

ПЛАВЛЕНИЕ ГРАФИТА ПРИ “НИЗКОЙ” ТЕМПЕРАТУРЕ

© 2020 г. В. П. Полищук^{1, *}, И. С. Самойлов^{1, **}, Р. Х. Амиров¹,
А. В. Кириллин¹, В. И. Киселев¹¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: polistchook@mail.ru

**E-mail: pulse@ihed.ras.ru

Поступила в редакцию 21.06.2019 г.

После доработки 12.09.2019 г.

Принята к публикации 22.10.2019 г.

Представлены результаты экспериментальных исследований дугового разряда между графитовыми электродами в атмосфере аргона при давлении 0.1–100 кПа. Разряд зажигался после разрушения графитового стержня, который нагревался фиксированным электрическим током и выдерживался в течение $\sim 10^3$ с при температуре ~ 3 кК. Приведены свидетельства образования жидкой фазы на поверхности графитовых электродов при температуре около 3.2 кК. Обсуждаются данные о давлении насыщенных паров углерода. Давление в тройной точке углерода не превышает ~ 0.1 кПа.

DOI: 10.31857/S0040364420020155

ВВЕДЕНИЕ

Имеющиеся данные о параметрах плавления графита значительно различаются, что нашло отражение в существовании двух фазовых диаграмм углерода с резко отличающимися параметрами тройной точки [1, 2]. В соответствии с фазовой диаграммой, предложенной в работе [1], тройная точка углерода имеет место при температуре $T_p \cong \cong 4.8$ кК и давлении $p_p \cong 10$ МПа. По данным работы [2] графит плавится при заметно меньшей температуре, и параметры тройной точки составляют $T_p \cong 3.8$ кК и $p_p \cong 20$ кПа.

Фазовая диаграмма углерода, описанная в работе [1], подтверждена многочисленными экспериментами (например, [3–10]), в которых использовался импульсный нагрев графита электрическим током или лазерным излучением.

Однако первые свидетельства плавления графита были получены при менее “жестких” условиях. В 1914 г. О. Луммер представил экспериментальные исследования графитовых электродов в стационарном дуговом разряде, из которых следовало, что при температуре $\cong 3.8$ кК на аноде существовала пленка расплава [11]. Минимальное давление газа, при котором наблюдалось плавление графита, было около 30 кПа.

По гипотезе [2] при температуре свыше 2.6 кК графитовая фаза углерода становится нестабильной и со временем переходит в карбин. По приведенным в [2] оценкам, при температуре 2.8 кК графит полностью переходит в карбин за $\sim 10^5$ с, а при температуре 3.8 кК – за несколько секунд. По данным работы [2], тройная точка в системе “пар–карбин–жидкость” реализуется при температуре 3.8 кК

и давлении 20 кПа. Гипотеза [2] была подтверждена в опытах по стационарному лазерному нагреву графита [12], в которых при температуре около 3.8 кК получены свидетельства существования жидкого углерода и образования карбиновой фазы.

Если следовать гипотезе [2], то температура образования жидкого углерода должна зависеть от времени нагрева. В работе [13] это предположение подтверждено анализом литературных данных, из которого следует, что графит расплавится при температуре около 4 кК, если длительность нагрева составляет ~ 1 с, или, другими словами, если скорость роста температуры – менее ~ 10 кК/с. Плавление графита при температуре менее 4 кК при “медленном” нагреве было продемонстрировано в экспериментах [13–15]. Отметим, что в опытах [13, 16–18] зафиксировано образование карбиновой фазы в графитовых образцах после длительной их выдержки при температуре около 3 кК.

Результаты экспериментов [11–15] согласуются с анализом кинетики плавления графита. В работах [19, 20] было показано, что при темпе роста температуры менее 10 кК/с графит плавится при температуре около 3.65 кК.

В экспериментах [21–23] исследовался дуговой разряд между графитовыми электродами, возникавший после длительной ($\sim 10^3$ с) выдержки графитовых образцов при температуре около 3 кК. Образцы нагревались фиксированным током в атмосфере аргона при давлении ~ 50 кПа. При этом происходил монотонный рост напряжения на образце и его температуры, объясняемый увеличением удельного сопротивления графита [16–18]. Если температура образца достигала $\cong 3.3$ кК, то он разрушался, и возникала дуга.

Особенности геометрии графитовых электродов дугового разряда позволили сделать вывод о существовании на их поверхности при температуре около 3.3 кК пленки расплава [21, 22].

В данной работе представлены другие свидетельства существования пленки расплава углерода при давлении ~50 кПа и впервые приведены экспериментальные результаты, полученные при давлении аргона 0.1–10 кПа.

1. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И СИСТЕМА ДИАГНОСТИКИ

Использовалась установка, описанная в работах [21–23]. Образцы изготавливались из стержней спектрального графита, который применяется в электродуговом эталоне яркости. Суммарное содержание примесей в спектральном графите – менее 0.01%, его удельное сопротивление при комнатной температуре – $\rho_{e0} = 11$ мкОм; плотность $\rho = 1.7$ г/см³. Длина образцов – 80 мм, исходный диаметр стержня – 6 мм. В центральной части образца была выполнена проточка диаметром $d_0 \cong 3$ мм и длиной 20 мм. Образцы фиксировались горизонтально в молибденовых держателях, защищенных графитовыми экранами от теплового излучения дуги.

Эксперименты проводились в вакуумной камере, заполненной аргоном при давлении $p_0 = 4$ –90 кПа. Объемная доля примесей в аргоне была менее 0.007%. Во время опытов давление в камере из-за нагрева возрастало на $\cong 5\%$. В некоторых экспериментах после возникновения дуги проводилась откачка аргона из камеры. Минимальное давление аргона равнялось ~0.1 кПа.

Для нагрева образцов использовался выпрямитель с выходным напряжением 380 В и максимальным током 220 А. Величина тока устанавливалась балластным сопротивлением.

Регистрировались ток через образец I и напряжение на токоподводах. Погрешность определения напряжения на дуге V_a , связанная с погрешностью оценки напряжения на токоподводах, составляла примерно 10%. Яркостная температура образца на длине волны 0.9 мкм измерялась пирометром IS-140 с пространственным разрешением 0.9 мм и временным разрешением 10 мс. Погрешность измерений не превышала 0.5%. Истинная температура определялась с использованием данных [21] о спектральной степени черноты используемого графита. Погрешность определения истинной температуры, по оценкам, составляла 3%. При характерной температуре поверхности 3.2–3.8 кК истинная температура графита T превышала яркостную на 0.15–0.20 кК. Пирометр наводился на центр проточки либо на область максимальной температуры, которая могла быть смещена на 1–2 мм по оси образца от центра. Неоднородность температуры центральной

части проточки на длине 10 мм не превышала 5%. После возникновения дуги температура боковой поверхности электродов регистрировалась в основном на расстоянии 1–3 мм от их торца.

Проводилась видеосъемка образца, в некоторых экспериментах использовались две видеокамеры со скоростью съемки 25 и 600–1200 кадр/с. Одна камера устанавливалась напротив верхнего окна камеры, вторая камера снимала образец через боковое окно под углом 45° к оси образца.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

2.1. Возникновение дуги

Было проведено около 90 опытов, в которых возникала дуга после разрушения образца. Условия этих экспериментов:

- диаметр проточки на образце $d_0 = 2.7$ –3.3 мм;
- начальное давление аргона – 4–90 кПа;
- начальная температура образца перед выдержкой – 2.6–2.9 кК;
- длительность выдержки до возникновения дуги – 5–150 мин.

Образцы разрушались в диапазоне температур от 3.1 до 3.4 кК. Было также проведено пять экспериментов при давлении ~1 Па. В этих условиях напыление пленки углерода на диагностические окна вносило значительную погрешность в определение температуры. По оценкам, разрушение образцов при давлении ~1 Па происходило при $T \cong 3.3$ кК.

В работе [24] параметры тройной точки углерода, оценивавшиеся по температуре разрушения образцов, нагревавшихся током в атмосфере аргона, составили $T_{tp} = 4$ кК, $p_{tp} = 10.5$ МПа. В экспериментах авторов графитовые образцы разрушались, когда температура была на $\cong 0.7$ кК меньше, а давление аргона как минимум на два порядка меньше.

Перед разрушением образца темп роста его температуры и падение напряжения на нем при неизменном токе увеличивались с ростом температуры [21]. При $T \cong 3.2$ кК темп роста температуры и напряжения составлял соответственно $\cong 2$ К/с и $\cong 5$ мВ/с, а при $T \cong 3.0$ кК темп изменения этих величин был на порядок меньше. При температуре свыше 3.0 кК вблизи поверхности образца появлялись движущиеся темные области (“тени”), которые скользили вдоль проточки со скоростью 1–10 см/с. При попадании “теней” в поле зрения пирометра кратковременное снижение его показаний могло достигать $\cong 1$ кК [21]. После возникновения дуги “тени” исчезали. Повидимому, “тени” представляют собой плазменно-пылевые потоки (см. раздел 3.2).

