

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

Плавление графита и жидкий углерод

(О статье Э.И. Асиновского, А.В. Кириллина и А.В. Костановского "Экспериментальное исследование термических свойств углерода при высоких температурах и умеренных давлениях")

А.И. Савватимский

Рассматриваются экспериментальные данные различных авторов о температуре плавления графита. Приводится их сопоставление с результатами, опубликованными в 2002 г. в статье Э.И. Асиновского, А.В. Кириллина и А.В. Костановского "Экспериментальное исследование термических свойств углерода при высоких температурах и умеренных давлениях" (УФН 172 931 (2002)). Показано, что в обсуждаемой статье не учтен существенный объем информации о нагревании графитов импульсом тока или лазера. В результате сравнительного анализа установлено, что наиболее достоверной температурой плавления графита при давлениях 0,1–3 кбар является 4800–4900 К.

PACS numbers: 64.30. + t, 64.70.Dv

Содержание

1. Введение (1371).
 2. О скорости нагревания графитовых образцов (1372).
 3. О роли конденсированного пара графита (1373).
 4. Обнаружение жидкого углерода при давлении 1 бар и в вакууме (1373).
 5. Начало плавления графита, регистрируемое по энтальпии (1373).
 6. Нагрев электрическим током графитов невысокой плотности (1374).
 7. Избирательность авторов [2] в ссылке на работы, имеющие отличающиеся результаты (1376).
 8. Существует ли твердофазный переход графит–карбин? (1378).
 9. Заключение (1378).
- Список литературы (1379).

1. Введение

Данная статья подготовлена в связи с публикацией Э.И. Асиновского, А.В. Кириллина и А.В. Костановского (УФН 172 931 (2002)), в которой, в отсутствие серьезного критического анализа выполненных ранее экспериментальных исследований, был продемонстрирован односторонний подход к оценке свойств графита вблизи точки плавления.

А.И. Савватимский. Институт теплофизики экстремальных состояний Объединенного института высоких температур РАН, 125412 Москва, Ижорская ул. 13/19, Российская Федерация
Тел. (095) 362-57-73
Факс (095) 361-16-82
E-mail: savlab@iht.mpei.ac.ru

Статья поступила 23 июня 2003 г.

Углерод является уникальным элементом периодической системы, на основе углерода формируется огромное количество соединений. Органическая химия как наука возникла благодаря существованию углерода. Не случайно его считают граничным веществом между живой и неживой материей. Одна из разновидностей углерода — графит относится к наиболее тугоплавким веществам, что предопределило его широкое использование в технике. Построение полной фазовой диаграммы углерода при высоких температурах всегда являлось целью ученых и экспериментаторов, поскольку позволяло прогнозировать его свойства, необходимые для практических приложений. Современная энергетика потребовала знания физических свойств углерода при высоких температурах, включая его жидкое состояние. Для решения такой задачи уже было недостаточно стационарных методов исследования, так как для тигля не существует более тугоплавкого материала, чем сам графит. Параллельно в науке в течение нескольких десятков лет интенсивно развивались нестационарные методы исследования (быстрое нагревание лазером или электрическим током) сначала для исследования металлов (см., например, [1]), а затем и графита. Основной проблемой при этом оставалось измерение истинной температуры образца. Можно считать доказанным, что для чистых металлов быстрое нагревание (вплоть до долей микросекунды) позволяет получать равновесные теплофизические свойства, в том числе и температуру. При нагреве графита имеются дополнительные особенности, связанные с его сложной структурой, анизотропией, сублимацией из твердой фазы, зависимостью плотности от способа изготовления и т.д.

В последние годы наметилось значительное расхождение экспериментальных данных, относящихся к температуре плавления графита. В журнале *УФН* в 2002 г.

опубликована статья [2], по содержанию и результатам совпадающая с предыдущими работами авторов, опубликованными в журнале "Теплофизика высоких температур" за 1997 и 1998 гг. [3, 4]. В работе [2] "предсказываются параметры тройной точки, заметно отличные от принятых в настоящее время: давление $P_m \approx 1$ бар, температура $T_m \approx 4000$ К" [2, с. 931]. Однако еще в 1978 г. близкие параметры тройной точки были заявлены в [5] (0,2 бар; 3800 К), хотя температурные измерения в [5] выглядят совершенно неудовлетворительными.

Главное отличие результата, приведенного в [2], от других многочисленных измерений последних лет — низкое значение регистрируемой температуры плавления графита (3700 и 4000 К), фактически совпадающее с данными [5]. В связи с этим хотелось бы отметить те противоречия, которые возникают между позицией авторов [2] (в отношении температуры плавления графита) с большинством других имеющихся экспериментальных данных.

2. О скорости нагревания графитовых образцов

В статье [2] рассматриваются только некоторые из работ по измерению температуры плавления графита (приведено пять ссылок, включая оценки; лишь три ссылки являются прямыми измерениями) и утверждается, что температура плавления графита зависит от времени нагревания: чем короче время нагревания, тем более высокая температура фиксируется. Нельзя признать такой вывод обоснованным, анализируя более широкий спектр экспериментальных данных. Например, ниже в

табл. 1 представлены результаты ряда экспериментальных работ для температуры плавления графита в зависимости от времени нагрева, с указанием метода нагрева (ток, лазер).

Экспериментальные данные Л.Ф. Верещагина [8] (номер 2 в табл. 1) противоречивы, так как фактически одним и тем же методом оптической пирометрии получены различные результаты. Данные номер 1 и номер 10 в табл. 1 получены по изменению наклона зависимости давления насыщения от температуры с использованием одного метода оценки. Результаты почти одинаковы (4765–5000 К), но скорость нагревания отличается в $\sim 10^7$ раз. В работе [18] при нагреве графита частотным лазерным излучением для измерения концентрации молекул от C_1 до C_7 прямо во время эксперимента использовался квадрупольный масс-спектрометр. Это позволило в [18] рассчитать парциальные давления, сумма которых составила ~ 100 бар при температуре 4979 К. Таким образом, в [18] независимыми измерениями получены температура плавления графита и соответствующее ей давление пара графита порядка 100 бар.

Другие, приведенные в табл. 1 данные можно рассматривать как результат прямых температурных измерений. Зависимости температуры плавления от времени нагрева не наблюдается. И.И. Климовский (ИТЭС, Москва) обратил внимание на возможную зависимость температуры плавления графита не от времени, а от скорости нагрева. Такая зависимость может быть построена по данным табл. 1, но она также не показывает зависимости температуры плавления от скорости нагрева (в рассматриваемом диапазоне скоростей нагрева), несмотря на то что последняя меняется, по крайней мере, на четыре порядка.

