



Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

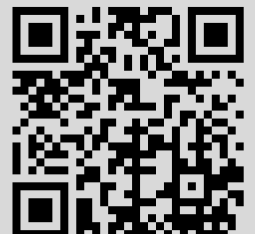
Э. И. Асиновский, А. В. Кириллин, А. В. Костановский, К вопросу о фазовой диаграмме углерода в окрестностях тройной точки твердое тело–жидкость–пар, *ТВТ*, 1997, том 35, выпуск 5, 716–721

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением
<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.86

19 февраля 2025 г., 02:02:23



УДК 536.423

К ВОПРОСУ О ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ УГЛЕРОДА В ОКРЕСТНОСТЯХ ТРОЙНОЙ ТОЧКИ ТВЕРДОЕ ТЕЛО–ЖИДКОСТЬ–ПАР

© 1997 г. Э. И. Асиновский, А. В. Кириллин, А. В. Костановский

Объединенный институт высоких температур РАН, Москва

Поступила в редакцию 30.12. 96 г.

На основании литературных данных и собственных экспериментов авторы предлагают непротиворечивый вариант проведения пограничных кривых плавления и кипения углерода. Предсказываются параметры тройной точки, заметно отличные от принятых в настоящее время: давление $p_T = 1$ бар, температура $T_T = 4000$ К.

1. Постановка задачи. В настоящее время число оригинальных исследований плавления углерода, определения пограничных кривых фазовых равновесий и параметров тройной точки (давление p_T , температура T_T) достигает нескольких десятков [1–21]. Тем не менее T_T углерода может быть названа с погрешностью в 1000 К, что резко отличается от соответствующих параметров для металлов, где аналогичная погрешность не превосходит нескольких градусов.

Публикации по углероду часто строятся по канонической схеме. Во введении обсуждаются предыдущие исследования (как правило, далеко не все), после критики части из них делается вывод (вполне справедливый) о неопределенности знания ряда параметров, например, p_T и T_T . Тем самым обосновывается правомерность проведения новой работы. Появляется еще одна версия исключительных параметров, часто провоцирующая дополнительные вопросы и не ставящая точки в решении проблемы.

Одновременно отметим, что преобладающая часть работ выполнена в ведущих научных центрах группами квалифицированных исследователей и результаты экспериментов заслуживают полного доверия.

Поэтому, размышляя о ситуации в обсуждаемой проблеме, авторы данной статьи не склонны критиковать отдельные погрешности в методике работ и измерениях (например, анализируя вопрос о правильности выбора степени черноты графита) и делают попытку на основе, как им представляется, бесспорных фактов описать скелет участка p – T -диаграммы углерода и указать направление исследований, прямо решающих вопрос о параметрах тройной точки.

2. Обзор литературных данных. Обратимся к рис. 1, на котором изображена рассматриваемая часть p – T -диаграммы углерода. Нанесены дан-

ные работ, авторы которых определяли параметры плавления углерода [1–12], тройной точки (твердое тело–жидкость–пар) [13–15], пограничных кривых твердое тело–пар (сублимации) и жидкость–пар (кипения) [16–19]. Сплошной и штрихпунктирной кривыми изображены расчетные работы, определяющие суммарное давление атомов и молекул углерода над его поверхностью при соответствующей температуре [13, 20]. Мы не будем приводить здесь полный обзор литературных данных. Это вполне квалифицированно и полно сделано в работах [22, 23]. Однако для того чтобы облегчить понимание нанесенных на рис. 1 точек, укажем, что получены они тремя различными экспериментальными методами.

