

01;05.3

Фазовые превращения углерода в процессе нагрева мощным импульсом тока

© Н.И. Кускова

Институт импульсных процессов и технологий НАН Украины, Николаев

Поступило в Редакцию 17 февраля 2005 г.

Теоретически рассчитаны фазовые траектории углерода в процессе разных режимов нагрева графитовых проводников мощным импульсом тока. Показана возможность синтеза алмаза из жидкой фазы углерода при высокоэнергетическом режиме электровзрыва.

Результаты исследования целенаправленного изменения вещества при воздействии сильных динамических полей и токов позволяют создавать новые перспективные технологии получения сверхтвердых материалов [1,2]. Целью работы является исследование возможности существования режимов нагрева цилиндрических графитовых проводников мощным импульсом тока, при которых происходят фазовые переходы графит→алмаз.

Согласно P – T диаграмме сосуществования углерода [3,4], кривую фазового равновесия графит–алмаз можно аппроксимировать выражением

$$P = 1.5 \cdot 10^9 + 2.1 \cdot 10^6 T. \quad (1)$$

Линия фазового равновесия оканчивается в тройной точке графит–алмаз–жидкость (P^*, T^*) . Для прямого фазового перехода графит→алмаз при нагреве проводника мощным импульсом тока необходимо, чтобы графит оставался в твердом состоянии. Тогда в течение всего времени нагрева производная $\partial P/\partial T$, взятая вдоль фазовой траектории вещества, должна удовлетворять условию $\partial P/\partial T > P^*/T^*$, где $P^* \approx 1.2 \cdot 10^{10}$ Па; $T^* \approx 5 \cdot 10^3$ К.

При нагреве проводника импульсом тока давление и температура растут одновременно с током, тогда должно выполняться

$$\frac{\partial P}{\partial T} \approx \frac{\Delta P}{\Delta T} \approx \frac{\partial P/\partial t}{\partial T/\partial t} > \frac{P^*}{T^*}. \quad (2)$$

Область фазовой диаграммы, в которую попадает вещество, характеризуется температурой, выросшей вследствие джоулева нагрева, и магнитным давлением, определяемым для медленно расширяющегося цилиндрического проводника из уравнения

$$\frac{\partial P}{\partial r} = -\frac{1}{2\mu r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 B_\phi^2). \quad (3)$$

Для однородного режима нагрева проводника магнитная индукция

$$B_\phi = \frac{\mu I}{2\pi a^2} r = \frac{\mu j r}{2}. \quad (4)$$

где I — ток, a — радиус проводника, j — плотность тока.

Решение уравнения (3) имеет вид

$$P(r) = P(a) + \frac{1}{4} \mu j^2 (a^2 - r^2), \quad (5)$$

где $P(a)$ — давление на поверхности проводника.

Скорости изменения максимального давления (на оси проводника) и температуры в твердом цилиндрическом проводнике можно определить из следующих выражений:

$$\frac{\partial P}{\partial t} \approx \frac{1}{2} a^2 \mu j \frac{\partial j}{\partial t} \approx a^2 \mu \frac{j^2}{2\tau}, \quad \frac{\partial T}{\partial t} \approx \frac{j^2}{\sigma \rho c}, \quad (6)$$

где τ — время возрастания тока до максимального значения, σ — электропроводность, ρ — плотность, c — теплоемкость.

Выражения (2) и (6) определяют условие, ограничивающее сверху время нарастания тока до максимума:

$$\tau < a^2 \mu \sigma \rho c \frac{T^*}{2P^*}. \quad (7)$$

Используя следующие характеристики графита: $\rho = 2 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, $\sigma = 2 \cdot 10^5 \text{ Sm/m}$, $c = 2 \cdot 10^3 \text{ J/(kg} \cdot \text{K)}$, получим следующее неравенство, связывающее время нарастания импульса тока до максимального значения, при котором начнется превращение графита в алмаз, и радиус проводника