Таблица 1

№	Время нагрева	Скорость нагрева, $K c^{-1}$	Температура плавления T , К (метод)	Давление P , бар	Литература
1	10 с	5×10^2	5000 ± 200 (лазер)	100	[6, 7]
2	Несколько секунд	1×10^3	4650 (1963 г.) (ток) 4040 (1968 г.) (ток)	100 (в газе, с использованием твердотельного световода); 100 (при запрессовке образца в прозрачную соль NaCl)	[8]
3	20–30 мс	$1,6 \times 10^5$	4800 ± 150 (лазер)	110—2500*	[9]
4	15 мс	3×10^5	4530 ± 150 (ток)	140–200**	[10]
5	2 мс	$2,3 \times 10^6$	> 4700 (ток)	1000	[11]
6	1,7 мс	3×10^6	5080 ± 70 (ток)	1000–2000	[12]
7	0,7 мс	$6,8 \times 10^6$	4750 ± 150 (лазер)	150	[13, 14]
8	~ 20 мкс	$2,4 \times 10^8$	4900 ± 200 (ток)	3000	[15]
9	1 мкс	$4,8 \times 10^9$	4800 ± 200 (ток)	≥ 1000	[16, 17]
10	8 нс \times 1000 (усреднено за 1000 импульсов)	$\geq 4,8 \times 10^9$	$(4765 - 5000) \pm 200$ (лазер)	Сумма измеренных парциальных давлений дает ~ 100 бар при 4979 К	[18]

* По данным [9] изменение давления от 110 до 2500 бар не повлияло на величину измеренной температуры плавления.

** Подача кислорода в камеру высокого давления (для перевода пара графита в прозрачный газ CO или CO₂) приводила к росту измеряемой температуры (парциальное давление кислорода 40 бар дает рост температуры на 80 К).

Таким образом, имеются две группы измерений: с быстрым нагреванием, которые дают температуру плавления графита 4530–5080 К, и с медленным нагреванием (в течение нескольких минут и более), которые дают 3700 или 4000 К. Различие в результатах этих двух групп связано с разными возможностями температурных измерений на образцах графита, которые начинают сублимировать еще в твердой фазе при низком давлении внешней среды.

В случае исследования графита быстрое нагревание предпочтительнее, так как образец находится при высокой температуре только короткий период времени, что минимизирует количество испаренного графита. Можно предположить, что чем медленнее нагревание, тем большее количество углеродного пара (а следовательно, и конденсата) образуется перед оптическими деталями пирометра. Это может занижать измеренную температуру, что, по-видимому, и случилось в [2–4]. Практически измерение температуры плавления графита зависит исключительно от условий эксперимента, в частности от наличия конденсированного пара, который влияет на регистрацию температуры пирометром, не оснащенным твердотельным световодом.

3. О роли конденсированного пара графита

Несмотря на то что Л.Ф. Верещагин [8] получил противоречивый результат (давление около 100 бар) для температуры плавления графита (4650 и 4035 К), он предупреждал о необходимости использования твердотельного световода для пирометрических измерений при высоком давлении и высоких температурах. Это позволяет избежать конвекционных потоков, приводящих к неоднородной плотности пара, что препятствует достоверным температурным измерениям [8].

Температурные измерения в [2] выполнялись не только для давлений менее 100 бар, но и для давлений более 100 бар. В [2] стационарный лазерный нагрев применялся для определения температуры плавления графита МПГ-6 при давлении 223–277 бар. *"Температуру плавления находили по температуре, отвечающей горизонтальному участку в режиме нагрева или охлаждения образца..., горизонтальный участок... можно идентифицировать как уровень кристаллизации жидкой фазы"* [2, с. 933, рис. 2]. Найденную таким образом температуру (4000 ± 100 К) авторы [2] считают температурой плавления. Но есть и другая точка зрения, подкрепленная экспериментальными исследованиями.

При медленном нагревании графита в [2–4] пирометр мог регистрировать свечение конденсированного пара, а не свечение поверхности твердого тела. Именно это наблюдалось в [13, 14] (во временном диапазоне ~ 4 мс), где ось визирования пирометра была направлена вдоль поверхности нагреваемого лазером графита. Температура этого конденсированного пара над поверхностью графита составляла 3400–4200 К, т.е. это приблизительно тот уровень температур, который в работах [2–4] называют температурой плавления графита (3700 и 4000 К).

Данный экспериментальный факт вынудил авторов [13, 14] ограничить свободный объем над поверхностью графита (над поверхностью графита укреплялась кварцевая пластина на расстоянии 20–150 мкм). Это обеспечило прозрачность тонкого слоя пара над поверхно-

стью и отсутствие выделения энергии лазерного излучения в самом конденсирующемся паре над поверхностью. В результате в [13, 14] получена температура плавления графита 4750 ± 150 К при давлении 150 бар.

В 1981 г. был опубликован подробный обзор [19] экспериментальных работ (за 1914–1981 гг.) по нагреву графитовых образцов. В этом обзоре приводятся свидетельства о трудностях различных авторов *"... в измерении температур, близких к плавлению, из-за появления пара углерода, существенно занижавшего температуру"* [19, с. 637]. По-видимому, работа [2] также несет на себе отпечаток прежних подходов к исследованию графита, поскольку вопросы сублимации твердого графита при высоких температурах и влияние парообразования на пирометрию не обсуждаются в [2]. Авторы работы [20] считают, что *"количество пара резко возрастает при приближении к температуре сублимации графита, т.е. при $T \geq 3000$ К. Ослабление в слое конденсированного пара приводит к трудно учитываемому занижению яркостной температуры, которое возрастает с ростом температуры"* [20, с. 496].

4. Обнаружение жидкого углерода при давлении 1 бар и в вакууме

В работе [2] декларируется, что тройная точка графита имеет давление 1–2 бар. В большинстве импульсных измерений (см. табл. 1) температурное плато при плавлении графита регистрировалось только при давлении, равном или большем 100 бар. В [7] указывается, что *"надежно следы расплава удавалось обнаружить при давлениях выше 150 бар"* [7, с. 704]. В работах [13, 14] после опыта наблюдались затвердевшие кристаллы размером до 200 мкм и только для давлений, больших 100 бар. Для меньших давлений такие кристаллы переплавленного графита не наблюдались.