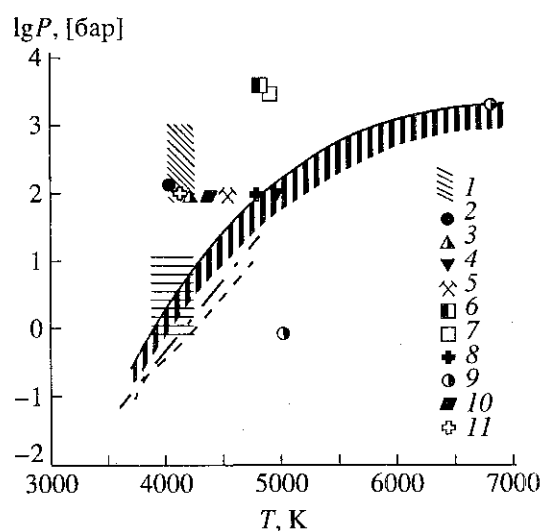


Рис. 1. P – T -диаграмма углерода (обзор литературных данных): 1 – [1, 3–6, 10], 2 – [2], 3 – [7], 4 – [8], 5 – [9], 6 – Shaner [11], 7 – Pottlacher [12], 8 – тройная точка [13], 9 – критическая точка [13], и сплошная линия [13], 10 – [14], 11 – [15], штриховая линия – [16], вертикальная штриховка –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

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

Второй [14–19] – квазистационарный нагрев образца графита в КВД мощным лазерным излучением. Характерное время эксперимента также составляет секунды. По регистрируемой в эксперименте термограмме определяют температуру, соответствующую линии насыщения жидкость–пар (кривую кипения) или сублимации при известном давлении в КВД.

Наконец, третьим методом определения параметров фазовых переходов углерода [8, 9, 11, 12, 21] является метод быстрого (10^{-3} – 10^{-6} с) нагрева тонкого проволочного образца импульсом тока высокой плотности (электровзрыв). Нахождение параметров плавления углерода обычно ведется также методом термограмм по характерным плато, соответствующим фазовым переходам.

Обсуждая метод электрического взрыва, хотелось бы отметить, что здесь прослеживается зависимость величины измеренной температуры $T_{пл}$ от характерного времени нагрева образца. Некоторые цитированные ранее работы сведены в табл. 1.

В этом вопросе сейчас, по-видимому, нет достаточной ясности и нужны дополнительные усилия для анализа указанных экспериментальных данных.

“Идеальный” эксперимент для уточнения параметров тройной точки можно представить себе следующим образом.

В одном опыте, например при стационарном лазерном нагреве, на термограмме фиксируется плато, соответствующее кривой кипения T_k , и плато, соответствующее температуре плавления $T_{пл}$ при остывании образца. Если такой эксперимент выполнить для нескольких различных давлений, то появится возможность экстраполяции как T_k , так и $T_{пл}$ по P до их пересечения в тройной точке.

3. Описание эксперимента и его результатов. Эксперимент, близкий по смыслу к работам [10, 14–19] и приближающийся к “идеальному”, описан в настоящем разделе статьи.

Изучение фазовой диаграммы углерода в предполагаемой по параметрам окрестности тройной точки графит–жидкость–пар (в области давлений 150–310 бар) проведено с использованием стационарного лазерного нагрева на модифицированной установке, подробно описанной в работе [24].

В качестве источника нагрева использовался CO_2 -лазер максимальной мощностью не менее 800 Вт с длиной волны генерируемого излучения 10.6 мкм. Экспериментальные образцы распола-

Таблица

Литература	Время разогрева, с	$T_{пл}$, К	P , бар
[11]	4×10^{-5}	4800	100
[12]	3.5×10^{-5}	5000	
[9]	5×10^{-3}	4530	100
[21]	2×10^{-3}	4600	
[1, 2, 4–7]	1	4035	100

гались в камере высокого давления КВД, рассчитанной на рабочее давление до 400 МПа. КВД имела горизонтальный ввод лазерного излучения. Оптическая схема установки обеспечивала подвод лазерного излучения к любой части поверхности образца, где оно фокусировалось в пятно диаметром 1.5–2 мм. С целью уменьшения влияния конвекции перед образцом на расстоянии 2–4 мм устанавливалось защитное стекло из КС1.