$$\tau < 0.22a^2. \quad (8)$$

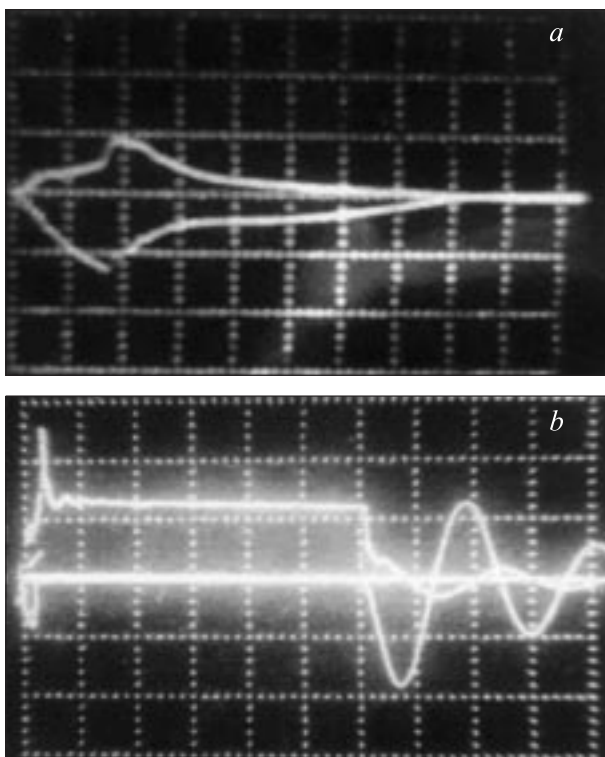


Рис. 1. Осциллограммы тока (нижняя кривая) и напряжения (верхняя кривая) при разных режимах ЭВ: *a* — согласованный режим, развертка $\tau = 1 \mu\text{s}$; *b* — режим с паузой тока, $\tau = 20 \mu\text{s}$; *c* — беспазный режим ЭВ, $\tau = 0.5 \mu\text{s}$.

Время нарастания тока до максимума в цепи, содержащей индуктивность L и емкость C , связано с ними следующим образом: $\tau \approx 0.5\pi\sqrt{LC}$. Толщина скин-слоя в цилиндрическом проводнике при воздействии импульсного тока определяется выражением $\delta = (\mu\sigma\omega/2)^{-1/2}$ [5], где $\omega = \tau^{-1}$.

Для однородного режима нагрева необходимо, чтобы выполнялось неравенство $\delta \gg a$, из которого с учетом значений характеристик графита и приведенных выше выражений следует условие $0.13a^2 \ll \tau < 0.22a^2$. Анализ полученного неравенства показывает, что

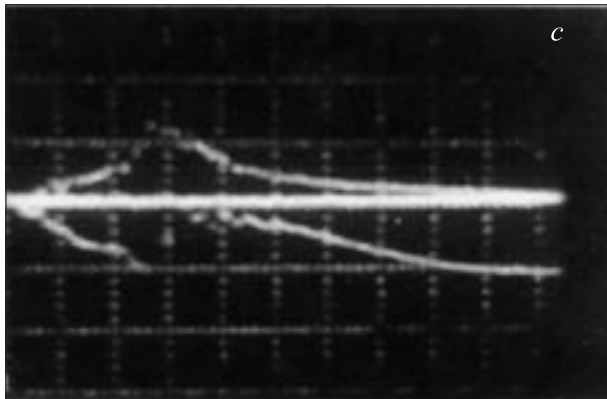


Рис. 1 (продолжение).