В [2] приводятся аргументы в пользу тройной точки при низком давлении, в частности, обнаружение затвердевших капель переплавленного графита в опытах с электрической дугой при атмосферном давлении. Такие капли наблюдались также при электрических разрядах в вакууме [21]. Исследование отмеченного факта в [21, 22] показало, что высокое давление (вплоть до 400 бар) формируется в прикатодной зоне еще в твердом графите. *"Условия для плавления графита создаются не только в эмиссионной зоне, но и на расстоянии в десятки микрон от этой зоны"* [21, с. 106]. Оценка температуры графитового катода [21, 22] в этой зоне дает 5500 К. Очевидно, что затвердевшие капли графита могут появиться и при низком давлении окружающей среды. Подобные капли были обнаружены при низком давлении также в опытах [5] при нагреве лазерным излучением сбоку вращающегося стержня графита. Термоупругие напряжения в стержне могли создать (по аналогии с [21, 22]) в отдельных точках давление более 100 бар.

5. Начало плавления графита, регистрируемое по энтальпии

При исследовании плавления графита неоднократно регистрировалась удельная введенная энергия, соответствующая началу плавления. В таблице 2 представлены данные об энтальпии и теплоемкости твердой фазы графита перед плавлением, а также в точке плавления,

Таблица 2

№	Автор, год, ссылка. Метод, вид графита, плотность	Энтальпия в начале плавления $H_{тв}$, кДж г ⁻¹	Соответствующее давление, кбар	Температура плавления, К. Теплоемкость
1	Bundy, 1963 [23]. Импульс тока (несколько миллсекунд); спектроскопический; 1,6 г см ⁻³	10,45 12,2 ($H_{тв}$ определено по падению электросопротивления в начале плавления)	9–31 и 67–97 50–60	Не определены
2	Бучнев и др., 1984 [24]. Стационарное исследование графита марки УПВ-1Т и стеклоглерода	7,1 ($T = 3800$ К)	0,1	4890 (оценка) Температура измерялась эталонным оптическим пирометром ЭОП-66 до 3818 К в аргоне при атмосферном давлении. $C_p(3800 \text{ К}) = 2,5 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ (измерение); $C_p(4500 \text{ К}) = 3,3 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ (экстраполяция)
3	Лебедев и др., 1986 [25]. Импульс тока (десять мкс); УПВ-1Т (2,26 г см ⁻³) и пиролитический (~ 2 г см ⁻³)	10 (оценка) Опыты в воде, канифоли и в кварцевых капиллярных трубках. Выполнен анализ однородного нагрева графита различной плотности. Для введенной энергии 18 кДж г ⁻¹ расширение образца составило 68 %	~ 1	
4	Шейндлин и др., 1988 [11]. Импульс тока (1–2 мс); пиролитический, плотность ~ 2 г см ⁻³ [11]; предположительно УПВ-1Т 2,14–2,17 г см ⁻³ [26]	9,1 ($T = 4500$ К). Пирометр фокусировался на плоскость "с" анизотропного образца квадратного сечения.	1	При 4700 К графит еще не плавится (5 опытов). Получена зависимость энтальпии (погрешность 2,5 %) от температуры. $C_p = 3,1 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ (для 4500 К)
5	Vaitin et al., 1990 [12]. Импульс тока (2 мс); графит УПВ-1ТМО, плотность 2,26 г см ⁻³	10,4 Начало температурного плато плавления фиксировалось (на плоскости "а")	1–2	5080 ± 70 К (измерено при излучательной способности жидкого графита 0,6)
6	Коробенко и др., 1998 [27]; Korobenko et al., 1999 [28]. Импульс тока (1,5 мкс); графит УПВ-1Т	а) 12 (неточное значение) Фиксация пирометром на плоскости "а". б) 10,5. Фиксация плато плавления пирометром на плоскости "с"	~ 1 Десятки килобар	5000 ± 500 $C_p(\text{тверд.}) = 3,2 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$; $C_p(\text{жидк.}) = 4 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ (измерено)
7	Kerley et al., 2001 [29]. Создано уравнение состояния графита при температуре от 0 до 10 ⁸ К	9 (Оценка, полученная при моделировании различных экспериментов)	Давление в тройной точке 170 бар (оценка)	Температура в тройной точке 4660 К (оценка)
8	Коробенко, 2001 [16, 17]. Импульс тока (1,5 мкс); графит УПВ-1Т	а) 10,5 Фиксация плато плавления пирометром на плоскости "а" (введена поправка на охлаждение поверхностного слоя при плотном контакте со стеклом) б) Плавящаяся модель графитового черного тела с калибровкой по плавлению модели черного тела вольфрама при 3690 К (запрессовано в смоле)	~ 1 ~ 1	$C_p(\text{жидк.}) = 4,2 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ (измерено) $T_{пл} = 4800 \pm 200 \text{ К}$ (измерено)

полученные различными авторами (в хронологическом порядке.)

Анализируя результаты работ, приведенных в табл. 2, можно заключить, что удельная введенная энергия (10,4–10,5 кДж г⁻¹), соответствующая началу плавления графита, — надежно установленная в экспериментальных исследованиях величина. Принимая среднюю теплоемкость твердого графита при высоких температурах $C_p \sim 3,0–3,2 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ (см. табл. 2) и зная, что энтальпии 6,3 кДж г⁻¹ соответствует температура 3500 К или 7,1 кДж г⁻¹ соответствует 3800 К (стационарные

данные института НИИГрафит) [24], можно рассчитать температуру плавления графита. Получим $T_{пл} = 4900–4600 \text{ К}$, но не 3700–4000 К, как утверждается в работах [2–4], в которых не приведены результаты собственных измерений удельной введенной энергии.

6. Нагрев электрическим током графитов невысокой плотности

В работе [25] показано, что при нагреве недостаточно плотных (менее 2 г см⁻³) графитов электрическим током

(а также отожженных ниже 3000 К) на начальной стадии нагревания электросопротивление образца имеет падающий характер. Это приводит к усилению неоднородности нагрева графита электрическим током, так как в микрообластях с меньшим сопротивлением начинает выделяться большая мощность.

Таким образом, высокая плотность исходных графитовых образцов и их глубокий отжиг — условия однородного нагрева током. Начальное электросопротивление плотных графитов после такой подготовки составляет 50 мкОм см. Для примера приведем рис. 1 из работы [30], который демонстрирует результаты, полученные в 1986 г. в [25]. Измерение электросопротивления графитовых образцов может быть дополнительным контролем однородности их нагревания и достижения области плавления. Как видно из рис. 1, использование ограничения объема графита (аналог высокого давления) приводит к снижению неоднородностей нагревания графитов невысокой плотности.