Дуга возникала после скачка напряжения на образце с $\cong 12$ до $\cong 35$ В, которое через ~10 мс снижалось до $\cong 25$ В. После скачка напряжения появлялось яркое свечение вблизи поверхности образца, это возникал шунтирующий разряд. Сна-

чала размер зоны локализации разряда на поверхности образца составлял 1–3 мм. Видимый зазор шириной ≈ 0.1 мм между двумя частями образца мог появиться через ≈ 0.5 с после скачка напряжения. Обычно из-за переноса вещества вдоль поверхности начальный зазор перекрывался, при этом падение напряжения на образце практически не изменялось. Диаметр образца в зоне локализации разряда уменьшался за счет испарения и выброса микрочастиц. Окончательный разрыв между двумя частями образца устанавливался через ~ 10 с после скачка напряжения, при этом перемишка между ними размером ≈ 0.5 мм отлетала как единое целое.

На рис. 1 приведены кадры скоростной видеосъемки разрушения перемишки в опыте № 185 ($p_0 = 49$ кПа, $I = 132$ А), интервал между кадрами – 0.83 мс (на всех рисунках анод слева). Температура образца была около 3.6 кК. Весь процесс разрушения перемишки длился ≈ 5 мс. Видно, как частица размером ≈ 0.5 мм вытягивает за собой поверхность анода (рис. 1а–1в). После отрыва частицы возмущение на поверхности анода исчезло (рис. 1г). Осциллограмма напряжения на разряде не зафиксировала особенностей в момент разрушения перемишки, напряжение на дуге оставалось на уровне 20 В.

2.2. Релаксация поверхности анода

Характер релаксации поверхности анода при разрушении перемишки, показанный на рис. 1, указывает на наличие пленки расплава. Об этом же свидетельствует реакция поверхности анода на его бомбардировку частицами, вылетающими с поверхности катода, и на гашение дуги, когда ток обрывался за ~ 10 мс.

Скоростная видеосъемка показала, что после разрушения перемишки катод с интервалом времени ~ 1 мс “выстреливал” микрочастицы размером ~ 0.1 мм со скоростью ~ 10 м/с. Значительно реже (с интервалом ~ 10 с), с катода могли вылетать частицы размером ≈ 0.5 мм, имевшие скорость ~ 1 м/с. Выброс микрочастиц с анода наблюдался крайне редко. На рис. 2 приведены кадры скоростной съемки электродов в опыте № 134 ($p_0 = 15$ кПа, $I = 120$ А), температура анода – 3.5 кК. Съемка проводилась под углом 45° к оси образца, интервал между кадрами – 1.7 мс. На рис. 2а виден вытянутый из-за большого времени экспозиции кадра (0.5 мс) след вылетевшей с катода частицы, породившей брызги при своем соударении с анодом (рис. 2б и 2в).

Сброс частиц при гашении дуги, который происходил из наиболее нагретой области анода, во многих экспериментах фиксировался бытовой видеосъемкой. На рис. 3а, 3б с интервалом 0.2 с приведены кадры гашения дуги в опыте № 177 ($p_0 = 44$ кПа, $I = 137$ А). На рис. 3а видны “брызги”, сносимые потоком плазмы вдоль поверхности анода. Скоростная съемка в эксперименте

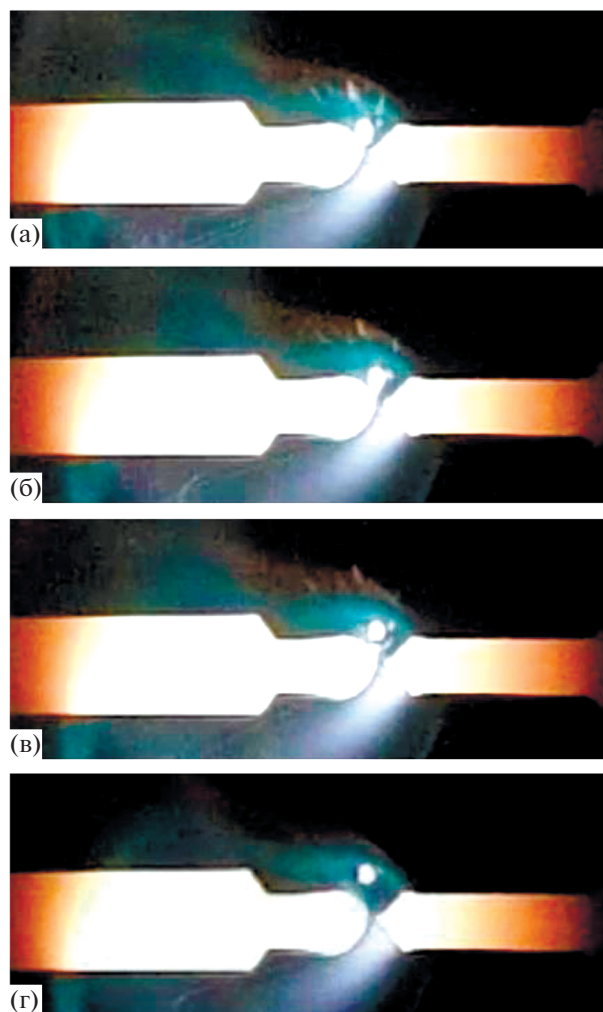


Рис. 1. Скоростная видеосъемка разрушения перемишки в опыте № 185.

№ 134 ($p_0 = 15$ кПа, $I = 120$ А) позволила детализировать процесс релаксации поверхности анода. Перед гашением температура анода была 3.55 кК. Сброс микрочастиц с торцевой поверхности анода, продолжавшийся ≈ 20 мс, происходил в две стадии. Наиболее интенсивно частицы сбрасывались первые ≈ 5 мс, после чего наступила пауза, длившаяся ≈ 3 мс. Затем “брызги” появились снова, но уменьшились в размерах. Характерная скорость частиц составляла ≈ 0.5 м/с.

Термограммы остывания анода после выключения дуги приведены в разделе 2.3.4.

2.3. Дуговой разряд при давлении аргона менее 10 кПа

2.3.1. Возникновение дуги. В дуговых разрядах на тугоплавких электродах уменьшение давления газа обычно приводит к снижению плотности тока на электродах и, как следствие, к уменьшению их температуры [25]. Разряд при низком давлении производился двумя способами. В первом случае

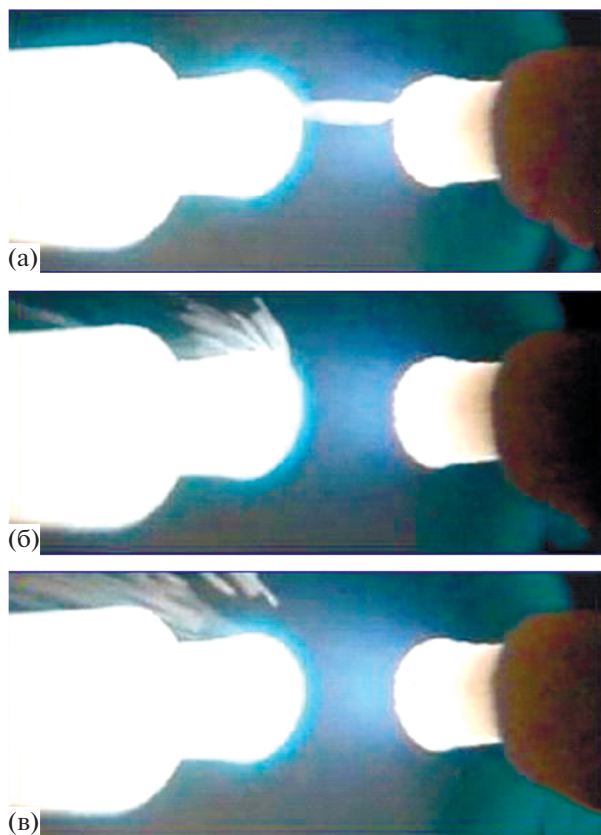


Рис. 2. “Брызги” с анода после удара частицы, вылетевшей с катода; опыт № 134.

образец предварительно выдерживался при фиксированном токе и давлении аргона $\cong 50$ кПа, после возникновения дуги проводилась откачка камеры. При втором способе выдержка образца

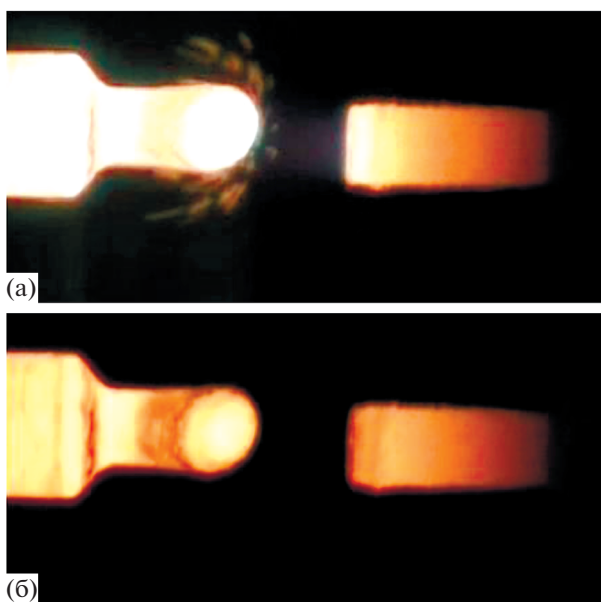


Рис. 3. Гашение дуги в опыте № 177.

