестве примера на рис. 20 представлена теплоёмкость графита НАРГ (импульсный нагрев) в сравнении с теплоёмкостью графита УПВ-1Т (стационарный нагрев) высокой чистоты с исходной плотностью 2,25 г см⁻³. Исследованный графит НАРГ имел исходную чистоту 99,99 %, таким образом, нет оснований считать примеси основной причиной увеличения теплоёмкости перед плавлением.

Это резкое возрастание теплоёмкости не может быть объяснено неточностями в расчёте теплоёмкости как производной от введённой энергии по температуре (dE/dT). Теплоёмкость в случае графита НАРГ рассчитывалась по алгоритму, представленному в разделе 8.2, и в области увеличения теплоёмкости рассчитано около 150 значений теплоёмкости, которые укладываются на кривую, дающую её резкое возрастание.

На рисунке 20 показано различие равновесной теплоёмкости (точки) и теплоёмкости, полученной при быстрым (микросекундным) нагреванием током (сплошная кривая). Температура плавления в импульсном эксперименте 4900 К (стрелка), такова же температура плавления, рассчитанная для стационарных исследований (точки). В стационарных исследованиях Бучнева [35] максимальная достигнутая температура составила 3818 К, выше — расчёт с учётом всех возможных эффектов, включая появление равновесных вакансий, ангармонизм и т.д.

Теплоёмкость графита при быстром нагреве (за единицы микросекунд) начинает резко возрастать при температуре выше 4600 К и вплоть до температуры плавления (4900 К). Мы можем объяснить этот эффект появлением неравновесных парных дефектов Френкеля: одновременное появление внедрённого атома и вакансии (на его месте), что требует затраты дополнительной энергии. Чем оправдано появление этих неравновесных дефектов? Тем, что для плавления необходимо насыщение решётки равновесными вакансиями, — это условие потери дальнего порядка. Некоторые авторы (например, [87]) счи-

тают, что основное условие плавления металлов — это насыщение дефектами.

В условиях быстрого нагрева равновесная диффузия не может обеспечить за короткое время поступления нужного количества равновесных вакансий в объём вещества из области границ зёрен или с поверхности образца. Появление неравновесных дефектов (возможно, дефектов Френкеля) — вынужденная мера, которая обеспечивает потерю дальнего порядка твёрдого вещества и приводит к его плавлению.

Превышение введённой энергии к моменту начала плавления (при импульсном нагреве) идёт не на увеличение температуры, а на возрастание теплоёмкости, т.е. на увеличение энергии решётки. Решётка на короткое время становится неравновесной. Кроме того, аномалии теплоёмкости регистрируются именно перед плавлением, вне зависимости от степени тугоплавкости вещества, т.е. речь идёт об эффекте, связанном именно с плавлением самого вещества, а не с примесью, вскипающей при высоких температурах.

В то же время для тантала высокой чистоты и при времени нагрева около 200 мкс авторы [88] регистрировали незначительное ускорение роста теплоёмкости перед плавлением чистого тантала. Несмотря на достаточно медленный нагрев, этот эффект авторы [88] объясняют образованием неравновесных вакансий.

Рассмотрение ряда работ по указанной теме (аномальные эффекты) подтверждает обоснованность предположения о возникновении неравновесных дефектов при быстром нагреве (в микросекундном и наносекундном диапазонах). Время "высвечивания" (или время жизни после плавления) этих дефектов в наших микросекундных экспериментах составляет порядка 2 мкс. Таким образом, эти дефекты могут играть ключевую роль во всех процессах с наносекундным нагревом, в том числе и при взрывной эмиссии электронов.

10. Электронные процессы на графитовых электродах

10.1. Возможность обнаружения каплеобразных частиц углерода при нагревании графита при низком внешнем давлении

В работе 2018 г. [89] (как и ранее в [90]) исследована поверхность графитовых электродов после воздействия электрической дуги, горевшей в атмосфере аргона при давлении 0,5 бар. После возникновения дугового разряда длительностью не более 1 с на поверхности графитовых электродов обнаруживались каплеобразные частицы размером 0,1–0,3 мм, что может свидетельствовать о локальном возникновении жидкой фазы углерода.

Представим свою точку зрения на обсуждаемую тему.

Образование жидкой фазы на поверхности графитовых электродов вполне возможно (в том числе при атмосферном давлении и даже в вакууме) при локальном воздействии дуги или электронного пучка. Но это может быть объяснено тем, что при высокой концентрации энергии в области катодных пятен или области поглощения электронного или ионного пучка давление в тройной точке графита (не менее 100 бар) достигается в поверхностном слое твёрдого графита в результате его локального теплового расширения и возникновения термоупру-

гих напряжений. Жидкая фаза образуется в отдельных точках в приповерхностном слое, выдавливается на поверхность, над которой давление мало, и затвердевает. Обнаружение этих капель после эксперимента иногда считается признаком плавления графитового образца. При этом, как правило, измеряется не температура жидкой капли малого диаметра (доли миллиметра), а низкая температура поверхности твёрдого графита.