В статье [2] использовался электрический нагрев цилиндрических графитовых стержней, однако не приведено данных о плотности используемых образцов, об их отжиге и исходном электросопротивлении, а также отсутствуют результаты измерения электросопротивления вблизи предполагаемой области плавления. Тем не менее в [2] полагают, что прерывание тока в электрическом контуре означает, что графитовый образец марки МПГ-7 (исходная плотность которого, по данным института НИИграфит, $1,65–1,85 \text{ г см}^{-3}$) расплавился. Таким образом, возможное разрушение образца было идентифицировано с плавлением.

Напомним, что графит — это сложная структура с различными коэффициентами расширения в плоскостях "а" и "с". Большинство современных экспериментаторов давно уже работают с образцами высокоориентиро-

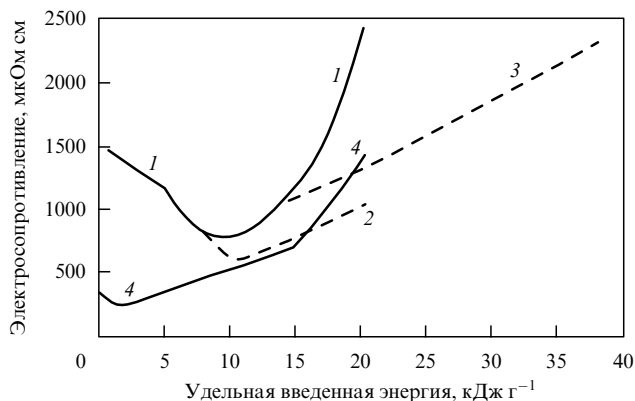


Рис. 1. Электросопротивление пиролитических графитовых образцов разной начальной плотности с вводом удельной энергии (по данным [25], 1986 г. и [30], 1998 г.): 1 — пиролитический неотожженный графит в виде стержня (плотность $1,9 \text{ г см}^{-3}$), импульсный нагрев в воде; 2 — такой же образец в капиллярной стеклянной трубке ($V_T/V_G = 1,19$, где V_T — внутренний объем трубки, V_G — объем образца графита). Начало нагревания сначала идет по кривой 1, а затем, после заполнения графитом трубки, — по штриховой кривой 2; 3 — такой же образец в капиллярной стеклянной трубке ($V_T/V_G = 1,45$). Начало нагревания сначала идет по кривой 1, а затем, после заполнения графитом трубки, — по штриховой кривой 3; 4 — плоский пиролитический графит (объемная плотность $2,15 \text{ г см}^{-3}$); импульсный нагрев в твердой канифоли. Слабое падение электросопротивления в начале нагревания — результат недостаточно глубокого отжига.

ванного графита квадратного сечения (плотность $2,26 \text{ г см}^{-3}$), при нагревании которых электрическим током обеспечивается независимое расширение по двум осям [11, 12, 16, 17, 27, 28]. Поэтому не является справедливым утверждение авторов [2], что "Третий метод определения параметров фазовых переходов углерода [даны различные ссылки] — метод быстрого ($10^{-3}–10^{-6}$ с) нагрева **тонкого проволочного образца импульсом тока высокой плотности (электрический взрыв)**" [2, с. 932].

Еще в 1998 г. [30] после проведения многочисленных опытов с низкоплотными графитами (в том числе и в [25]) указывалось, что нагревание электрическим током образцов графита только высокой исходной плотности УПВ-1Т (пористость которого близка к нулю [26]) может привести к успеху в исследовании жидкого углерода и, в частности, при измерении теплового расширения графита. Такая программа была реализована, и в [16, 17, 27, 28] получен результат по температуре плавления с применением твердотельных светодиодов ($4800 \pm 200 \text{ К}$), энтальпии в начале плавления ($10,5 \text{ кДж г}^{-1}$), теплоте плавления (10 кДж г^{-1}), теплоемкости ($4,2 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$) жидкого углерода. Измерено также удельное электросопротивление жидкого углерода: 730 мкОм см ($\pm 7\%$) для плотности $1,8 \text{ г см}^{-3}$ (давление — десятки килобар). По оценкам разных авторов тепловое расширение графита при плавлении составляет 70% [16] (давление $P \leq 1$ кбар), 45% [9], 50% [29].

Пример неоднородного расширения цилиндрического образца графита исходной плотностью $1,83 \text{ г см}^{-3}$ при импульсном нагреве электрическим током дан в работе [15]. Для удельной введенной энергии $8,5 \text{ кДж г}^{-1}$, т.е. еще до плавления (!), получено $V/V_0 = 1,69$ (в одном опыте) и $2,47$ (в другом). То есть объем графита еще в твердой фазе как бы значительно увеличивается (получено импульсной подсветкой диаметра цилиндрического образца в некотором сечении). Таким образом, графит малой исходной плотности может разрушиться, не достигнув плавления. Если это так, то в твердом графите невысокой исходной плотности еще до плавления возможно появление микротрещин, в которых может выделяться дополнительная энергия за счет горения электрических дуг. Это приведет к усилению неоднородного нагрева, а также к высокому давлению (более 100 бар) в отдельных местах разрушающегося образца [22]. В этом случае образец не будет плавиться как целое, но в отдельных местах плавление может иметь место. Поэтому визуальное наблюдение в [2] "следов оплава" графита не является достаточным для утверждения, что пирометр регистрировал температуру плавящегося образца графита.

В [15] демонстрируется снимок образца цилиндрического графита с отдельными ярко светящимися на поверхности пятнами как свидетельство неоднородного нагрева электрическим током графита малой исходной плотности. Не случайно авторы [15] утверждают: "Данный графит не годится для исследования жидкого состояния". Ссылка на работу [15] в [2] имеется, однако ее результаты, по-видимому, не учитывались.