осуществлялась при давлении 4–10 кПа. В условиях обсуждаемых далее экспериментов давление аргона на один–два порядка превышало давление насыщенного пара углерода (см. раздел 3.2).

На рис. 4 представлены термограммы образцов при возникновении дуги, давление аргона составляло от 4 до 10 кПа. На термограммах отсутствуют кратковременные “выбросы” температуры за пределы диапазона пирометра (3.9 кК), которые могли наблюдаться при давлении $\cong 50$ кПа [21, 22]. Возникновение дуги при давлении около 50 кПа сопровождалось скачком температуры, при котором за ~ 10 мс она увеличивалась как минимум на 0.3 кК [21, 22]. Как следует из рис. 4, этот скачок температуры составлял 0.1–0.2 кК и снижался с уменьшением давления. Температура образца в начальной стадии дуги была в среднем на 0.1–0.2 кК меньше, чем при давлении $\cong 50$ кПа.

На рис. 5 приведены четыре кадра съемки бытовой камерой разрушения образца в опыте № 219 ($I = 127$ А, $p_0 = 10$ кПа). На первом кадре (рис. 5а) появилось свечение плазмы вокруг образца. Снизу видна радиальная струйка плазмы толщиной около 0.3 мм, вокруг плазмы наблюдаются фрагменты “теней”, на следующем кадре они исчезли. В течение примерно 1 с после возникновения дуги вид образца практически не изменялся, затем на его поверхности стали образовываться и исчезать выступы и впадины, от кадра к кадру изменение локального рельефа достигало 0.3 мм. Подобные изменения геометрии образца могут объясняться образованием локальных зон расплава. В начальной стадии неоднократно наблюдался выброс частиц. Самая крупная частица (размером около 2 мм) отделилась от поверхности образца через 4.6 с после возникновения дуги.

Кадр на рис. 5б снят через 17.6 с после возникновения дуги. К этому моменту времени внизу центральной части проточки образовался темный нарост протяженностью около 3 мм, температура

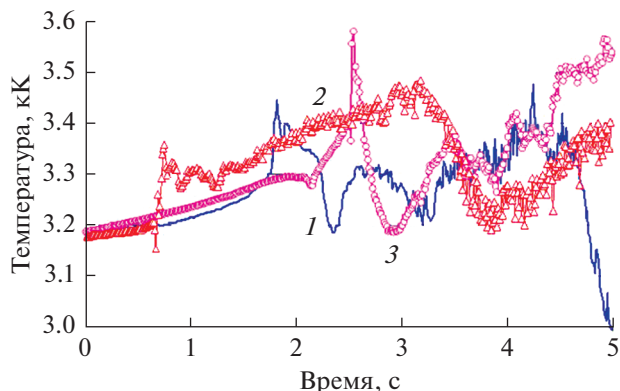


Рис. 4. Термограммы образцов в начальный момент горения дуги: 1 – № 221 ($p_0 = 4$ кПа, $I = 117$ А), 2 – № 200 (7, 173), 3 – № 219 (10, 127).

которого составляла около 2.8 кК, в то время как температура в центре образца изменялась в диапазоне 3.2–3.6 кК.

На рис. 5в приведен последний кадр (через 31.48 с после кадра на рис. 5а), на котором нет зазора между катодной и анодной частями образца. На следующем кадре (рис. 5г) началось отделение перемычки между ними, ее фрагменты видны внизу кадра (через 0.08 с после кадра на рис. 5в). Ширина образовавшегося зазора между электродами составила около 2 мм. Electrodes имеют рваные края, тогда как при высоком давлении после образования зазора электроды были округлой формы [21]. Такую же форму приобрели электроды и в опыте № 219 примерно через 5 с после разрушения перемычки. Образование зазора между частями образца при низком давлении аргона требовало втрое больше времени, чем при давлении 50 кПа.

Отметим, что темный нарост в центральной части образца, по-видимому, представлял собой полупрозрачную пленку. На это указывает совпадение профилей анода на рис. 5б и 5г.

В этом эксперименте перед возникновением дуги температура образца при токе 127 А увеличилась с 2.95 кК до 3.4 кК, а напряжение на нем — с 11 до 12 В. Максимальная температура образца находится из баланса энергии:

$$T = \left(\frac{4I^2 \rho_e}{\pi^2 \epsilon_r \sigma_0 d_0^3} \right)^{0.25}. \quad (1)$$

Из уравнения (1) следует, что в опыте № 219 ($d_0 = 2.8$ мм) к моменту возникновения дуги удельное сопротивление графита достигло $\rho_e \cong \cong 20$ мкОм, т.е. увеличилось вдвое по сравнению с исходным значением. Размер области с возросшим удельным сопротивлением, оцениваемый по увеличению падения напряжения на образце (~ 1 В), составлял примерно 5 мм.

При возникновении дуги напряжение на образце скачком возросло, после чего оставалось на уровне 20 В вплоть до образования зазора, при этом ток уменьшился до 124 А. Возникновение шунтирующего разряда (рис. 5а) указывает на резкое увеличение удельного сопротивления образца, которое, по-видимому, было локализовано в достаточно узкой области. Судя по размеру свечения струи плазмы, ширина этой области составляла около 0.3 мм. Зона возникновения дуги была смещена на 1 мм от центра проточки в сторону катодной части (рис. 5а). В большинстве опытов шунтирующий разряд возникал на расстоянии 1–3 мм от центра проточки.

Как следует из термограммы образца № 219 на рис. 4, через 0.5 с после скачка температуры она кратковременно уменьшилась до 3.18 кК. Если принять, что удельное сопротивление центральной части образца ρ_e осталось на уровне 20 мкОм, то

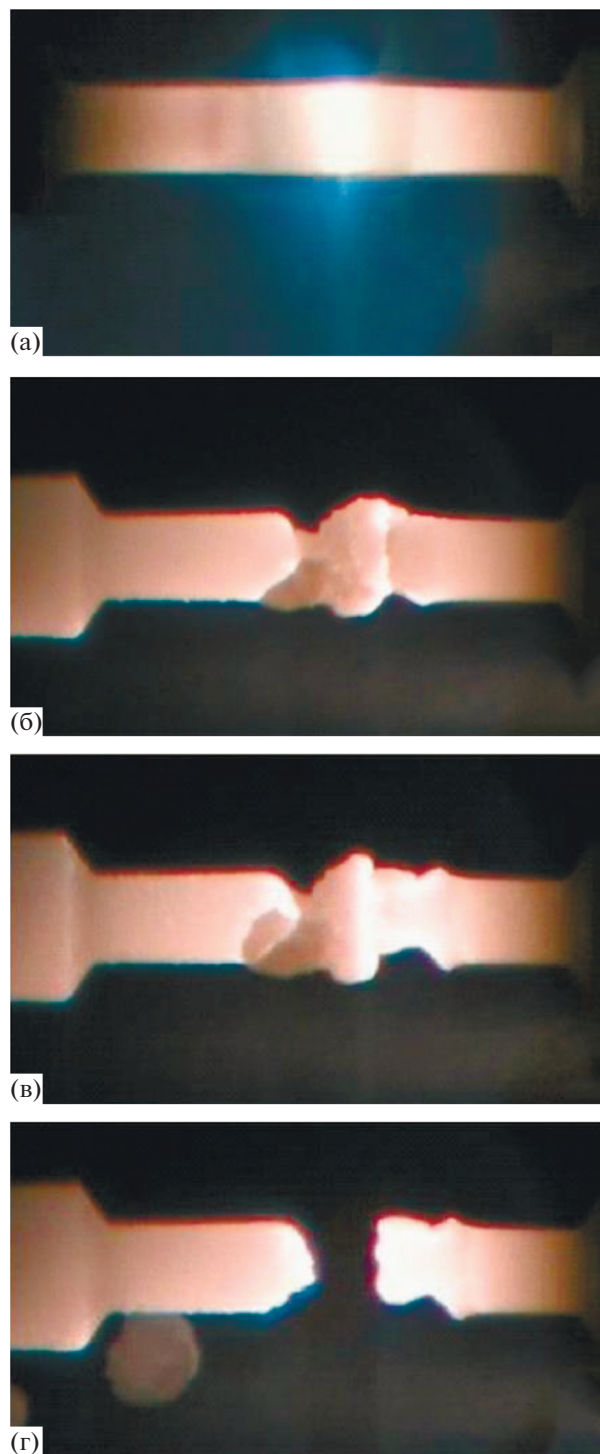


Рис. 5. Разрушение образца № 219.