Напомним работу [91], в которой графитовый стержень вращали со скоростью $40000 \text{ об мин}^{-1}$ и одновременно нагревали лазерным излучением с боковой стороны. Давление в объёме камеры составляло от 10^{-5} до 11 бар (т.е. явно ниже тройной точки углерода). В результате нагрева из поверхности графита вылетали частицы и, ударяясь о препятствие, создавали картину разрушения капли приполю при падении её на пол. Этот пример подтверждает представленную нами схему рассуждений.

Кроме давления в поверхностном слое графита за счёт его расширения, возможно появление давления отдачи при активной сублимации графита. Это давление невелико, однако при лазерном импульсном нагреве в условиях повышающейся мощности лазерного нагрева за время импульса обнаружено плавление поверхности графита в вакууме [66]. В этом случае, по-видимому, давление отдачи (за счёт возрастающей мощности излучения) составило значительную величину.

10.2. Взрывная электронная эмиссия графитовых катодов

Напомним тот экспериментальный материал, который был получен в основном при микросекундных процессах нагрева металлов [85], понимая, что результаты исследования авторов [85] применимы и к нагреву графита. Согласно [85], а ещё ранее в работах [92, 93] наблюдается следующая картина поведения вещества в катодных пятнах электрического разряда или дуги. В случае электрического разряда между электродами быстрое (наносекунды) возникновение катодных пятен микрометрового и субмикрометрового размера по поверхности катода и их дальнейшее исчезновение, по всей вероятности, связаны с потерей проводимости каждого катодного пятна, аналогично взрыву проволоки [85].

При электрическом взрыве катодных пятен наблюдается незначительная, но неизбежная потеря материала катода, обусловленная в основном взрывным выбросом металла из зоны потери проводимости катодного пятна. Плотность тока в пятне достигает $10^6 - 10^8 \text{ А см}^{-2}$. Плотность тока имеет максимальное значение в токовом пятне и уменьшается для более глубоких слоёв металла [85, 94]. В некоторый момент в пятне исчезает электропроводность. Это приводит к образованию нового пятна на соседнем участке электрода. "Исчезновение проводимости связано с исчезновением сил связи, то есть с превращением металла в мелкодисперсную среду (взрыв). Эта среда расширяется со скоростью $\sim 10^4 - 10^5 \text{ см/с}$ " [92, с. 989].

Мелкодисперсный слой, возникший на месте взорвавшегося токового пятна, при своём расширении образует факел, движущийся с указанной большой скоростью. Те слои металла, которые расплавились за время действия токового пятна, разлетаются в виде капель большего размера с меньшей скоростью. В экспериментах, опубликованных за рубежом ещё в 1956–1959 гг. (ссылки см. в

[92]), наблюдалось смещение токового пятна с интервалами 10^{-7} – 10^{-9} с, что при кратковременном импульсе тока за время 10^{-5} – 10^{-6} с даёт число возникающих за это время токовых пятен от 10 до 10^4 . Приведённая картина является косвенным подтверждением обоснованности представления о природе катодного пятна как электровзрывной потери проводимости при нагреве проводника импульсом тока большой плотности.

Эффект аномально высокой теплоёмкости перед быстрым нагревом металлов был обнаружен ещё в 1954 г., в совместной работе Лебедева и Хайкина [17]. Этот эффект, подтверждённый в последующих работах [18, 95], пока не нашёл объяснения в рамках современной теории твёрдого тела.

При быстром (микросекундном) нагреве всех исследованных нами веществ (металлов, графита, карбидов) плавлению предшествует (за 200–300 К до чёткой фиксации плавления) резкое возрастание теплоёмкости, связанное, вероятно, с появлением неравновесных дефектов (предположительно дефектов Френкеля — междоузельный атом плюс вакансия). Фактически это ответ природы на невозможность (за столь короткое время) обеспечить решётку равновесными точечными дефектами за счёт диффузии, необходимыми для обеспечения потери дальнего порядка (т.е. начала плавления). Нами показано (на примере тантала [22]), что удельная энергия, определяемая этой теплоёмкостью, идёт не на возрастание температуры плавления, а на поглощение решёткой.

Численно эта энергия невелика, и незначительно превышает энтальпию, необходимую для начала плавления (не более ≈ 6 –8 %), что сравнимо с погрешностью измерения введённой к моменту плавления удельной энергии. Поэтому быстрый нагрев не столь заметно сказывается на тепловых свойствах вещества, но эффект для электронной подсистемы значительный: быстро нагреваемый металл показывает в области аномальной теплоёмкости повышенную эмиссию электронов (в десятки раз превышающую нормальную эмиссию при той же температуре [85]).