Обратим внимание на то, что использование в [2] медленного нагрева электрическим током привело к более низким предполагаемым температурам плавления, чем нагрев лазером. Для модели черного тела "температура разрушения и, соответственно, плавления

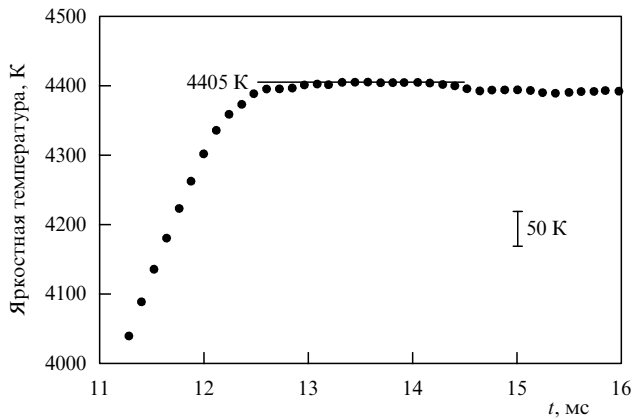


Рис. 2. Начало температурного плато при плавлении поверхности поликристаллического графита марки РОСО ([10], 1990 г.). Яркостная температура определялась на длине волны 655 нм. Давление аргона в камере 140–200 бар. Подача кислорода в камеру высокого давления (для перевода пара графита в прозрачный газ CO_2) приводила к росту измеряемой температуры (парциальное давление кислорода 40 бар дает рост температуры на 80 К). $T_{\text{пл}} = 4530 \pm 150$ К [10] с учетом излучательной способности 0,8.

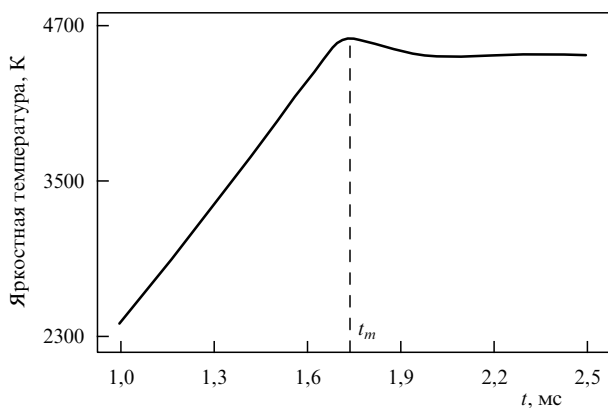


Рис. 3. Начало температурного плато при плавлении поверхности "а" плоского образца высокоориентированного графита марки УПВ1-ТМО ([12], 1990 г.): давление газа 1–2 кбар. $T_{\text{пл}} = 5080 \pm 70$ К [12]. Излучательная способность ε измерена при температуре 4000 К ($\varepsilon = 0,71$); в точке плавления ε принималась равной 0,6.

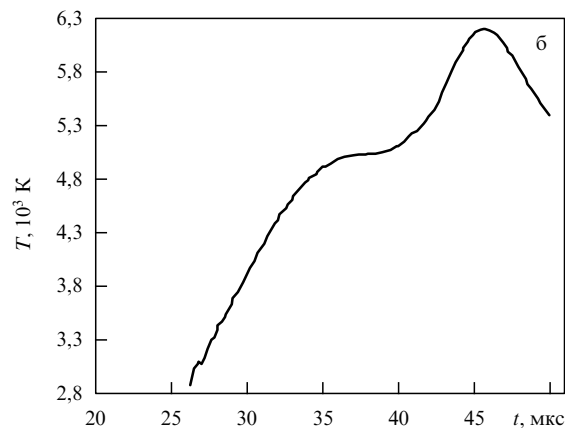
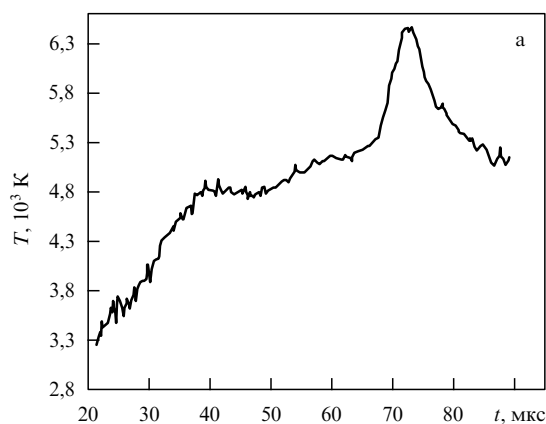


Рис. 4. Температурное плато при плавлении графита РОСО невысокой плотности ($1,83 \text{ г см}^{-3}$) ([15], 1993 г.): (а) эксперименты в городе Грац (Австрия), (б) эксперименты в Лос-Аламосе (США) с теми же образцами графита. Давление 3 кбар. $T_{\text{пл}} = 4900 \pm 200$ К [15]. Излучательная способность ε принималась равной 0,8 согласно [10].

оказалась равной 3630–3740 К" (погрешность ± 150 К) [2, с. 937]. Авторам не удалось зафиксировать температурное плато при медленном нагреве электрическим током образцов графита марки МПГ (с плотностью $1,65\text{--}1,85 \text{ г см}^{-3}$ и "доступной пористостью" 20 % [26]). Сигнал пирометра показывал только непрерывный рост до указанных выше температур [2, рис. 10], тогда как ранее плато плавления при более быстром нагреве током неоднократно фиксировалось [10, 12, 15–17, 27, 28] при высоких температурах (4530–5080 К), в том числе и для графита малой исходной плотности (4900 К) [15] (правда, с худшим качеством). Приведем в качестве примера в хронологическом порядке несколько рисунков (рис. 2–7) из работ, в которых при нагреве электрическим током фиксировалось температурное плато для определения температуры плавления графита и начала фазового перехода твердое тело – жидкость.

7. Избирательность авторов [2] в ссылке на работы, имеющие отличающиеся результаты

Нужно отметить, что авторы [2–4] считают достоверными результаты работ, выполненных в 1925–1939 гг., например М. Пирани [31], хотя в те годы не было совершенной аппаратуры для экспериментальных исследований графита на высоком техническом уровне и вопросы сублимации твердого графита вообще не рассматривались. Пирометрия графита в [31] никак не комментируется самим автором. Результат по температуре плавления графита (3500 К) приведен в надежде на то, что методика, ранее примененная в [31] к металлам при низком давлении окружающей среды, даст справедливый результат и для углерода при низком давлении (800 мм рт.ст.). Фактически автор [31] наблюдал выпучивание графита из бокового сверления (диаметром 3 мм) в стержне графита диаметром 37 мм, медленно нагреваемого переменным током. Пирометр регистрировал температуру этого выпучившегося участка, весь стержень диаметром 37 мм, конечно, не плавился. Называть такой эксперимент "успешным" [2, с. 935] в отношении плавления графита в [31] нет оснований.