Температура образца в пятне нагрева измерялась с помощью быстродействующего микропирометра [25], включенного в систему сбора данных на базе мини-ЭВМ 9845. Пирометр работал в цветовом режиме с длинами волн 0.604 и 0.804 мкм. Последнее обеспечивает меньшую погрешность измерения температуры по сравнению с яркостным режимом в тех случаях, когда спектральная излучательная способность исследуемого вещества практически не изменяется [26], а также при неравномерном распределении температуры по поверхности нагреваемого образца и поглощении излучения кратера в паре и оптических элементах установки [27]. Температурная шкала пирометра строилась на основе градуировки по графитовой модели абсолютно черного тела [28] до 3700 К с последующей экстраполяцией в область температур 3700–6000 К.

Для экспериментов использовалось два вида графита: плотный изотропный графит МПГ-6 (пластинка с размерами $4 \times 4 \times 1$ мм, чистота 99.9%) и пирографит (диаметром 2 мм и высотой до 3 мм, чистота 99.99%), полученный осаждением углерода на графитовом волокне из газовой фазы. Пластинка из МПГ-6 устанавливалась перпендикулярно лазерному лучу, цилиндр из пирографита устанавливался соосно с лазерным лучом.

Методика исследований заключалась в следующем. При некоторой фиксированной интенсивности падающего лазерного излучения и заданном давлении буферного газа в КВД записывались термограммы нагрева образца. Затем при том же давлении газа в КВД и увеличении интенсивности излучения запись термограммы повторялась. Эксперимент прекращался в случае, когда при очередном увеличении интенсивности излучения величина измеряемой максимальной температуры не изменялась. Так как времена

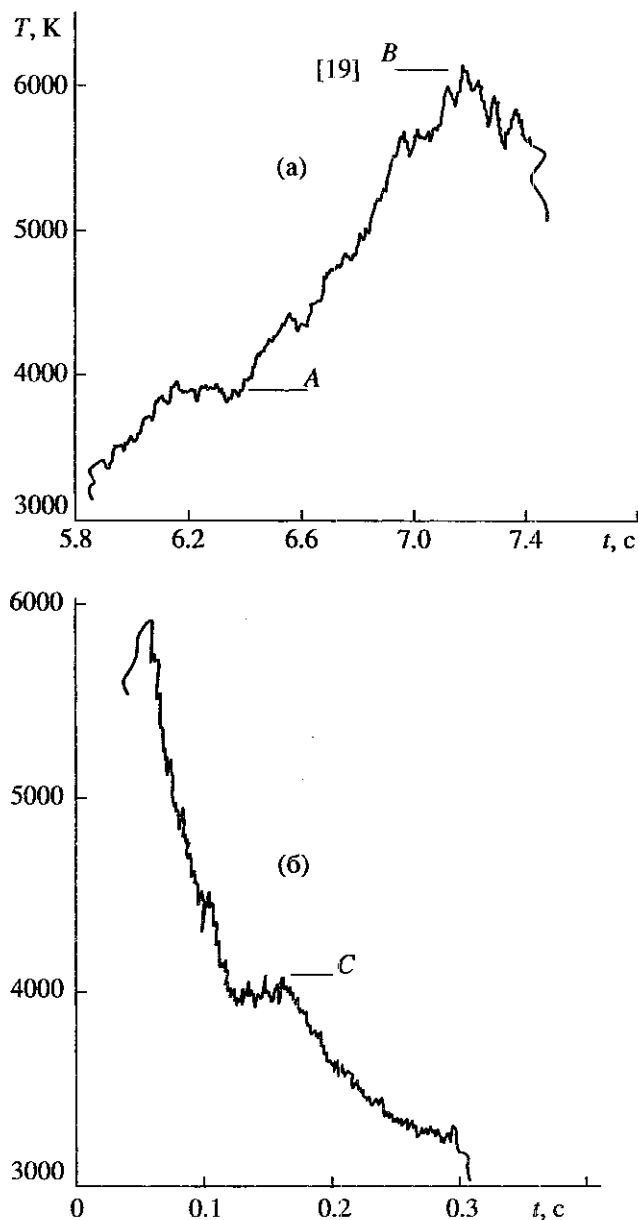


Рис. 2. Фрагмент термограммы нагрева (а) и охлаждения (б) образцов углерода: а – 277, б – 223 бар.