Предположительно речь может идти о снижении энергии Ферми, что приводит к более высокой электронной эмиссии. Это предположение может стать стимулом для развития теории.

Многим известна взрывная эмиссия электронов (ВЭЭ), зарегистрированная как открытие в 1975 г. (приоритет открытия 1966 г.), одним из авторов которого является Г.А. Месяц (причиной взрывной эмиссии авторами открытия называется плотная плазма над твёрдым телом, описание эффекта дано в книге [23, с. 210–213]).

На базе открытия ВЭЭ создана целая отрасль по разработке электронных ускорителей различного типа — более чем успешная реализация фундаментальных исследований в промышленности.

Мы хотим показать, что ВЭЭ наносекундного диапазона, наблюдаемая при разрушении катода, — конечный путь той самой аномальной эмиссии перед быстрым плавлением вещества, о которой шла речь выше. То есть причина не в плотной плазме, появляющейся над твёрдым телом, а во взаимодействии самого конденсированного вещества с проходящим током. При наносекундных временах нагрева (когда и регистрируется взрывная электронная эмиссия) плавление металла и его последующее взрывное разрушение из жидкой фазы оказываются близкими (во временном ряду), и свойства вещества,

приобретённые в области плавления, целиком переносятся в область разрушения жидкой фазы. Аномальная эмиссия Лебедева [93, 95] (напомним, время жизни которой в жидкой фазе составляет несколько микросекунд) своим временным отрезком перекрывает все наносекундные процессы, поэтому при разрушении жидкого металла в токовом пятне при взрыве микроострия на миллионы мелких частиц (размером порядка $100 \text{ \AA}$ [85]) все они обладают аномально высокой эмиссией, и это происходит в наносекундном диапазоне. Каждая из этих малых частиц, застывающих при разлёте, является источником повышенной эмиссии в течение, по крайней мере, 1000 нс и более. Такова предполагаемая картина согласования аномальных свойств быстро нагреваемого твёрдого тела и взрывной электронной эмиссии Г.А. Месяца [97–99].

Основы ВЭЭ были ранее сформулированы для металлов. Графит также успешно используется в условиях ВЭЭ. В работе 1980 г. [99] дано определение ВЭЭ: "Явление взрывной электронной эмиссии заключается в интенсивном испускании электронного тока вследствие перехода материала катода из конденсированной фазы в плотную плазму в результате разогрева локальных областей собственным эмиссионным током... После взрыва микроучастка катода образуется так называемый катодный факел, состоящий в основном из плазмы и паров материала катода... прямыми экспериментами было показано, что при расширении плазмы по поверхности катода в присутствии внешнего электрического поля новые эмиссионные центры возникают при взаимодействии плазмы с катодом".

Таким образом, согласно [99], в качестве источника электронов рассматривается плазма и пары металла. В то время как по концепции, изложенной в [85], прежде всего следует рассматривать мелкие частицы конденсированной фазы, обладающие повышенной эмиссией. Причина их повышенной эмиссии заключается в цепочке последовательных событий:

1. Поглощение решёткой твёрдого тела избыточной энергии перед плавлением быстро нагреваемого вещества, приводящее к образованию неравновесных дефектов при быстром нагреве, чтобы обеспечить плавление.

2. Нарушение зонной структуры твёрдого тела и (предположительно) снижение энергии Ферми, приводящее к увеличению электронной эмиссии.

3. Взрывное разрушение катодного пятна эмиттера из-за прекращения проводимости в пятне (при достижении равенства длины свободного пробега электрона в металле и размера микрообластей, на которые разбивается жидкость в результате флуктуирующих микровзрывов в ней [19]).

В дальнейшем подход авторов концепции ВЭЭ к интерпретации явления несколько изменился, что естественно для аргументированного развития трактовки сложного явления. В 2011 г. при поддержке РФФИ была опубликована книга [100]: В предисловии к этой книге также даётся определение взрывной электронной эмиссии: "Взрывной электронной эмиссией (ВЭЭ) называют испускание электронного тока из поверхности проводника, являющегося катодом, вследствие взрыва микроскопического объёма на его поверхности... Однако наиболее распространённый способ возбуждения ВЭЭ — *быстрый нагрев микроучастков катода электрическим током большой плотности* (выделено авторами)".

При импульсном нагреве высокая теплоёмкость твёрдых тел перед плавлением наблюдается одновременно с аномально высокой электронной эмиссией [85]. Эта эмиссия сохраняется при фазовом переходе твёрдое тело – жидкость при коротком времени нагрева (от наносекунд до микросекунд). Если удастся доказать, что аномальная эмиссия Лебедева [17, 18] быстро нагреваемого тела имеет непосредственное отношение к взрывной электронной эмиссии, то тогда все явления приобретают ясную физическую трактовку.