переход графит→алмаз в цилиндрическом проводнике при однородном режиме нагрева невозможен. При слабонеоднородном нагреве ($\delta \geq a$) должно выполняться $\tau \approx 0.2a^2$. Выбирая проводники различных радиусов, находим при $a = 10^{-4}$ м $\tau \approx 2 \cdot 10^{-9}$ с ($\sqrt{LC} \approx 10^{-9}$ с); при $a = 10^{-3}$ м $\tau \approx 2 \cdot 10^{-7}$ с; при $a = 10^{-2}$ м $\tau \approx 2 \cdot 10^{-5}$ с. Выполненные оценки показали, что для реализации прямого перехода графит→алмаз в приосевом слое тонкого проводника необходимо иметь очень маленькие индуктивность и емкость, а для получения алмазной фазы в приосевом слое толстого проводника для достижения давлений и температур, определяемых (1), нужны очень высокие напряжения (более 150 кВ).

В настоящее время уровень техники не позволяет реализовать получение микропорошка алмаза в результате прямого перехода графит→алмаз в процессе нагрева мощным импульсом тока. Поэтому следующей задачей является поиск режимов нагрева, в процессе которых возможен синтез алмаза из других фазовых состояний углерода (газ или жидкость).

Фазовые переходы твердое тело→жидкость→газ приводят к электрическому взрыву (ЭВ) проводника, который может сопровождаться также пробоем. Проведенный эксперимент позволил реализовать разные режимы ЭВ графитовых проводников в воде и соляровом масле, в процессе которых происходят либо плавление и испарение проводника,

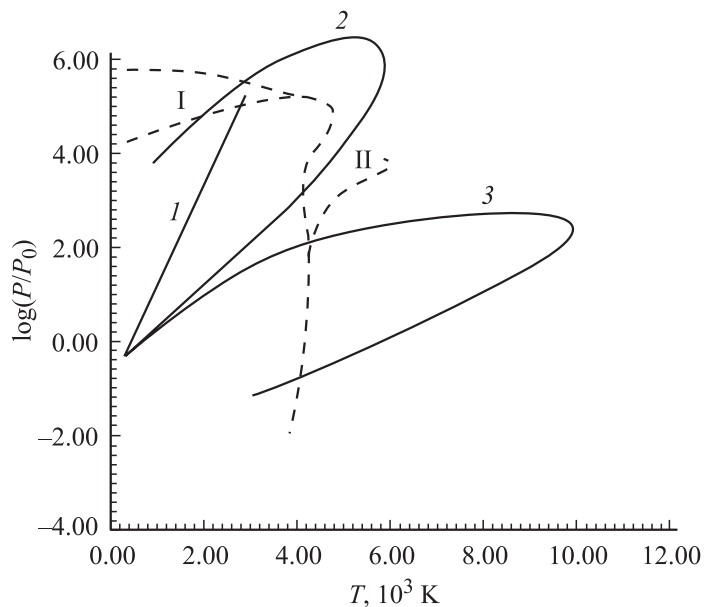


Рис. 2. Фазовая диаграмма состояний и фазовые траектории углерода в осевом слое проводника. Фазовые траектории углерода при нагреве и переходах: графит→алмаз (1, 2), графит→фуллерены (3); --- — линии фазового равновесия углерода. I — алмаз; II — жидкий углерод.

либо только сублимация твердого графита (давление в проводнике не превышает давления в тройной точке графит–жидкий углерод–газ). Осциллограммы тока и напряжения, полученные при различных видах ЭВ графитовых проводников, соответствующих разным соотношениям между введенной энергией W и энергией сублимации W_s , представлены на рис. 1 (a — согласованный режим, $W = W_s$; b — режим с паузой тока, $W < W_s$; c — беспauseзный режим ЭВ, $W > W_s$). При согласованном и беспauseзном режимах ЭВ поверхность проводника сублимирует, а центральная часть плавится и переходит в жидкое состояние. При выбранных размерах проводника и режиме с паузой тока весь проводник сублимирует.