эксперимента составляли не менее 1 с, то из-за конвективных потоков в слое газа корректная регистрация полной термограммы (нагрева и остывания) в одном опыте оказывалась практически невозможной.

Регистрация термограмм охлаждения осуществлялась при том же давлении газа в КВД и на том же образце с применением интенсивности лазерного излучения до $(0.8-1.0) \times 10^5$ Вт/см².

Типичные термограммы нагрева и остывания, регистрируемые в области давлений 150–310 бар для графита, представлены на рис. 2. Так, на рис. 2а приведена термограмма нагрева для $P = 277$ бар. Ее особенностью является наличие на кривой го-

ризонтального плато (уровень А) и участка с максимально достижимой для данного давления температурой (уровень В).

На кривой охлаждения (рис. 2б) также регистрируется участок с горизонтальным плато (уровень С), который с очевидностью можно идентифицировать как кристаллизацию графита из жидкой фазы.

Следует отметить, что по уровню температур (4000 ± 100 К) уровень А на кривой нагрева и уровень С на кривой остывания согласуются между собой.

Что касается максимальной температуры на кривой нагрева (уровень В), то, как известно из работ [19], выход температуры на максимальный постоянный уровень независимо от интенсивности лазерного излучения свидетельствует о фазовом переходе жидкость–пар.

Таким образом, с помощью стационарного лазерного нагрева графита (при регистрации термограмм нагрева и охлаждения) впервые удалось зафиксировать в одинаковых экспериментальных условиях и на одном образце оба фазовых перехода: твердое тело–жидкость и жидкость–пар.

Обсуждаемые результаты публикуются авторами впервые.

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

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

Серьезным подтверждением высказанного предположения являются, на наш взгляд, данные, представленные на рис. 3. Здесь нанесены результаты работ по параметрам плавления углерода [1–7, 10, 15] (см. также разд. 2), кривой кипения [16–19] и данные авторов представленной работы.

Из рисунка видно, что результаты различных работ по параметрам плавления и по кривой кипения группируются вокруг единых зависимостей – линейной для плавления и экспоненциальной (или полином второй степени) для кипения. Экстраполяция этих зависимостей до их пересечения дает значения параметров тройной точки углерода.

Далее будет выполнена более строгая обработка результатов, однако даже из рис. 3 видно, что давление в тройной точке твердое тело – жидкость – пар углерода заметно ниже принятой величины $P_T \sim 100$ бар.

Рассмотрим все экспериментальные данные по кривой кипения, уже упоминавшиеся нами и нанесенные на рис. 1 и 3, в стандартных для подобных исследований координатах $\lg P - 1/T$ [28] (рис. 4). Легко заметить, что осредняющая точки линия будет отличаться от единой прямолинейной зависимости. Это, вообще говоря, неудивительно, если учесть диапазон давлений (пять порядков) и переменность состава пара над поверхностью жидкого углерода (C, C_2, C_3, \dots, C_n) в рассматриваемом диапазоне параметров [20, 29].

При обработке данных оказалось, что полином второй степени хорошо описывает экспериментальные точки. Разброс точек от осредняющей кривой показан на рис. 5а. Соответствующие отклонения экспериментальных точек от линии, определяющей их для кривой плавления, представлены на рис. 5б.

Наконец, на рис. 6 приведены участки кривой кипения, соответствующей упоминавшемуся уравнению полинома второй степени: $\lg P = 1.259 + 3.479(10^4/T) - 1.596(10^4/T)^2$ и экстраполированный (см. рис. 2) участок линии плавления: $P = (T - 4044)/0.08678$ в диапазоне параметров тройной точки.

Пересечение рассмотренных кривых определяет параметры тройной точки: $P_T = 1$ бар, $T_T = 4000$ К.