В литературе существуют попытки разобраться в причинах ВЭЭ графитовых катодов. В статье [95], озаглавленной "О величине давления на катод при взрывной электронной эмиссии", была рассчитана температура графитового катода (5500 К). Авторы приняли производную $dP/dT = 27 \text{ бар } K^{-1}$ (согласно эксперименту [6]) и получили давление 10 кбар. Авторы [95] отмечают: "Такое давление может создаваться плазмой катодного факела, образующейся за счёт взрывообразного испарения материала катода и последующей его ионизации". Вывод статьи [95]: плавление графита на катоде при таких давлениях (10 кбар) вполне вероятно.

По нашему мнению, давление создаётся не "плазмой катодного факела", а значительным расширением нагретого участка в твёрдом графитовом катоде. О значительном увеличении объёма углерода при низком давлении (на $\approx 70\%$ во время плавления) сообщалось ещё в 1986 г. в [26], а затем в 2019 г. [65]. При коротких временах катодных процессов (наносекунды) тепловое расширение нагретых участков графита ограничено инерцией окружающего материала — возникает значительное давление. В какой-то момент это давление превышает давление в тройной точке углерода (120 бар [6]), и графит плавится в той области графитовой матрицы, где достигается температура порядка 5000 К.

11. Заключение

Объёмный нагрев импульсом электрического тока и поверхностный лазерный нагрев успешно используются в экспериментальной практике. В последние годы объёмный нагрев током продемонстрировал явное преимущество перед лазерным нагревом поверхности (в плане исследования теплофизических свойств веществ при высоких температурах, например, углерода и карбидов). Однако лазерный нагрев представил новые данные о сверхтугоплавких материалах, например, в исследовании состава пара над пиролитическим графитом при температурах до 4500 К [101].

Развитие авиации и космонавтики привело к практическому применению летательных аппаратов с гиперзвуковой скоростью. При создании таких аппаратов используются как защитные термостойкие покрытия, так и абляционные защитные слои с углеродом в качестве основного компонента. Развитие техники настоятельно требует развития импульсных методов исследования тугоплавких веществ и покрытий при высоких температурах. В частности, в работе [7] впервые получены данные по теплофизическим свойствам самого тугоплавкого ($T_m = 4300 \text{ К}$) смешанного карбида $Ta_{0,8}Hf_{0,2}C$ вплоть до 5000 К. Причём успешно исследовалась напылённая плёнка карбида толщиной 1 мкм.

Очевидно, что исследование жидкого состояния после плавления проводника (до наступления фазы потери

проводимости) возможно в широком диапазоне введённых энергий, т.е. в широком диапазоне температур (до $\sim 8000\text{--}10000 \text{ К}$ для тугоплавких металлов, графита и карбидов). Это открывает широкие возможности для продвижения теплофизических исследований в область высоких температур, недоступную для стационарных экспериментов.

В заключение перечислим основные экспериментальные факты о свойствах углерода, которые обсуждались в настоящем обзоре.

1. При нагреве графитов малой исходной плотности ($1,6\text{--}1,9 \text{ г см}^{-3}$) при высоких температурах сублимация графита происходит не только с поверхности, но и во внутренние поры. Это может приводить к нарушению сплошности материала и, как следствие, к неоднородному нагреву ещё твёрдого графита [1–3, 25]. Для расплавления графита требуется давление не менее 107–120 бар. Если нагревать графит малой плотности при меньшем давлении, то при введённой энергии около 10 кДж г^{-1} происходит "объёмная сублимация" — графит расширяется и его электросопротивление резко возрастает [14, 102].

2. Если нагревать импульсом тока рыхлый графит малой исходной плотности, $\approx 1,8 \text{ г см}^{-3}$ (даже при давлении выше 120 бар), то при высокой температуре $\sim 3400 \text{ К}$ (ещё в твёрдой фазе!) графит сжимается до высокой плотности [25, 26]. Эффект наблюдается либо при незначительном внешнем давлении, либо при давлении, вызванном собственным током (пинч-эффект) [25, 26].

3. Многочисленными исследованиями установлена тройная точка углерода (твёрдое тело – жидкость – пар): давление не менее 107–120 бар, температура плавления T_m около 4800 К для давлений до 1 кбар (T_m может быть и несколько ниже при снижении к давлению в тройной точке, но не менее $\approx 4700 \text{ К}$ [30, 32, 56, 103]).

4. Графит начинает активно сублимировать с поверхности уже при температуре 3000 К, что приводит к появлению сажи. При медленных процессах нагрева измерения температуры пирометром без учёта сублимации графита дадут заниженную температуру. Использование световодов позволяет избежать ошибок измерения температуры [1–4, 57, 104]. При быстром (микросекундном) нагреве ограничение сублимации путём размещения образца графита в ячейках из кварцевого стекла позволяет измерить истинную температуру графита как в твёрдом, так и в жидком состоянии вплоть до температур порядка 8000 К [86].