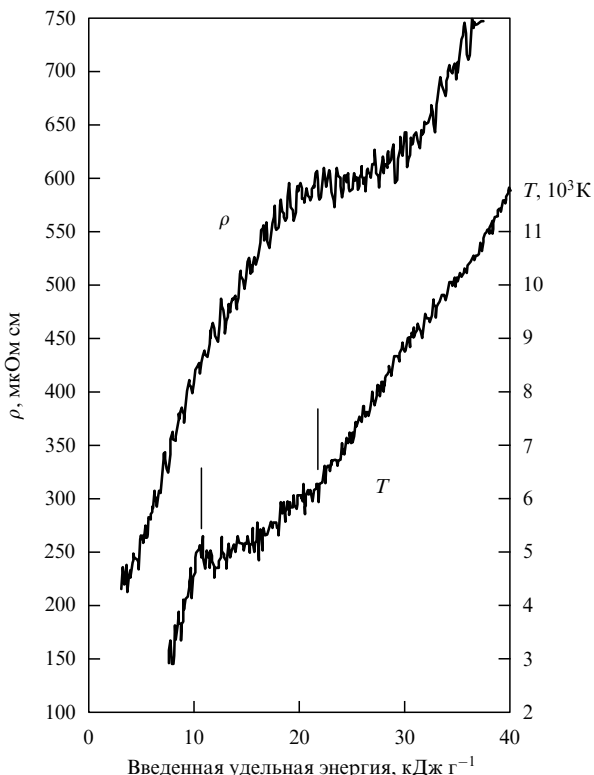


Рис. 5. Наклонное плато (отмечено вертикальными черточками) при плавлении графита УПВ1-Т при высоком (десятки килобар) импульсном давлении в сапфировом толстостенном капилляре ([28], 1999 г.). Начало плавления $H_{\text{тв}} = 10,5 \text{ кДж г}^{-1}$. Температура фиксировалась на плоскости "с" через стенку сапфировой трубки и пластинку стекла, приклеенную сверху трубки оптическим клеем. Калибровка температуры ($E = 9,14 \text{ кДж г}^{-1}$ соответствует 4500 К) по [11]. Температура начала плавления должна быть несколько ниже 5000 К (по оценке — на 200 К), так как давление в точке плавления велико. Контактующий (с сапфиром) слой графита существенно не охлаждается, так как между слоями высокая теплопроводность (вдоль плоскости "а").

В статье [2] не упоминаются многие работы, выполненные в последнее время, в которых измеренная температура плавления графита составляет 4800–5000 К. Приведем только один пример: работа группы С. Ronchi 1992 года [32] упоминаются ($T_{\text{пл}} = 4100 \text{ К}$), и ее данные включены в рисунки в [2], однако последующие работы группы С. Ronchi 1998 года [9] с улучшенными методиками температурных измерений ($T_{\text{пл}} = 4800 \pm 200 \text{ К}$) даже не упоминается в [2]. Весьма квалифицированно выполненная работа [9] по импульсному лазерному нагреву графитов показала отсутствие плато плавления в стадии нагрева образца графита низкой плотности $1,55 \text{ г см}^{-3}$ (имеется только точка перегиба на растущем сигнале пирометра). Чтобы получить температурное плато при нагреве, необходимо использовать лазер с очень равномерным тепловыделением по пятну нагрева. В [9] эта равномерность выдерживалась в пределах 5%, а в [13, 14] она еще выше. В работах [13, 14] температурное плато было получено при нагреве высокоориентированного графита (плотность $2,25 \text{ г см}^{-3}$), причем после опыта наблюдался пологий кратер с плоским дном, что свидетельствует об однородном тепловыделении по площади пятна нагрева. Тем не менее в работе [2,

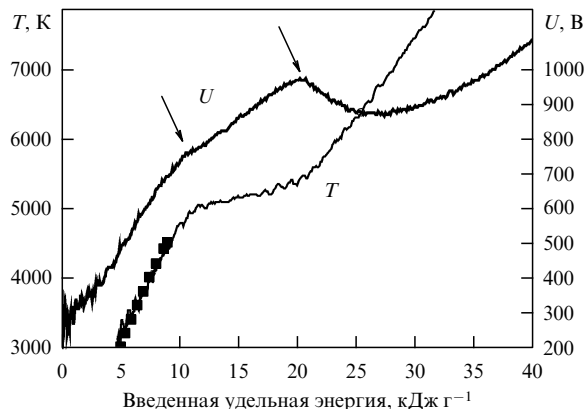


Рис. 6. Плавление высокоориентированного плотного графита УПВ-1Т в стеклянной ячейке за время нагрева 1,5 мкс ([16,17], 2001 г.). Графитовая пластинка ($1 \times 10 \text{ мм}$, толщиной 0,3 мм) между толстостенными плоскими стеклами. Начало и окончание плавления (указано стрелками на кривой напряжения U). Расчетное давление (моделирование А.Д. Рахеля) в области плавления составляет от 5 кбар (поверхностный слой) до 15 кбар (внутренний слой). Введенная энергия в начале плавления $10,5 \text{ кДж г}^{-1}$ при температуре плавления 4900 К (с учетом $dP/dT = 54 \text{ бар К}^{-1}$ [8] для поверхностного слоя). Измерение температуры с поверхности "а". Контактующий (со стеклом) слой графита охлаждается вследствие низкой теплопроводности между слоями (вдоль плоскости "с"). Поверхностный слой графита ($\sim 2 \text{ мкм}$) теряет $\sim 12\%$ энергии за счет контакта со стеклом за время 1 мкс. Учет этой поправки приводит к совпадению точек перегиба на плато T и на кривой U в области плавления графита. Квадратами показаны экспериментальные данные В.Н. Сенченко (кандидатская диссертация, ИВТАН, 1987). Калибровка пирометра по температуре в [16, 17] производилась по данным [11] ($E = 9,14 \text{ кДж г}^{-1}$ соответствует истинной температуре $T = 4500 \text{ К}$). Погрешность измерения температуры T составляла 2%, введенной удельной энергии E — не хуже 5% [11]. Излучательная способность в [16, 17] считалась константой при температурах выше 4500 К.