Указанные параметры тройной точки согласуются с экспериментом [16] и резко (особенно по величине давления в тройной точке) от всех других упомянутых работ, предполагающих значение $P_T \approx 100$ бар.

По мнению авторов, проведение новых экспериментов разумно строить вокруг поисков следов оплава при $P_T < 100$ бар.

Основное же внимание необходимо уделить углубленному анализу уже выполненных экспе-

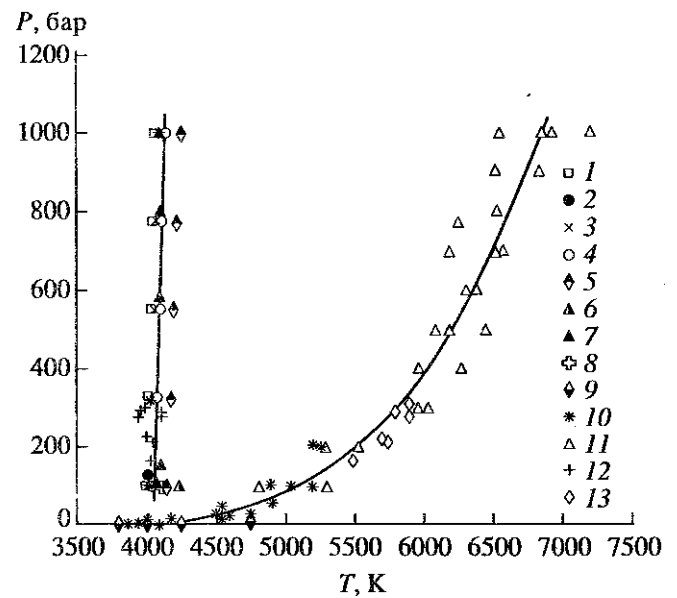


Рис. 3. P–T-диаграмма углерода (экспериментальные данные): 1 – [1], 2 – [2], 3 – [3], 4 – [4, 5], 5 – [6], 6 – [7], 7 – [10], 8 – [15], 9 – [16], 10 – [17, 18], 11 – [19], 12 – наши данные по плавлению, 13 – наши данные по кипению.

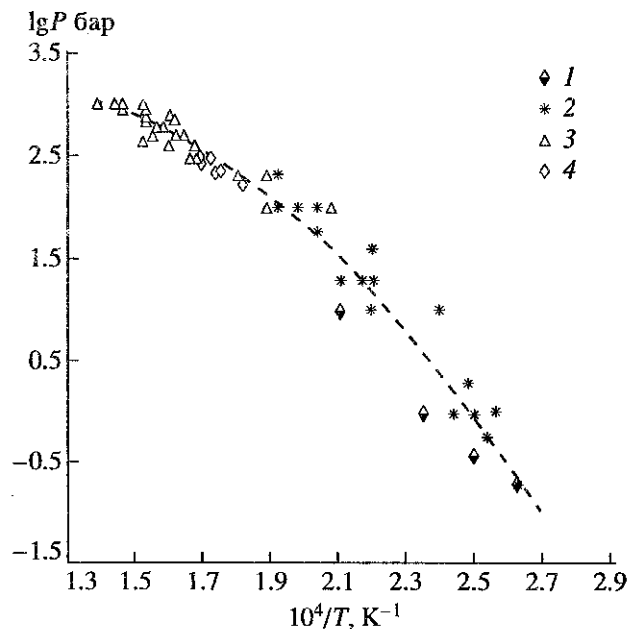


Рис. 4. Экспериментальные данные по кривой кипения: 1 – [16], 2 – [17, 18], 3 – [19], 4 – наши данные.