5. При низких давлениях (но выше давления в тройной точке) графит при плавлении увеличивает свой начальный объём в ≈ 2 раза (на 70 % только при плавлении [26]).

6. Для невысоких давлений (порядка 1 кбар) энтальпия графита в начале плавления $H \sim 10,5 \text{ кДж г}^{-1}$. Теплота плавления составляет $\sim 10 \text{ кДж г}^{-1}$. Энтальпия жидкой фазы (при плавлении) $\sim 20,5 \text{ кДж г}^{-1}$. При этом удельная теплоёмкость жидкого углерода $C_p = 4,12 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ (измерено от 4800 до 10000 К [67]).

Отметим новые факты, рассмотренные в данном обзоре и имеющие существенное значение при дальнейшем исследовании жидкого углерода при быстром нагреве.

1. Возникновение жидкой фазы углерода не приводит к потере проводимости. Жидкий углерод (после плавления) остаётся хорошим проводником с удельным электрическим сопротивлением около 500–700 мкОм см

(меньшее значение — для более высоких давлений [54]). Для малых давлений (порядка нескольких килобар) сопротивление жидкого углерода достигает 900 мкОм см при температуре 8000 К (см. рис. 10). (Для приведённых величин сопротивления не учитывалось тепловое расширение образцов.)

2. Эксперимент показывает, что при невысоких давлениях (около 150–200 бар) расширение графита при плавлении достигает двукратного объёма [26], а температура плавления — минимальных величин 4765–4800 К (см. рис. 7). С ростом давления расширение при плавлении может значительно снижаться, а температура возрастать (6200–6400 К при 35–50 кбар) [4, 11, 67].

3. При высоких давлениях (порядка десятков килобар) удельная теплоёмкость жидкого углерода $C_V = 2,0 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ (измерено от 4800 до 7000 К), кривая 3 на рис. 17а [71].

4. После расплавления жидкий углерод может содержать следы исходной структуры твёрдой фазы. Разность удельных сопротивлений (с учётом расширения) изотропного графита с начальной плотностью $2,0 \text{ г см}^{-3}$ [102] и анизотропного плотного графита ($2,25 \text{ г см}^{-3}$) [45] в точке плавления в жидкой фазе при быстром (микросекундном) нагреве составляет $900 - 730 = 170 \text{ мкОм см}$, что больше погрешности измерения электросопротивления ($\approx 4\%$).

5. Быстрый (микросекундный) нагрев графита (как и металлов, карбидов) приводит к неравновесному состоянию решётки. При подходе к точке плавления теплоёмкость графита C_p (за $\approx 300 \text{ К}$ до начала плавления) начинает резко возрастать [86]. Предполагаемая причина — возникновение неравновесных дефектов (предположительно дефектов Френкеля) для обеспечения плавления в условиях невозможности насыщения объёма равновесными вакансиями.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке РНФ (грант № 19-79-30086).