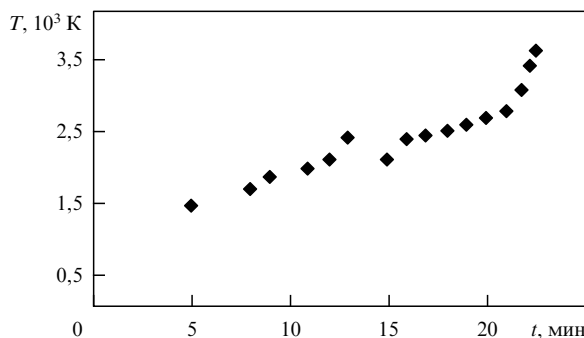


Рис. 7. Термограмма медленного нагрева графитового стержня невысокой плотности ([2], 2002 г.). Цветовая температура фиксировалась "в центральной части плавкого предохранителя на внешней цилиндрической поверхности" [2, с. 937]. Предельная фиксируемая температура отождествлялась с температурой плавления ($\sim 3700 \text{ К}$ [2]). Давление аргона в камере 2,5 бара.

с. 933, рис. 2], в которой тепловыделение по пятну нагрева вообще не комментируется, демонстрируется плато плавления на участке нагревания графита низкой плотности (при температуре $\sim 4000 \text{ К}$), что противоречит результатам и выводам работ [9, 13, 14].

8. Существует ли твердофазный переход графит – карбин ?

В завершение статьи [2] авторы обсуждают возможность перехода графита в карбин при температурах 2800–3500 К (требующего конечного времени), что позволило бы в принципе рассмотреть версию о регистрации в [2] плавления карбина при ~ 3700 –4000 К, а не графита. Для справедливости этого предположения следует доказать наличие фазового перехода твердого графита в карбин, т.е. доказать, что обнаруженные в [2] следы карбина не есть результат конденсации пара. Этот сценарий позволил бы согласовать высокую температуру плавления графита (4800–5000 К), полученную в большинстве экспериментов, и низкую температуру (3700 и 4000 К), регистрируемую в [2], как температуру (предположительно) плавления карбина. К сожалению, задача эта в [2] окончательно не решена. Сама же идея перехода графит – карбин обсуждается в публикациях [5] от 1978 г., так как после опытов в [5] также обнаружены следы карбина. Очень подробным и содержательным обзором является публикация [19], где изложены практически все аспекты исследования графита при высоких температурах начиная с 1914 г., в том числе отмечаются и трудности идентификации карбина при использовании электронной микродифракции для анализа микроколичеств вещества. В 1996 г. Bundy [33] отметил, что вопрос о присутствии карбина на фазовой диаграмме (ниже точки плавления) остается спорным и пока не решен.

Уместно добавить, что в институте НИИГрафит при стационарных исследованиях графитов в аргоне при атмосферном давлении установлено: "Рентгеноструктурный анализ исследованных образцов показал, что нагрев как квазинокристалла графита, так и стеклоуглерода **вплоть до температуры 3818 К** не приводит к изменению основных параметров кристаллической структуры этих материалов" [24, с. 1110]. Таким образом, твердофазный переход графит – карбин, по-видимому, не реализуется (во всяком случае, до 3818 К). Тем не менее авторы [2] заключают, что вблизи температуры 3500 К: "Реализован тепловой взрыв в образце углерода, с большой вероятностью вызванный переходом графит – карбин" [2, с. 943]. Авторы [2] считают, что термограмма на рис. 19 в [2] свидетельствует в пользу версии так называемого "теплового взрыва". Эта термограмма демонстрирует примерно постоянный уровень температуры (вблизи 3500 К), в течение времени нагрева ~ 40 с с температурными выбросами вниз (на 8-й секунде нагрева) и вверх (на 30-й и 40-й секундах нагрева). Такая термограмма только подтверждает предположение о неоднородном тепловыделении по объему графита, исследованного в [2].

"Тепловой взрыв" может быть не чем иным, как результатом тепловыделения при выравнивании температуры от более нагретой сердцевины образца к ее менее нагретой поверхности за счет неоднородности тепловыделения по объему. Отмеченные выше факты (в том числе в разделах 6 и 7) свидетельствуют о неоднородном тепловыделении при медленном нагреве электрическим током графитовых образцов невысокой плотности ($1,65$ – $1,85$ г см⁻³) в [2].

9. Заключение

Импульсный нагрев веществ (лазером или электрическим током) в настоящее время стал основным методом получения достоверной научной информации:

— о стандартных теплофизических свойствах вещества при высоких температурах и давлениях [1, 9, 12, 14, 16, 30];

— о новых физических явлениях, возникающих при очень коротких временах воздействия [34, 35].

Например, пикосекундный лазерный нагрев плоскости "с" анизотропного графита приводит к гомогенному плавлению приповерхностного слоя за время меньше 3 пс (3×10^{-12} с) [35]. Как отмечают авторы [35], характерное время существования жидкой фазы и затвердевания в однородное аморфное состояние составляет $\sim 10^{-10}$ с. При этом на поверхности возникает периодическая структура с периодом порядка длины волны нагревающего лазерного импульса.

На рисунке 8 [34] на равновесной фазовой диаграмме показан путь нагрева высокоориентированного пиролитического графита (НОРГ) при нагреве фемтосекундным лазерным импульсом, при воздействии которого отсутствует расширение, а следовательно, давление растет от момента начала нагревания. Получение равновесных теплофизических свойств углерода при таком быстром лазерном нагреве остается проблематичным с точки зрения не только равновесности процесса нагрева, но и однородности состояния.

Следует напомнить, что при нагреве графита НОРГ импульсом электрического тока [16, 17, 27, 28] реализуется объемное тепловыделение, что выгодно отличает его от лазерного нагрева с поверхности. Известно, что время передачи энергии от электронной подсистемы к решетке металла составляет ~ 1 пс (теоретические оценки [36] совпали с результатами эксперимента [37]). Электросопротивление жидкого углерода при высоком давлении составляет около 600 мОм см [27, 34], что близко к электросопротивлению расширенных жидких металлов при высоком давлении [30]. Поэтому импульсный нагрев графита электрическим током (при времени

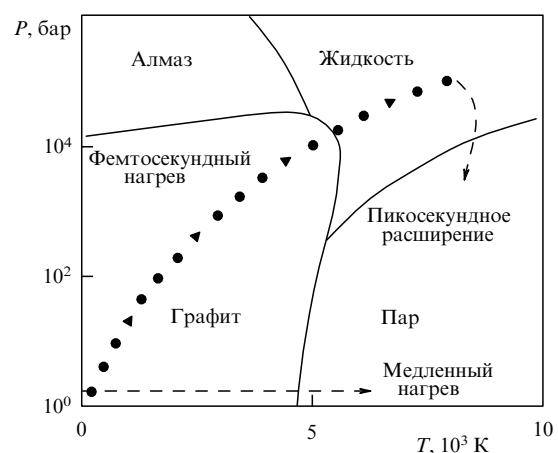


Рис. 8. Равновесная фазовая P – T -диаграмма углерода и путь фемтосекундного лазерного нагрева высокоориентированного графита НОРГ ([34], 1993 г.).