риментальных работ. Среди вопросов, которые подлежат рассмотрению, следует выделить:

1) вопрос о влиянии неравновесности на фазовые переходы, связанной с наличием в твердой фазе термонапряжений, создаваемых очень большими градиентами температуры (например, в пятне нагрева образца лазером);

2) вопрос о возможной роли углеродных наночастиц (фуллеренов) в изучаемых процессах;

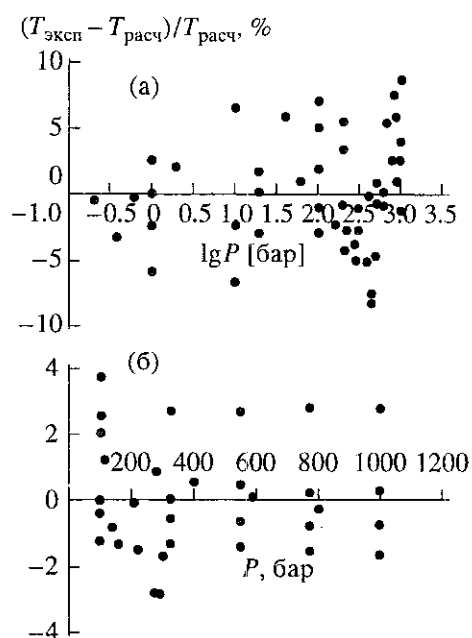


Рис. 5. Отклонение экспериментальных точек от осредняющей кривой: а – для кривой кипения, б – для кривой плавления.

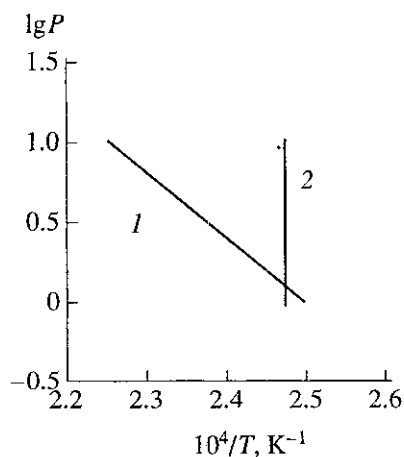


Рис. 6. Осредняющие кривые кипения (1) и плавления (2) (соответствуют уравнениям, приведенным в статье).

3) вопрос о влиянии скорости нагрева для методики электровзрыва по существу уже сформулирован в разд. 2. По-видимому, необходим термодинамический анализ процессов, происходящих в проводнике при быстром нагреве, с протеканием фазового перехода.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Basset M.J. Fusion du Graphite Sous D'argon de 1 a 11500 kg/cm² // J. Phys. Radium. 1939. V. 10. № 5. P. 217.