Список литературы

- Савватимский А И *УФН* **173** 1371 (2003); Savvatimskii A I *Phys. Usp.* **46** 1295 (2003)
- Savvatimskiy A I *Carbon* **43** 1115 (2005)
- Савватимский А И *Плавление графита и свойства жидкого углерода* (М.: Физматкнига, 2014)
- Savvatimskiy A *Carbon at High Temperatures* (Springer Ser. in Materials Science, Vol. 134) (Berlin: Springer, 2015)
- Haaland D M *Carbon* **14** 357 (1976)
- Gokcen N A et al. *High Temp. Sci.* **8** 81 (1976)
- Savvatimskiy A I, Onufriev S V, Muboyadzhyan S A *J. Eur. Ceramic Soc.* **39** 907 (2019)
- Григорьев И С, Мейлихов Е З (Ред.) *Физические величины* Справочник (М.: Энергоатомиздат, 1991); Пер. на англ. яз.: Grigoriev I S, Meilikhov E Z (Eds) *Handbook of Physical Quantities* (Boca Raton, FL: CRC Press, 1997)
- Савватимский А И, Онуфриев С В *Ядерная физика и инжиниринг* **6** 622 (2015); Пер. на англ. яз.: Savvatimskiy A I, Onufriev S V *Phys. Atom. Nucl.* **79** 1637 (2016)
- Baitin A V et al. *High Temp.-High Press.* **21** 157 (1990)
- Korobenko V N, Savvatimski A I, Cheret R *Int. J. Thermophys.* **20** 1247 (1999)
- Онуфриев С В *Изв. РАН Сер. физ.* **82** 430 (2018); Onufriev S V *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **82** 372 (2018)
- Savvatimskiy A I *Carbon* **43** 1115 (2005)
- Савватимский А И, Кондратьев А М, Онуфриев С В *Изв. вузов. Химия и химическая технология* **56** (7) 53 (2013)
- Кириллин А В и др. *TBT* **24** 364 (1986); Kirillin A V et al. *High Temp.* **24** 286 (1986)
- Башарин А Ю и др. *TBT* **42** 64 (2004); Basharin A Yu et al. *High Temp.* **42** 60 (2004)
- Лебедев С В, Хайкин С Э *ЖЭТФ* **26** 723 (1954)
- Лебедев С В *TBT* **8** 252 (1970); Lebedev S V *High Temp.* **8** 240 (1970)
- Френкель Я И *Введение в теорию металлов* (М.–Л.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит., 1950)
- Дикхтер И Я, Лебедев С В *TBT* **8** 55 (1970); Dikhter I Ya, Lebedev S V *High Temp.* **8** 51 (1970)
- Дикхтер И Я, Лебедев С В *TBT* **9** 929 (1971)
- Onufriev S V, Savvatimskiy A I, Kondratyev A M *High Temp. High Press.* **43** 217 (2014)
- Савватимский А И, Коробенко В Н *Высокотемпературные свойства металлов атомной энергетики (цирконий, гафний и железо при плавлении и в жидком состоянии)* (М.: Изд. дом МЭИ, 2012)
- Kondratyev A M et al. *J. Alloys Comp.* **631** 52 (2015)
- Gathers G R, Shaner J W, Young D A "High temperature carbon equation of state", UCRL-51644 (Livermore, CA: Livermore Branch of the Univ. of California Radiation Laboratory, 1974)
- Лебедев С В, Савватимский А И *TBT* **24** 892 (1986); Lebedev S V, Savvatimskii A I *High Temp.* **24** 671 (1986)
- Savvatimskii A I, Fortov V E, Cheret R *High Temp. High Press.* **30** 1 (1998)
- Korobenko V N, Savvatimskiy A I *AIP Conf. Proc.* **684** 783 (2003)
- Musella M et al. *J. Appl. Phys.* **84** 2530 (1998)
- Kerley G I, Chhabildas L, Sandia Report: SAND2001-2619 (Livermore, CA: Sandia National Laboratories, 2001)
- Pottlacher G et al. *Thermochim. Acta* **218** 183 (1993)
- Шейндлин М А, Сенченко В Н *ДАН СССР* **298** 1383 (1988); Sheindlin M A, Senchenko V N *Sov. Phys. Dokl.* **33** 142 (1988)
- Бучнев Л М и др. *ДАН СССР* **278** 1109 (1984); Buchnev L M et al. *Sov. Phys. Dokl.* **29** 837 (1984)
- Шейндлин А Е, Белевич И С, Кожевников И Г *TBT* **10** 997 (1972)
- Бучнев Л М и др. *TBT* **25** 1120 (1987); Buchnev L M et al. *High Temp.* **25** 816 (1987)
- Бергман Г А и др. "Графит квазиоднокристаллический УПВ-1Т. Изобарная теплоемкость, энтальпия и энтропия в диапазоне температур 298, 15 ... 4000 К", Стандартные справочные данные о физических константах и свойствах веществ и материалов ГСССД 25-90 (М.: Изд-во стандартов, 1991)
- Беликов Р С "Экспериментальное исследование теплофизических свойств системы Мо-С эвтектического состава и графита при высоких температурах", Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук (М.: ОИВТ РАН, 2017)
- Touloukian Y S *Thermal Expansion: Nonmetallic Solids* (Thermophysical Properties of Matter, Vol. 13, Eds Y S Touloukian et al.) (New York: IFI. Plenum, 1977)
- Haaland D M, Report SAND76-0074 (Livermore, CA: Sandia Laboratories, 1976)
- Bundy F P *J. Chem. Phys.* **38** 631 (1963)
- Bundy F P *J. Chem. Phys.* **38** 618 (1963)
- Bundy F P *J. Geophys. Res.* **85** (B12) 6930 (1980)
- Bundy F P et al. *Carbon* **34** 141 (1996)
- Shaner J W *Bull. Am. Phys. Soc.* **32** 608 (1987)
- Коробенко В Н, Савватимский А И *TBT* **36** 725 (1998); Korobenko V N, Savvatimskii A I *High Temp.* **36** 701 (1998)
- Togaya M *J. Phys. Conf. Ser.* **215** 012081 (2010)
- Bundy F P *Physica A* **156** 169 (1989)
- Shaner J W *Bull. Am. Phys. Soc.* **32** 607 (1987)
- Gustafson P *Carbon* **24** 169 (1986)
- Коробенко В Н "Экспериментальное исследование свойств жидких металлов и углерода при высоких температурах", Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук (М.: ОИВТ РАН, 2001)
- Togaya M, Sugiyama S, Mizuhara E *AIP Conf. Proc.* **309** 255 (1994)
- Togaya M *Phys. Rev. Lett.* **79** 2474 (1997)
- Togaya M, in *Science and Technology of High Pressure. Proc. of the Intern. Conf. on High Pressure Science and Technology, AIRAPT-17, Honolulu, Hawaii, 25–30 July, 1999* (Eds M H Manghnani, W J Nellis, M F Nicol) (Hyderabad: Univ. Press India, 2000) p. 871
- Togaya M, in *New Kinds of Phase Transitions: Transformations in Disordered Substances* (Eds V V Brazhkin et al.) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2002) p. 255
- Гантмахер В Ф *Электроны в неупорядоченных средах* (М.: Физматлит, 2003); Пер. на англ. яз.: Gantmakher V F *Electrons and Disorder in Solids* (Oxford: Clarendon Press, 2005)
- Башарин А Ю и др. *TBT* **42** 64 (2004); Basharin A Yu et al. *High Temp.* **42** 60 (2004)