из (б) следует, что ток через образец составлял примерно 110 А, соответственно шунтирующий ток дуги был около 15 А.

Считается, что доля электронного тока S_e на поверхности катода дугового разряда должна превышать 0.5 [26]. В стационарной дуге электрон-

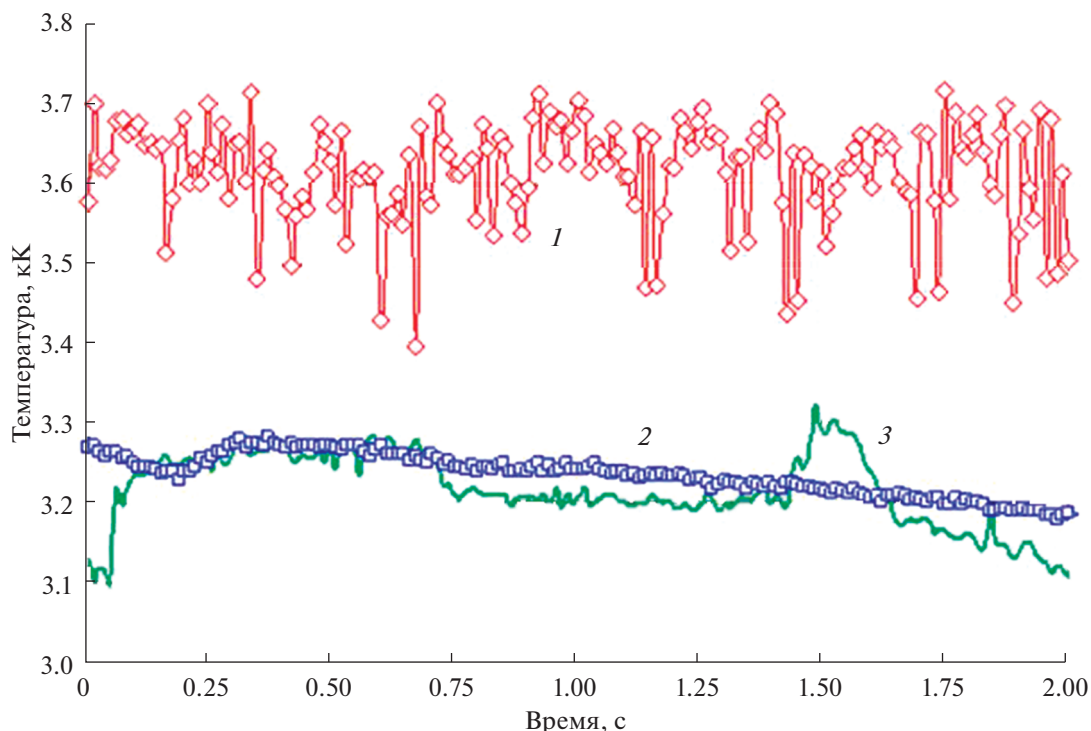


Рис. 6. Термограммы анода в опыте № 186 при давлениях 40 (1), 7 (2) и 4 кПа (3).

ный ток на графитовом катоде обусловлен в основном термоэлектронной эмиссией (ТЭЭ), плотность тока которой рассчитывается по формуле Ричардсона–Дэшмана [26]

$$j_{em} = A_0 T_c^2 \exp\left(-\frac{\Phi}{k_B T_c}\right), \quad (2)$$

где $A_0 = 120 \text{ А}/(\text{см}^2 \text{ К}^2)$ – эмиссионная постоянная, $\Phi = 4.7 \text{ эВ}$ – работа выхода графита [27], k_B – постоянная Больцмана.

Из формулы (2) следует, что в опыте № 219 в начальный момент ток ТЭЭ составлял $\sim 10 \text{ А}$. Эта оценка подтверждает, что ток шунтирующего разряда был невелик ($S_e \cong 0.5$), и в течение $\cong 0.5 \text{ с}$ после его возникновения основной ток ($\cong 80\%$) проходил через образец. По оценкам, приведенным в работе [21], после возникновения дуги удельное сопротивление перемычки между частями образца как минимум на порядок превышало исходное удельное сопротивления графита.

2.3.2. Геометрия анода. В большинстве экспериментов дуга возникала при давлении около 50 кПа, после чего камера откачивалась при фиксированном токе. При уменьшении давления напряжение на образце изменялось немонотонно, при давлении около 10 кПа оно было минимально. В опыте № 184 при токе дуги 112 А минимальное напряжение составило около 16 В, при 50 кПа напряжение на дуге было $\cong 20 \text{ В}$, при давлении 0.3 кПа – около 28 В.

При токах дуги свыше 100 А уменьшение давления до 10 кПа приводило к монотонному снижению напряжения. В опыте № 190 ($p_0 = 85 \text{ кПа}$) откачка производилась при токе 73 А. После снижения давления до 80 кПа с анода начались выбросы шлейфа частиц, который перекрывал весь межэлектродный промежуток. При этом фиксировались скачки напряжения с 20 до 35 В, длившиеся $\sim 10 \text{ мс}$. Выброс частиц прекратился, когда давление стало меньше 50 кПа. Температура анода в этом эксперименте составляла $\cong 3.6 \text{ кК}$.

В опыте № 186 при фиксированном токе 101 А за 30 с давление аргона уменьшалось с 40 до 4 кПа. На рис. 6 приведены фрагменты термограмм анода при начальном и конечном давлениях, а также в процессе откачки при давлении около 7 кПа. При снижении давления исчезли пульсации температуры, которые могут быть связаны с наличием на поверхности анода слабопроводящей пленки. Если толщина этой пленки достаточно велика, то разряд стремится сместиться вдоль поверхности. При снижении температуры анода пленка становится тоньше либо вовсе исчезает. При давлении менее 10 кПа максимальная температура анода достигала 3.3 кК.

На рис. 7 приведены кадры видеосъемки образца № 186. Кадр на рис. 7а получен при давлении 8 кПа, когда анод еще сохранял исходную округлую форму. При снижении давления до 7 кПа на его торцевой поверхности начал образовываться темный “нарост”. При снижении давле-

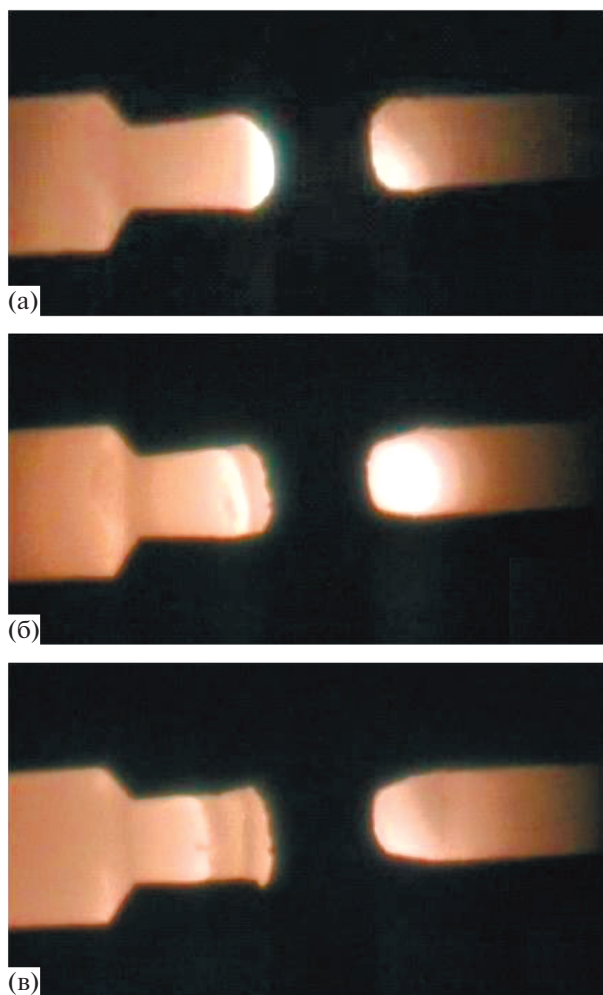


Рис. 7. Изменение геометрии анода со временем в опыте № 186: (а) – $p_0 = 8$ кПа, $T_a = 3.26$ кК; (б) – 4, 3.14; (в) – 4, 3.20.

ния до 4 кПа (рис. 7б) “нарост” стал распространяться вдоль боковой поверхности анода со скоростью около 50 мкм/с. Кадр на рис. 7б снят через $\cong 1$ с после того, как давление в камере стало равным 4 кПа. Через $\cong 12$ с вид анода практически установился (рис. 7в).