2. Нода Т. Высокотемпературные исследования в Японии. Сб. научн. тр. / Исследования при высоких температурах. М.: Изд-во иностр. лит., 1962. С. 471.
3. Bandy F.P. Melting of Graphite at Very High Pressure // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. № 3. P. 618.
4. Верецагин Л.Ф., Фатеева Н.С. Кривые плавления графита, вольфрама и платины до 60 Кбар // ЖЭТФ. 1968. Т. 55. № 4. С. 1145.
5. Фатеева Н.С., Верецагин Л.Ф. К вопросу о кривой плавления графита до 90 Кбар // Письма в ЖЭТФ. 1971. Т. 13. № 13. С. 157.
6. Schoessow G.J. Graphite Tripple Point and Solidus-Liquidus Interface Experimentally Determined up to 1000 atm // Phys. Rev. Lett. 1968. V. 21. № 11. P. 738.
7. Diakonis N.S., Stover E.R., Hock J., Catalano G.J. Graphite Melting Behavior / U.S. Report. General Electric. AD 727064. AFML TR 119. 1971.
8. Baitin A.V., Lebedev A.A., Romanenko S.V., Scheindlin M.A. The Melting Point and Optical Properties of Solid and Liquid Carbon at Pressures up to 2 Kbars // High Temp.-High Press. 1990. V. 21. P. 157.
9. Cezairliyan A., Miller A.P. Measurement of the Radiance Temperature (at 655 nm) of Melting Graphite near its Triple Point by a Pulse-Heating Technique // Int. J. Thermophysics. 1990. V. 11. № 4. P. 643.
10. Ronchi C., Beukers R., Heinz H. et al. Grafite Melting under Laser Pulse Heating // Int. J. Thermophysics. 1992. V. 13. № 1. P. 107.
11. Shaner J.W., Brown J.M., Swewncon C.A., McQueen R.G. Sound Velocity of Carbon at High Pressures // Journ. Physique. 1984. V. 45. № 11. P. 235.
12. Pottlacher G., Hixon R.S., Melnitzky S. et al. Jager H7 Thermophysical Properties of POCO AXF-50 Graphite up to Melting // Phermochemica Acta. 1993. V. 218. P. 183.
13. Leider H.R., Krikorian O.H., Yong D.A. Thermodynamic Properties of Carbon up to the Critical Point // Carbon. 1973. V. 11. № 3. P. 555.
14. Hasland D.M. Tripple Point Pressure of Carbon as Determined by Laser Heating. In: Abstracts of the 12th Biennial Conf. on Carbon Pittsburg, Pa. 1975. P. 54.
15. Gokcen N.A., Chang E.T., Poston T.N., Spenser D.J. Determination of Graphite/Liquid Tripple Point by Laser heating // High Temp. Sci. 1976. V. 8. № 2. P. 81.
16. Whittaker A.G., Kintner P.L. Carbon Vapor Pressure in the Range 3450 to 4500 L and Evidence for Melting at ~3800 K. In: Abstracts of the 12th Biennial Conf. on Carbon. Pittsburg, PA, 1975. P. 37.
17. Кириллин А.В., Мальшенко С.П., Шейндлин М.А., Евсеев В.Н. Исследование фазовых превращений конденсированная фаза–газ углерода в окрестности тройной точки графит–жидкость–пар до давления 400 бар // Докл. АН СССР. 1981. Т. 257. № 6. С. 1356.
18. Евсеев В.Н., Кириллин А.В., Шейндлин М.А. Исследование фазовой диаграммы углерода в широком диапазоне давлений с использованием лазерного нагрева // Промышленная теплотехника. 1982. Т. 4. 1 3. С. 87.

19. Кириллин А.В., Коваленко М.Д., Шейндлин М.А., Живописцев В.С. Экспериментальное исследование давления пара углерода в области температур 5000–7000 К с использованием стационарного лазерного нагрева // ТВТ. 1985. Т. 23. № 4. С. 699.
20. JANAF Thermochemical Tables, Dow Chemical Co. Midland, Mich. 1960. Suppl. № 32. Dec. 31. 1969.
21. Togaya M., Sugiyama S., Mizuhara E. Melting Line of Grafite // AIP Conf. Proc. (OSA). 1994. № 309. P. 255.
22. Шейндлин М.А. Диаграмма состояния углерода в области высоких температура // ТВТ. 1981. Т. 10. № 3. С. 630.
23. Scheindlin M.A. Investigations of the Thermophysical Properties of Condensed Substances at High Temperatures and High Pressures // Sov. Tech. Rev. V. Pherm. Phys. 1987. V. 1. P. 139.
24. Кириллин А.В., Костановский А.В., Виноградов В.Л. Технологический стенд для лазерной обработки материалов // ТВТ. 1984. Т. 22. 1 6. С. 1200.
25. Шейндлин М.А., Кириллин А.В., Хейфец Л.М., Ходаков К.А. Быстродействующая автоматизированная система высокотемпературных (2500–8000 К) измерений при нагреве лазерным излучением // ТВТ. 1981. Т. 19. 1 4. С. 839.
26. Излучательные свойства твердых материалов. Спр. / Под ред. Шейндлина А.Е. М.: Энергия, 1974. С. 471.
27. Кириченко И.И. Метрологические основы оптической пирометрии. М.: Изд-во стандартов, 1976. С. 471.
28. Костановский А.В., Нефедкина Л.Б., Мирошниченко В.И. Модель абсолютно черного тела // Патент № 1124682 от 22 октября 1992.
29. Кириллин В.А., Сычев В.В., Шейндлин А.Е. Техническая термодинамика. М.: Наука, 1979. С. 479.