57. Фатеева Н С, Верещагин Л Ф, Колотыгин В С *ДАН СССР* **152** 317 (1963); Fateeva N S, Vereshchagin L F, Kolotygin V S *Sov. Phys. Dokl.* **8** 904 (1964)
58. Korobenko V N, Rakhel A D *Phys. Rev. B* **88** 134203 (2013)
59. Рахель А Д *Энергия: экономика, техника, экология* (1) 26 (2017)
60. Kondratyev A M, Korobenko V N, Rakhel A D *Carbon* **100** 537 (2016)
61. Kondratyev A M, Rakhel A D *Phys. Rev. Lett.* **122** 175702 (2019)
62. Korobenko V N, Rakhel A D *J. Phys. Condens. Matter* **26** 045701 (2014)
63. Коробенко В Н, Рахель А Д *ЖЭТФ* **139** 746 (2011); Korobenko V N, Rakhel A D *JETP* **112** 649 (2011)
64. Kondratyev A M, Korobenko V N, Rakhel A D *J. Phys. Condens. Matter* **28** 265501 (2016)
65. Вервикишко П С, Шейндлин М А, в сб. 5-я *Международ. конф. Лазерные, плазменные исследования и технологии, ЛАПЛАЗ-2019, Сб. научных трудов* Ч. 1 (М.: НИЯУ МИФИ, 2019)
66. Васин А А, Фролов А М, Шейндлин М А, в сб. 15-я *Российская конф. с международным участием по теплофизическим свойствам веществ, РКТС-15, 15–17 октября 2018 г., Москва. Сборник тезисов* (М.: Янус-К, 2018) с. 95
67. Korobenko V N, Savvatimskiy A, in *Thermal Conductivity 30 and Thermal Expansion 18. Proc. of the 30th Intern. Thermal Conductivity Conf., Proc. of the 18th Intern. Thermal Expansion Symp.* (Eds D S Gaal, P S Gaal) (Lancaster, PA: DEStech Publ., 2010) p. 787
68. Сенченков А П "Исследование свойств металлического пара и плотной плазмы при высоких температурах и давлениях", Дисс. докт. физ.-мат. наук (М.: Институт атомной энергии им. И.В. Курчатова, 1967)
69. Вукалович М П и др. *Теплофизические свойства ртути* (М.: Изд-во стандартов, 1971)
70. Регель А Р, Глазов В М *Физические свойства электронных расплавов* (М.: Наука, 1980)
71. Savvatimskiy A I, Onufriev S V *Carbon* **135** 260 (2018)
72. Мартынюк М М и др. *Исследование физических свойств металлов методом импульсного нагрева* (М.: Ун-т дружбы народов им. Патриса Лумумбы, Кафедра физики, 1972)
73. Чеховской В Я, Пелецкий В Э *TBT* **47** 371 (2009); Chekhovskoi V Ya, Peletskii V E *High Temp.* **47** 352 (2009)
74. Онуфриев С В *Изв. РАН Сер. физ.* **82** 430 (2018); Onufriev S V *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **82** 372 (2018)
75. DeWitt D P, Nutter G D (Eds) *Theory and Practice of Radiation Thermometry* (New York: Wiley, 1988)
76. Латыев Л Н и др. *Излучательные свойства твердых материалов* (Под ред. А Е Шейндлина) (М.: Энергия, 1974)
77. Онуфриев С В и др. *TBT* **53** 478 (2015); Onufriev S V et al. *High Temp.* **53** 455 (2015)
78. Онуфриев С В, Савватимский А И *TBT* **54** 536 (2016); Onufriev S V, Savvatimskiy A I *High Temp.* **54** 510 (2016)
79. Онуфриев С В, Савватимский А И *TBT* **56** 704 (2018); Onufriev S V, Savvatimskiy A I *High Temp.* **56** 678 (2018)
80. Savvatimskiy A I, Onufriev S V, Muboyadzhyan S A *J. Mater. Res.* **32** 1287 (2017)
81. Autio G W, Scala E *Carbon* **6** 41 (1968)
82. Куликов И С *Термодинамика оксидов* (М.: Металлургия, 1986)
83. Petrov V A *Int. J. Thermophys.* **30** 1938 (2009)
84. Bitukov V K, Petrov V A *Appl. Phys. Res.* **5** 51 (2013)
85. Лебедев С В, Савватимский А И *УФН* **144** 215 (1984); Lebedev S V, Savvatimskii A I *Sov. Phys. Usp.* **27** 749 (1984)
86. Savvatimskiy A, Onufriev S, Kondratyev A *Carbon* **98** 534 (2016)
87. Пахомов Е П *TBT* **52** 637 (2014); Pakhomov E P *High Temp.* **52** 606 (2014)
88. Senchenko V N, Belikov R S, Popov V S *J. Phys. Conf. Ser.* **653** 012100 (2015)
89. Полищук В П и др. *TBT* **56** 338 (2018); Polishchuk V P et al. *High Temp.* **56** 327 (2018)
90. Амиров Р Х и др. *TBT* **54** 681 (2016); Amirov R Kh et al. *High Temp.* **54** 644 (2016)
91. Whittaker A G et al. *Rev. Sci. Instrum.* **48** 632 (1977); Уиттекер А и др. *Приборы для научных исследований* (6) 52 (1977)
92. Ильин В Е, Лебедев С В *ЖТФ* **32** 986 (1962); Il'in V E, Lebedev S V *Sov. Phys. Tech. Phys.* **7** 717 (1963)
93. Лебедев С В *TBT* **18** 273 (1980)
94. Лебедев С В, Савватимский А И *TBT* **8** 524 (1970); Lebedev S V, Savvatimskii A I *High Temp.* **8** 494 (1970)
95. Коваль Б А и др. *Письма в ЖТФ* **5** 603 (1979); Koval' B A et al. *Sov. Tech. Phys. Lett.* **5** 246 (1979)
96. Лебедев С В *ЖЭТФ* **32** 199 (1957); Lebedev S V *Sov. Phys. JETP* **5** 243 (1957)
97. Месяц Г А, Фурсей Г Н, в кн. *Ненакаливаемые катоды* (Под ред. М И Елинсона) (М.: Сов. радио, 1974)
98. Бугаев С П и др. *УФН* **115** 101 (1975); Bugaev S P et al. *Sov. Phys. Usp.* **18** 51 (1975)
99. Месяц Г А *Журн. прикл. мех. и техн. физ.* (5) 138 (1980)
100. Месяц Г А *Взрывная электронная эмиссия* (М.: Физматлит, 2011)
101. Фролов А М, Шейндлин М А, в сб. *Импульсная сильноточная вакуумная и полупроводниковая электроника, ИСВПЭ-2017. Сборник трудов* (М.: ФИАН, 2017) с. 54
102. Князьков А М, Савватимский А И *TBT* **48** 210 (2010); Knyaz'kov A M, Savvatimskiy A I *High Temp.* **48** 192 (2010)
103. Шейндлин М А *TBT* **19** 630 (1981); Sheindlin M A *High Temp.* **19** 467 (1981)
104. Шейндлин М А *TBT* **36** 685 (1998); Sheindlin M A *High Temp.* **36** 663 (1998)