воздействия значительно больше 1 пс) может соответствовать равновесной фазовой диаграмме. При микросекундном времени нагрева графита НОРГ импульсом электрического тока (плавление при давлении 5–15 кбар) путь нагрева углерода в экспериментах [16, 17, 27, 28] был близок тому, который указан на рис. 8.

Начиная с 1963 г. из 10 научных центров разных стран только в двух (Whittaker A.G. [5] и [2–4]) получена низкая температура плавления графита (3700–4000 К) (исключим работу Л.Ф.Верещагина [8] как неопределенную по своему двойному результату). В большинстве других обоснованно представлена температура плавления 4530–5080 К. Это различие больше, чем экспериментальная погрешность, и выводы авторов статьи [2] (основанные на неполной информации) могут создать неправильное представление о плавлении графита.

Список литературы

1. Лебедев С В, Савватимский А И *УФН* **144** 215 (1984)
2. Асиновский Э И, Кириллин А В, Костановский А В *УФН* **172** 931 (2002)
3. Асиновский Э И, Кириллин А В, Костановский А В *TBT* **35** 716 (1997)
4. Асиновский Э И, Кириллин А В, Костановский А В, Фортгов В Е *TBT* **36** 740 (1998)
5. Whittaker A G *Science* **200** 763 (1978); *Nature* **276** 695 (1978)
6. Кириллин А В, Малышенко С П, Шейндлин М А, Евсеев В Н *ДАН СССР* **257** 1356 (1981)
7. Кириллин А В, Коваленко М Д, Шейндлин М А, Живописцев В С *TBT* **23** 699 (1985)
8. Верещагин Л Ф *Твердое тело при высоких давлениях: Избранные труды* (М.: Наука, 1981)
9. Musella M, Ronchi C, Brykin M, Sheindlin M J. *Appl. Phys.* **84** 2530 (1998)
10. Cezairliyan A, Müller A P *Int. J. Thermophys.* **11** 643 (1990)
11. Шейндлин М А, Сенченко В Н *ДАН СССР* **298** 1383 (1988)
12. Baitin A V et al. *High Temp.-High Press.* **22** 157 (1990)
13. Basharin A Yu, Fortov V E, in *14th Symposium on Thermophysical Properties, June 25–30, 2000, Boulder, CO USA*, Abstracts (Eds W M Haynes, B A Stevenson) (Boulder, CO: National Institute of Standards and Technology, 2000) p. 159
14. Башарин А Ю, Липпгардт И Г, Марин М Ю *Труды Института теплофизики экстремальных состояний ОИВТ РАН* (3) 79 (2000)
15. Pottlacher G et al. *Thermochim. Acta* **218** 183 (1993)
16. Korobenko V N, Savvatimskiy A I, in *Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry* Vol. 7 (AIP Conf. Proc., Vol. 684, Ed. D C Ripple) (Melville, NY: AIP, 2003) p. 783
17. Коробенко В Н "Экспериментальное исследование свойств жидких металлов и углерода при высоких температурах", Автореф. дисс. физ.-мат. наук (М.: ОИВТ РАН, 2001)
18. Joseph M, Sivakumar N, Manoravi P *Carbon* **40** 2031 (2002)
19. Шейндлин М А *TBT* **19** 630 (1981)
20. Сенченко В Н, Шейндлин М А *TBT* **25** 492 (1987)
21. Месяц Г А, Проскуровский Д И *Импульсный электрический разряд в вакууме* (Новосибирск: Наука, 1984)
22. Коваль Б А и др. *Письма в ЖТФ* **5** 603 (1979)
23. Bundy F P *J. Chem. Phys.* **38** 618 (1963)
24. Бучнев Л М и др. *ДАН СССР* **278** 1109 (1984)
25. Лебедев С В, Савватимский А И *TBT* **24** 892 (1986)
26. Виргильев Ю С *Неорганические материалы* **30** 353 (1994)
27. Коробенко В Н, Савватимский А И *TBT* **36** 725 (1998)
28. Korobenko V N, Savvatimski A I, Cheret R *Int. J. Thermophys.* **20** 1247 (1999)
29. Kerley G I, Chhabildas L, Sandia Report Sand2001-2619 (2001) p. 50
30. Savvatimski A I, Fortov V E, Cheret R *High Temp.-High Press.* **30** 1 (1998)
31. Пирани М, в сб. *Электротермия* (Под ред. Д Л Оршанского) (Л.-М.: ГОНТИ, 1939) с. 557
32. Ronchi C et al. *Int. J. Thermophys.* **13** 107 (1992)
33. Bundy F P et al. *Carbon* **34** 141 (1996)
34. Downer M C et al. *Int. J. Thermophys.* **14** 361 (1993)
35. Агранат М Б и др. *Письма в ЖЭТФ* **66** 661 (1997)
36. Allen P B *Phys. Rev. Lett.* **59** 1460 (1987)
37. Brorson S D et al. *Phys. Rev. Lett.* **64** 2172 (1990)

Melting of graphite and liquid carbon

(On the paper by É.I. Asinovskii, A.V. Kirillin, A.V. Kostanovskii "Experimental investigation of carbon's thermal properties under high temperatures and moderate pressures")

A.I. Savvatimskii

*Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences,
Institute for High Energy Densities
Izhorskaya ul. 13/19, 125412 Moscow, Russian Federation
Tel. (7-095) 362-5773. Fax (7-095) 361-1682
E-mail: savlab@iht.mpei.ac.ru*

Experimental data of various authors on the graphite melting temperature are reviewed and compared with the results in the paper by É.I. Asinovskii, A.V. Kirillin, and A.V. Kostanovskii "Experimental investigation of carbon's thermal properties under high temperatures and moderate pressures" (*Usp. Fiz. Nauk* **172** 931 (2002) [*Phys. Usp.* **45** 869 (2002)]). It is shown that a considerable volume of information available on the heating of graphite by a current or a laser pulse remained unaccounted for in that paper. The comparative analysis indicates the range from 4800 K to 4900 K as the most reliable melting temperature estimate for graphite at pressures between 0.1 and 3.0 kbar.

PACS numbers: **64.30.+t**, **64.70.Dv**

Bibliography — 37 references

Received 23 June 2003