Для построения фазовых траекторий углерода для разных режимов ЭВ были рассчитаны термодинамические параметры (давление

Данные рентгеноструктурного анализа

Образец 1		Образец 2		Алмаз	
$J, \%$	$d, \text{Å}$	$J, \%$	$d, \text{Å}$	$J, \%$	$d, \text{Å}$
21	2.0704	30	2.0713	100	2.06
17	1.2606	20	1.2578	27	1.261
6	1.0717	8	1.0690	16	1.0754
3	0.8924	5	0.8910	7	0.8916
3	0.8155	2	0.8173	15	0.8182

и температура) в центральном слое проводника. Фазовая траектория, представленная кривой 1, соответствует анализируемому выше и в работах других авторов [6,7] прямому фазовому переходу графит→алмаз. Траектории углерода, приводящие к фазовому переходу графит→алмаз при бесплаузмном режиме ЭВ (кривая 2) и без плавления графита при режиме с паузой тока (кривая 3), показаны на фазовой диаграмме (рис. 2). Высокое давление в центральной части жидкого проводника при высокоэнергетическом ($W \gg W_s$) бесплаузмном режиме ЭВ достигается за счет реактивного давления, возникающего при распространении волны испарения с поверхности в глубь проводника, и ударной волны, распространяющейся от канала разряда при повторном пробое.

Предварительные рентгенофазовые исследования продуктов ЭВ в случае бесплаузмного режима с быстрым испарением жидкого проводника позволили предположить наличие алмазной фазы в количестве не более 10% по массе. Об этом свидетельствует неплохое совпадение значений максимумов интерференции, располагающихся вблизи теоретических значений таковых для алмаза. Сравнительные данные рентгеноструктурного анализа (интенсивность рентгеновского спектра J и рассчитанные межплоскостные расстояния d) для полученных при бесплаузмном режиме ЭВ образцов 1 и 2, отличающихся по удельной введенной энергии на 15 MJ/kg, и эталонного порошка алмаза приведены в таблице.

Продукты ЭВ графитового проводника с паузой тока в соляровом масле, согласно данным спектрографического и рентгеноструктурного анализа, содержат сажу и фуллерены [8,9]. Графит в случае бесплаузмного режима и режима с паузой тока отсутствует в продуктах ЭВ. Продукты, полученные в результате согласованного режима ЭВ, представляют

собой мелкодисперсный графит, т.е. согласованный ЭВ является обратимым термодинамическим процессом.

Таким образом, показано, что в процессе высокоэнергетических режимов ЭВ графитовых проводников возможен синтез алмаза (в количестве, не превышающем 10% от массы исходного материала) из жидкой фазы углерода. Условия, реализуемые в процессе ЭВ, совпадают с диапазоном физико-химических параметров, обуславливающих высокую вероятность спонтанного возникновения новых углеродных фаз, поэтому дальнейшие исследования структурных переходов углерода в процессе нагрева мощным импульсом тока представляются очень перспективными.

Список литературы

- [1] *Savvatimskii A.I., Fortov V.E.* // High Temperatures–High Pressures. 1998. V. 30. P. 377–396.
- [2] *Банных О.А., Епачинцев О.Г., Зубченко А.С.* // Докл. РАН. 1997. Т. 354. № 2. С. 628–631.
- [3] *Мармер Э.Н.* Углеграфитовые материалы. М.: Металлургия, 1973. 136 с.
- [4] *Bundy F.P., Basset W.A., Weathers M.S.* // Carbon. 1996. V. 34. N 2. P. 141–153.
- [5] *Tkachenko S.I., Kuskova N.I.* // J. Phys.: Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 2223–2232.
- [6] *Иванов В.В., Коробенко В.Н., Паранин С.Н.* и др. // Докл. АН СССР. 1978. Т. 239. № 4. С. 838–841.
- [7] *Бушман А.В., Воробьев В.С., Рахель А.Д., Фортвов В.Е.* // Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 5. С. 1124–1126.
- [8] *Богуславский Л.З., Гук И.П., Кускова Н.И.* и др. // Электр. обраб. матер., 2002. № 4 (216). С. 30–34. ISSN 0013–5739.
- [9] *Богуславский Л.З., Вовченко А.И., Кускова Н.И.* // Электр. обраб. матер. 2002. № 6. (218). С. 25–32.