Investigation of the physical properties of carbon under high temperatures (experimental studies)

A.I. Savvatimskii^{(1,2,*), S.V. Onufriev⁽²⁾}

⁽¹⁾ *Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Leninskii prosp. 53, 119991 Moscow, Russian Federation*

⁽²⁾ *Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, ul. Izhorskaya 13, str. 2, 125412 Moscow, Russian Federation*
E-mail: ^(*) savva@iht.mpei.ac.ru, savvatimskiy.alexander@gmail.com

Key experimental studies (mainly pulse heating) aimed at obtaining the physical properties of the most refractory substance—graphite—in the temperature range of 2000–8000 K are discussed. The properties considered are enthalpy, input (Joule) energy, thermal expansion, specific heat, and electrical resistance, as well as their dependence on the level of applied pressure. The results obtained by pulsed current heating and laser pulse heating are compared. An abnormally high specific heat just before the melting point is recorded under fast heating of graphite. These effects are presumably associated with the appearance of nonequilibrium defects. A connection between these anomalies and the explosive electron emission is noted.

Keywords: carbon, triple point, graphite melting, resistivity, thermophysical properties, pulse heating, temperature, specific heat anomalies, thermal expansion, electron properties

PACS numbers: **05.70. –a**, 64.70.D – , 65.40.Ba

Bibliography — 104 references

Received 30 June 2019, revised 25 August 2019

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **190** (10) 1085–1108 (2020)

Physics – Uspekhi **63** (10) (2020)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2019.10.038665>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2019.10.038665>