В опыте № 191 ($p_0 = 47$ кПа, $I = 134$ А) к моменту разрыва между электродами анод принял форму “булавы” с максимальным диаметром 3.6 мм ($d_0 = 2.7$ мм). Подобная геометрия анода наблюдалась при давлении аргона свыше 10 кПа (рис. 1, 3) [21]. При токе 88 А давление в камере было уменьшено до 1 кПа. При промежуточном давлении (около 5 кПа) на торце анода образовался “нарост”, аналогичный показанному на рис. 7б. После установления давления 1 кПа “нарост” исчез, и анод принял форму цилиндра (рис. 8а). На рис. 8а–8г первые четыре кадра (а–д) сняты подряд с интервалом 40 мс, последний (рис. 8д) – через 180 с. Эти кадры показывают, что поверхность анода

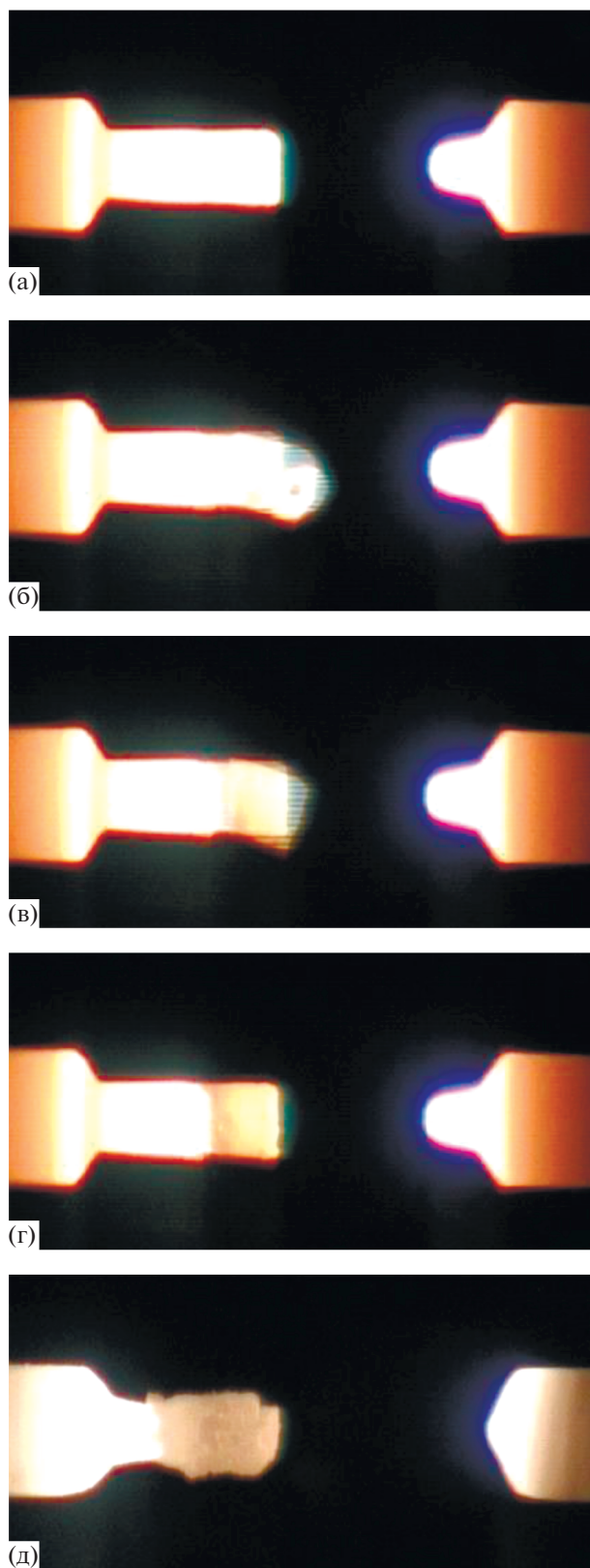


Рис. 8. Электроды разряда в опыте № 191, $p = 1$ кПа, $I = 88$ А.

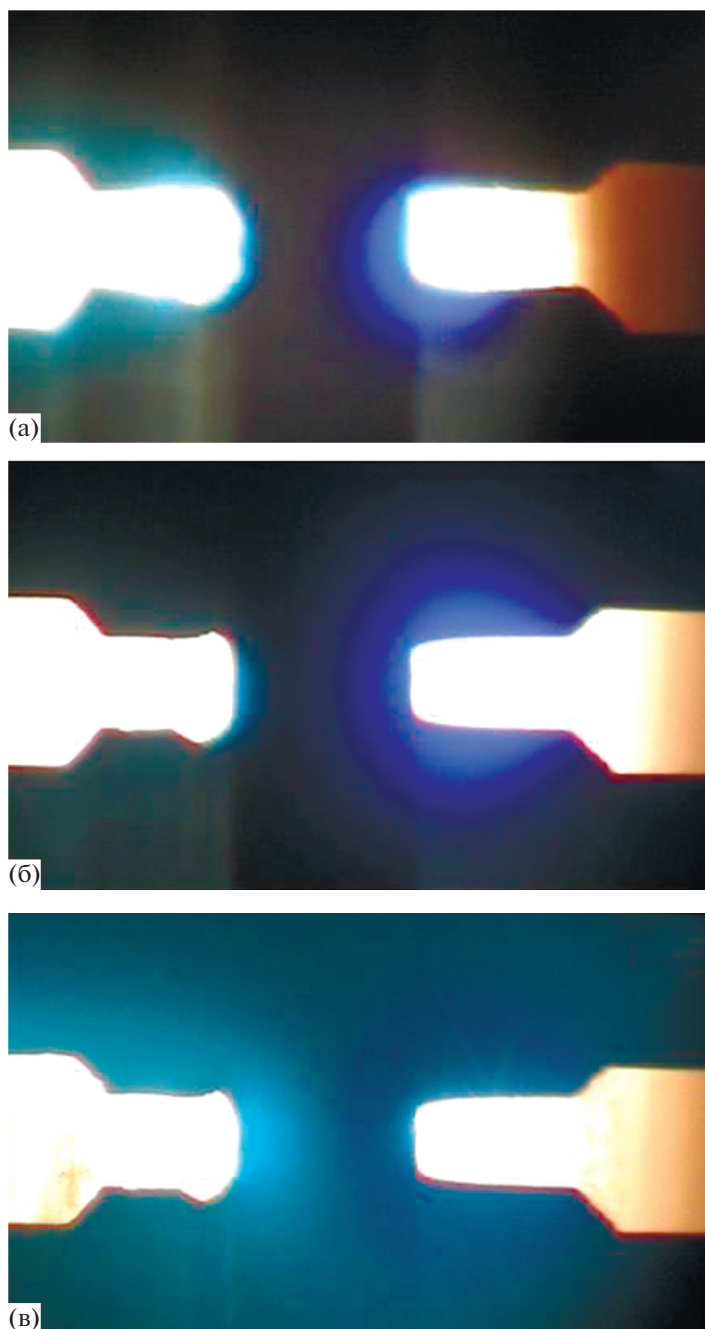


Рис. 9. Электроды разряда в опыте № 193 при $p = 1$ (а) и 0.7 кПа (б).

могла изменяться за короткое время и с него происходил сброс частиц размером около 3 мм. Со временем скорость изменения геометрии анода заметно возросла. Спустя 15 с после кадра на рис. 8г начал формироваться темный “нарост”, имевший температуру около 2.7 кК (рис. 8д). “Нарост”, по-видимому, являлся слабо проводящим, так как ток замыкался в более удаленной области анода, разогревая ее до $\cong 3.3$ кК. “Нарост” мог смещаться вдоль анодного выступа на расстояние ~ 0.1 мм. При

давлении 1 кПа по мере трансформации анода напряжение на дуге увеличилось с 18 до 23 В.

Сброс крупных частиц с анода при давлении аргона ~ 1 кПа наблюдался неоднократно. В опыте № 150 ($p = 3$ кПа, $I = 84$ А) с торца анода слетел “нарост” диаметром около 3 мм, под которым была гладкая поверхность. После этого на осциллограмме напряжения на дуге пропали хаотические пульсации с частотой ~ 10 кГц и амплитудой $\cong 5$ В.

Отметим, что на рис. 8 приведены два свидетельства существования жидкого углерода. Первое – это образование “нароста”, которое может быть объяснено застыванием расплава. Второе – это сглаживание профиля анода вблизи края проточки (см. рис. 8г и 8д).

2.3.3. Геометрия катода. При уменьшении давления аргона размер катодного пятна увеличивался, при давлении около 2 кПа снижение останавливалось, при этом прекращался выброс микрочастиц с катода. Если давление аргона превышало 0.3 кПа, то при фиксированном токе наблюдалось неподвижное пятно. В опыте № 191 (рис. 8) при уменьшении тока дуги до 66 А возникло контрагированное пятно размером ~1 мм, перемещавшееся по поверхности со скоростью ~1 см/с. Аналогичная контракция происходила, если давление в камере становилось менее 0.3 кПа.

Необычно повел себя разряд в опыте № 193. В этом эксперименте при токе 122 А давление в камере было снижено с 85 до 0.7 кПа. На рис. 9а, 9б приведены кадры видеосъемки образца при давлении аргона 1 и 0.7 кПа соответственно; интервал между кадрами – 22 с. Как видно, внешний вид катода за это время заметно изменился. Кадр на рис. 9б, который был снят через 10 с после установления давления, – последний перед контракцией разряда. Через 40 мс характер свечения плазмы вблизи электродов изменился и начался выброс частиц с катода. На рис. 9в (80 мс после кадра 9б) изменения характера разряда стали более наглядными. Термограмма катода в момент контракции приведена на рис. 10, температура катода перед контракцией оставалась практически постоянной. Контракция возникла при фиксированных значениях тока и давления аргона, чего не наблюдалось в других экспериментах. Также существенно, что контракция наступила при неизменной температуре катода. Возможно, перед контракцией застыла пленка расплава на поверхности катода, способствовавшая поддержанию его требуемой температуры.

Перед контракцией температура катода была 3.23 кК (рис. 10), соответственно, ток ТЭЭ, рассчитанный по формуле (2) с учетом геометрии катода (рис. 9б), составлял 63 А, т.е. доля тока ТЭЭ – $S_e = 0.52$. Эта оценка доли электронного тока близка к характерному значению [26], что косвенно подтверждает сравнительно низкую погрешность определения истинной температуры графита (~1%).

Температура анода в этом опыте при давлении 0.7 кПа изменялась в диапазоне 3.1–3.3 кК. При этом наблюдались быстрые изменения геометрии анода, в том числе и выглядевшие как течение пленки расплава по поверхности.

2.3.4. Термограммы остывания анода. На рис. 11 приведены термограммы остывания четырех образцов при выключении тока. В трех опытах из-

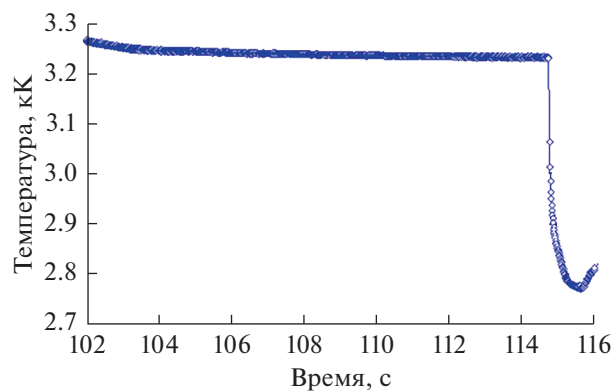


Рис. 10. Термограмма катода в опыте № 193: $I = 121$ А, $p = 0.7$ кПа.

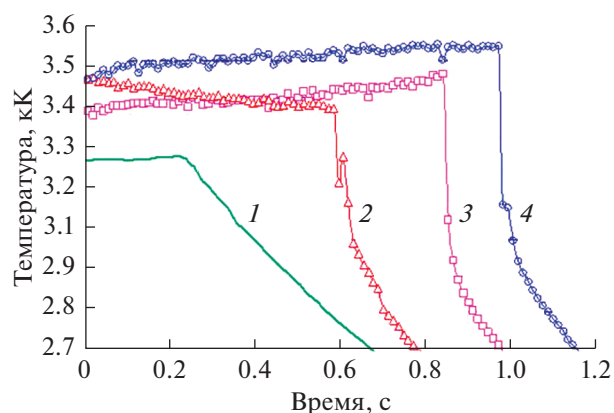


Рис. 11. Термограммы остывания образцов № 220 (1), № 225 (2), № 213 (3), № 134 (4) после выключения тока.

мерялась температура анода, а в опыте № 220 – температура образца, который выдерживался при токе 190 А в течение ~10 с и не разрушился.

Динамика остывания анодов резко отличалась от динамики остывания образца № 220, для которого наблюдалось плавное изменение температуры. Характерная термограмма остывания анода зарегистрирована в опыте № 213 ($I = 122$ А, $p_0 = 20$ кПа), когда температура анода скачком (за ~10 мс) уменьшилась на 0.4 кК (с 3.46 до 3.05 кК). Подобный характер изменения температуры может означать, что после выключения тока с анода происходил сброс более нагретого поверхностного слоя (раздел 2.2, рис. 3).

В опыте № 225 ($I = 115$ А, $p_0 = 4$ кПа) после возникновения дуги на поверхности анода образовался “нарост”, подобный показанному на рис. 7б. После того как “нарост” отлетел и поверхность анода стала гладкой, ток был выключен. Перед выключением тока температура анода была 3.37 кК, после выключения снизилась до 3.1 кК, но при этом при температуре около 3.2 кК фиксирова-

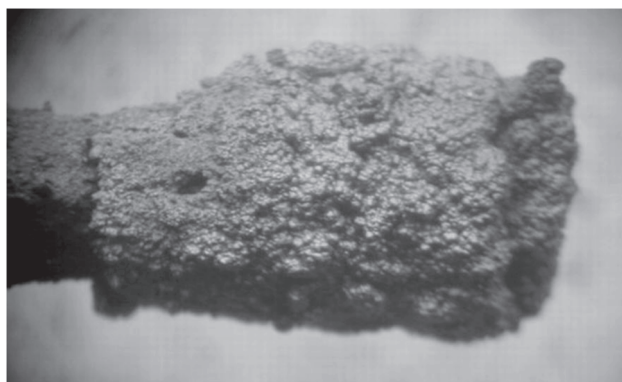


Рис. 12. Поверхность анода после опыта № 191: $I = 88$ А, $p = 1$ кПа.

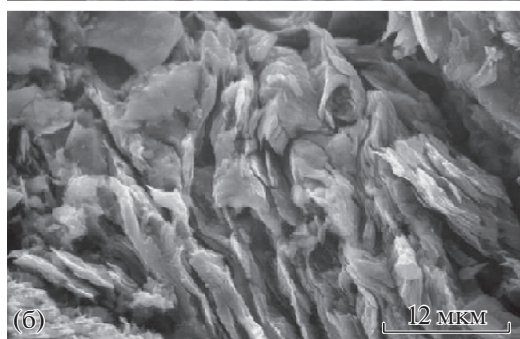
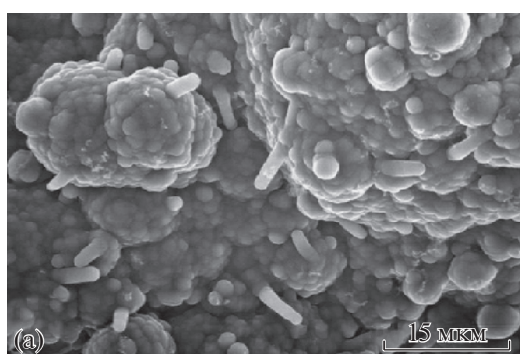


Рис. 13. Фотографии поверхности анода, полученные с помощью электронного микроскопа после опыта № 221 ($p = 4$ кПа, $I = 130$ А): (а) – боковая поверхность, (б) – торец.

лось “плато” длительностью около 20 мс. Аналогичное “плато” при температуре около 3.1 кК намечалось и в опыте № 134 ($I = 120$ А, $p_0 = 15$ кПа).

Из рис. 11 видно, что после скачкообразного уменьшения температуры до 3.1 кК скорость остывания анодов (~ 10 кК/с) на порядок превышала скорость остывания образца в опыте № 220 (~ 1 кК/с). Возможно, после выключения тока на поверхности анода происходили эндотермические твердофазные реакции.

2.3.5. Поверхность электродов после эксперимента. На рис. 12 показан анод после опыта

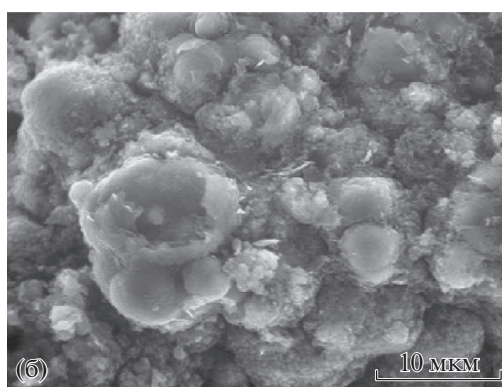
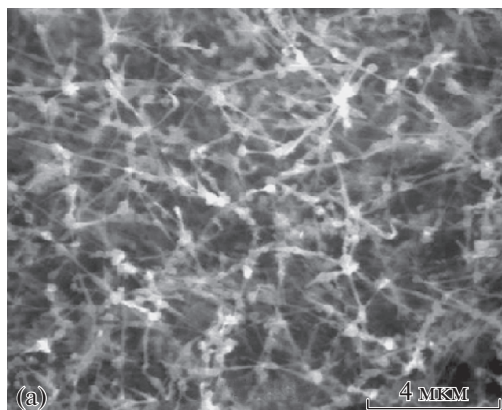


Рис. 14. Фотографии поверхности катода, полученные с помощью электронного микроскопа после опыта № 221 ($p = 4$ кПа, $I = 130$ А): (а) – торец, (б) – боковая поверхность.

№ 191, за 20 с до выключения дуги он виден на рис. 8д. Поверхность анода имеет “зернистый” вид, что может объясняться образованием локальных зон расплава из-за сравнительно низкой средней температуры анода. При давлении аргона $\cong 50$ кПа анод после эксперимента имел гладкую, спеченную поверхность [22].

На рис. 13 и 14 приведены фотографии электродов после опыта № 221, полученные с помощью электронного микроскопа Hitachi S 405A. Перед гашением дуги давление аргона было 4 кПа, ток дуги – 130 А. В этом эксперименте проводилась скоростная съемка гашения дуги. По сравнению с описанным ранее опытом № 134 ($p_0 = 15$ кПа) сброс частиц с анода при выключении дуги продолжался вдвое дольше. Сначала в течение $\cong 15$ мс частицы слетали из более нагретой периферии на стыке проточенной и непроточенной частей образца. Сброс частичек с торца анода начался после паузы, длившейся около 10 мс. Сброс частиц с боковой поверхности не наблюдался. Вид анода перед отключением тока примерно соответствовал аноду в опыте № 197 (рис. 8д), температура темного “нароста” была $\cong 2.8$ кК.

На фрагменте боковой поверхности анода (рис. 13а) видны округлые образования размером до 50 мкм, поверхность которых покрыта каплевидными частицами диаметром 1–5 мкм. На поверхности наблюдаются нитевидные кристаллы длиной до ~10 мкм и диаметром ~1 мкм. На торце анода (рис. 13б) фиксируются в основном смятые и скрученные пластины и их агрегаты. Торцевая поверхность катода имела в целом такой же вид, как и торец анода. Вместе с тем на ней обнаруживаются относительно протяженные области в виде колоний нитевидных кристаллов, образующих ажурную “путанку” (рис. 14а). На боковой поверхности катода наблюдались структуры двух типов: полиэдрические агрегаты, покрытые частицами в несколько сотен нанометров, и квазисферические образования диаметром до 10 мкм, причем по крайней мере некоторые из них были полые (рис. 14б).

Боковая и торцевая поверхности анода в опытах № 221 и № 134 ($I = 120$ А, $p_0 = 15$ кПа) имели одинаковый вид, несмотря на то что в опыте № 134 температура боковой поверхности анода перед выключением тока была на ≈ 0.7 кК больше, чем в опыте № 221 (см. рис. 11). Возможно, это свидетельствует о том, что поверхность анода в эксперименте № 221 сформировалась при промежуточной температуре (около 3.2 кК), которую имел анод в эксперименте задолго до выключения тока. В опытах № 134 и № 221 нитевидные кристаллы (рис. 13а) зафиксированы на боковой поверхности, с которой не наблюдался сброс частиц. По-видимому, такие же кристаллы имелись на застывшей капле углерода размером ~0.1 мм, оставшейся на поверхности образца № 168 после горения дуги длительностью ~1 с [22].

Для объяснения механизма роста нитевидных кристаллов кремния в работе [28] предложен VLS-процесс (vario-liquid-solid), в соответствии с которым эти кристаллы растут из жидкой фазы, над которой находится пересыщенный пар. В VLS-процессе важную роль играют катализаторы из благородных металлов, которые помещаются в расплав кремния.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

3.1. Температура плавления графита

При “быстром” нагреве графита [3–10] образование расплава при температуре ≈ 5 кК подтверждалось, главным образом, видом поверхности, структурными изменениями в графите после опытов и наличием “плато” на термограммах нагрева, соответствующих плавлению (и кристаллизации). При “медленном” нагреве [11–15] свидетельства существования жидкой фазы при температуре $T_m \approx 4$ кК получены непосредственно во время эксперимента.

Луммер в работе [11] описал структуры в виде “сот” и “рыбок”, возникавшие на поверхности графитового анода. Из анализа динамики этих структур был сделан вывод о существовании пленки расплава на поверхности при температуре ≈ 3.8 кК.

В экспериментах [12] графитовый образец, вращавшийся со скоростью до 700 оборот/с, нагревался лазерным излучением. При температуре около 3.8 кК на поверхности образца наблюдался пояс из жидкого углерода и фиксировались слетавшие с образца частицы округлой формы размером ~10 мкм.

В опытах [14, 15] графитовые электроды в дуговом разряде исследовались с помощью лазерного монитора, позволявшего наблюдать поверхность, экранированную излучением плазмы. Опыты проводились в воздухе при атмосферном давлении, ток дуги был 3–9 А. По данным [14, 15], в электродных пятнах, имевших размер ≈ 0.5 мм, происходило плавление графита. Для температуры поверхности анодного расплава в работе [15] приводится значение 4 кК, для температуры поверхности катода – 3.2–3.6 кК.

Свидетельства образования жидкого углерода, представленные в данной статье и в работах [21, 22], являются более многочисленными. При этом важно, что они получены в однотипных условиях. В данной работе существование пленки расплава на поверхности графитовых электродов подтверждается следующими признаками:

- характером релаксации поверхности анода при разрушении перемычки (рис. 1), при бомбардировке его частицами, вылетевшими с катода (рис. 2), и при выключении тока дуги (рис. 3);
- процессами кристаллизации на поверхности анода при давлении аргона менее 10 кПа (рис. 5, 7, 8),
- наличием плато длительностью ~20 мс на термограмме остывания анода при выключении тока (рис. 11) и др.

Эти признаки наличия расплава в целом представляются более наглядными, чем были описаны в [21, 22]. В работе [21] существование жидкой пленки на электродах обосновывалось, во-первых, тем, что первоначальный зазор между двумя частями образца, имевший ширину до 0.3 мм, обычно затягивался, причем это могло происходить неоднократно. Далее, после зажигания дуги, анод приобретал округлую форму в виде булавки (рис. 1). За время эксперимента длина анода могла уменьшиться на ≈ 5 мм, но его геометрия оставалась прежней. Постоянство формы анода объяснялось образованием на поверхности жидкой пленки, которая сносилась потоком плазмы вдоль боковой поверхности. В более холодной области анода расплав мог застывать, образуя “ступеньку” высотой ~0.1 мм. На электродах наблюдались локальные обратимые деформации

поверхности со временем жизни ~ 0.1 с. В работе [22] описана поверхность графитовых электродов после воздействия дуги длительностью ~ 1 с. Вид поверхности образца не изменялся, но на ней были зафиксированы застывшие капли углерода размером ~ 0.1 и ~ 0.25 мкм, а на торцевой поверхности катода – каплеобразные выступы размером до 0.3 мм.

В работах [21, 22] для температуры плавления было приведено значение 3.3–3.5 кК. Совокупность полученных данных позволяет сделать вывод о том, что на самом деле температура плавления несколько меньше и составляет около 3.2 кК. При этой температуре образуется “нарос” на поверхности анода при давлении аргона менее 10 кПа и наблюдается плато на термограмме анода при выключении дуги (рис. 11). По нашим данным температура плавления заметно меньше значений, полученных не только при “быстром”, но и при относительно “медленном” нагреве графита.

Следует отметить, что в экспериментах [11, 12, 14, 15] образцы не выдерживались при высокой температуре, тогда как по данным [21, 23] разрушение образца определяется не только его температурой, но и временем выдержки. В опыте № 181 ($p_0 = 89$ кПа) дуга возникла при температуре образца $\cong 3.2$ кК ($I = 142$ А), но за $\cong 4 \times 10^2$ с до этого ток кратковременно был увеличен до 175 А, что привело к возрастанию температуры до 3.35 кК. Разрушения образца не произошло, хотя он выдерживался при этой температуре в течение ~ 10 с.

В работе [13] графитовые образцы выдерживались при температуре 3–3.5 кК в течение 10^2 – 10^3 с, давление аргона было 0.25 МПа. Исследовались образцы в виде модели абсолютно черного тела (АЧТ) и в виде плавкого предохранителя (ПП). Образцы в виде ПП имели проточку диаметром 3 мм и длиной 6 мм. Образцы в виде модели АЧТ представляли собой систему полых соосных графитовых цилиндров. В экспериментах [13] мощность нагрева увеличивалась ступенчато с шагом по времени от 15 до 300 с. В наших экспериментах при фиксированном токе его мощность из-за роста напряжения на образце за все время выдержки ($\sim 10^3$ с) плавно возрастала на $\sim 10\%$.

В работе [13] температура плавления оценивалась по температуре разрушения образца. Для образцов в виде модели АЧТ эта температура составила 3.63–3.74 кК, для образцов в виде ПП максимальная цветовая температура была около 3.5 кК. Вместе с тем в двух опытах с образцами в виде ПП цветовая температура пленки расплава, стекавшей по образцу, оказалась равной 3.04 и 3.09 кК. Авторы работы [13] сочли, что эта температура слишком низка для жидкого углерода, а на самом деле в этих экспериментах измерялась температура твердого графита, по которому стекал прозрачный расплав.

Истинной температуре плавления 3.2 кК соответствует яркостная температура 3.05 кК, которая практически совпадает с цветовой температурой пленки расплава из опытов [13], измеренной на длинах волн 0.8 и 1 мкм. Таким образом, температура плавления графита, который длительное время ($\sim 10^2$ с) выдерживался при температуре около 3 кК, оказалась близка к полученной в настоящей работе. Как следует из данных [13], более низкая температура пленки (3.04 кК) была получена для образца, который выдерживался при температуре около 3 кК примерно в пять раз дольше, чем образец, по которому стекала пленка с температурой 3.09 кК.

Зависимость температуры плавления графита от условий высокотемпературной выдержки свидетельствует в пользу гипотезы [2] о возникновении в нем твердофазных превращений при температуре около 3 кК. Однако в настоящих экспериментах фазовый состав образцов оказался более сложным, чем предполагалось в работе [2]. В [17, 18] описаны результаты анализа графитовых образцов после длительной выдержки при температуре около 3 кК. Исследовались такие же образцы, что и в опытах, описанных в разделе 3. Применялись различные методы анализа: оже-спектроскопия, рамановская спектроскопия, рентгеноструктурный анализ (РСА), метод характеристических потерь электронов, стокс-поляриметрия. В этих работах показано, что на поверхности образцов образовывались нанокристаллы графита, соединенные между собой полимерными углеродными нитями (карбином) длиной до 3 нм. В спектре комбинационного рассеяния была зафиксирована линия 1343 см $^{-1}$, которая может быть результатом суперпозиции линий алмаза 1332 см $^{-1}$ и графита 1350 см $^{-1}$ [18]. Это является косвенным свидетельством образования наноразмерных алмазоподобных структур.

В работе [21] показано, что после выдержки образца в течение 4×10^3 с при температуре около 3 кК на его поверхности формируются “рулоны” высотой до 1 мкм и длиной до 10 мкм. Эти структуры с очевидными оговорками могут быть отнесены к графитоподобным или графеноподобным. Примерно такой же вид имели структуры, образовавшиеся на поверхности графита при облучении его протонами с энергией 50 кэВ и флюенсом 4×10^{15} см $^{-2}$ [29].

Данные работ [17, 18] согласуются с результатами [13]. По данным [13], в спектре рамановского рассеяния образца в виде АЧТ после выдержки при температуре 2.8–3.0 кК зафиксирована линия карбина 1061 см $^{-1}$. При более высокой температуре РСА показал наличие кубического алмаза, содержание которого в поверхностном слое достигало 1.5% (по объему).

В работах [17, 18] твердофазные превращения исследовались после выдержки при температуре

графита менее 3.1 кК, к моменту достижения максимальной температуры ($\cong 3.3$ кК) степень превращений могла стать более высокой. Во время горения дуги ($\sim 10^2$ с) температура анода превышала 3 кК, поэтому в графите могли продолжаться твердофазные превращения. Возможно, это объясняет, почему оцениваемая температура плавления оказалась несколько меньше характерной температуры разрушения образца ($\cong 3.3$ кК) и почему в опыте № 197 со временем ускорился процесс изменения геометрии анода.

По-видимому, фазовый состав поверхности образцов перед плавлением являлся сложным, возможно, на ней присутствовали и другие фазы углерода, в том числе и нестабильные. На это косвенно указывают особенности процессов на аноде после выключения тока, а именно:

- высокая скорость остывания анодов (рис. 11);
- сброс поверхностного слоя (рис. 3);
- качественное отличие поверхности анода, с которого происходил сброс частиц (рис. 13б), от той, с которой сброс частиц не наблюдался (рис. 13а).

Интенсивные выбросы микрочастиц с анода в опыте № 190, когда давление аргона снижалось от 80 до 50 кПа, также, возможно, свидетельствуют о наличии на поверхности нестабильной фазы углерода.

Оцениваемое значение температуры плавления заметно меньше теоретического значения (3.65 кК), полученного в работе [19] при анализе “медленного” нагрева. Теоретические результаты зависят от выбора потенциала межчастичного взаимодействия. Значение температуры плавления графита в зависимости от выбора этого потенциала может составлять 3.75 или 4.25 кК [30].

Плавление – это смещение атомов в кристаллической решетке, испарение – уход атомов из нее, поэтому можно ожидать корреляции между температурой плавления T_m и теплотой испарения Q_{ev} . На рис. 15 приведена зависимость температуры T_m от теплоты испарения для первых 94 химических элементов из Периодической таблицы Д.И. Менделеева (от водорода до кюрия) за исключением углерода и мышьяка, который не плавится. На рис. 15 выделен кремний – химический элемент, наиболее близкий к углероду. Данные о свойствах большинства элементов (89 из 94) взяты со страниц, посвященных этим элементам в англоязычной версии Википедии (например, см. страницу для водорода¹), для остальных элементов данные взяты аналогично со страниц русскоязычной и франкоязычной версий Википедии.

На рис. 15 также построена линейная интерполяция зависимости $T_m(Q_{ev})$:

¹ <https://en.wikipedia.org/wiki/Hydrogen>, данные на 03.10.2019 г.

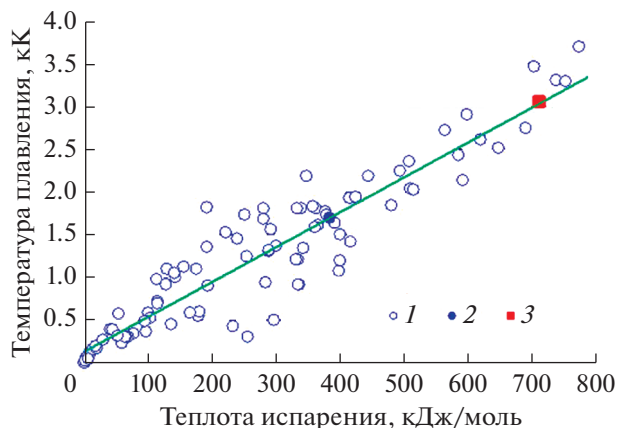


Рис. 15. Зависимость температуры плавления химических элементов от теплоты испарения (сублимации): 1 – химические элементы, кроме кремния; 2 – кремний; 3 – углерод (“расчет”).

$$T_m = 0.0041Q_{ev} + 0.13. \quad (3)$$

Рис. 15 характеризуется большим разбросом точек, однако коэффициент корреляции функции (3) довольно высок – 0.87, при этом линейная зависимость (3) “проходит” через кремний. Если использовать более “старые” данные из справочника [27], то коэффициенты линейной зависимости практически совпадут с (3), но коэффициенты корреляции получатся несколько меньше – 0.84. Отличие использованных данных от [27] касается в основном значений теплоты испарения.

Литературные данные по теплоте испарения (сублимации) графита слабо отличаются. По данным работы [9], для пара атомов углерода $Q_{ev} = 712$ кДж/моль, из данных справочника [27] о давлении насыщенных паров $Q_{ev} = 696$ кДж/моль. На рис. 15 показана температура плавления углерода, рассчитанная по формуле (3), при $Q_{ev} = 712$ кДж/моль она составляет 3.05 кК. “Теоретическое” значение температуры плавления согласуется с результатами наших эксперимен-

Давление насыщенного пара углерода

Температура, кК	Давление (кПа) по данным работ			
	[27]	[2]	[4]	[9]
3.2	0.025	0.64	78	–
3.8	1	20	650	$\sim 10^2$
4.8	30	–	6.9×10^3	1.1×10^4
5.26	100	–	1.5×10^4	1.6×10^4
5.55	1.7×10^2	–	2.3×10^4	2.6×10^4

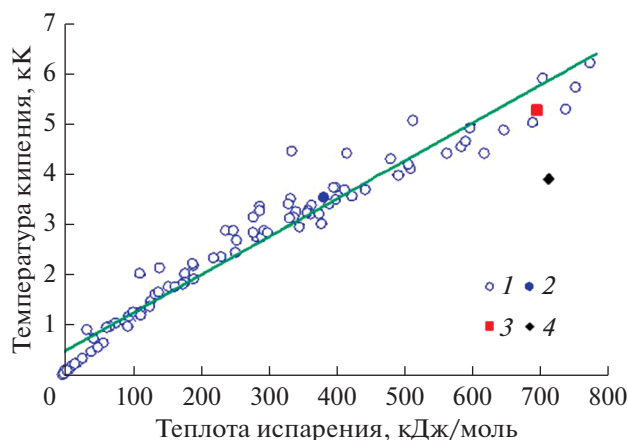


Рис. 16. Зависимость температуры кипения химических элементов при нормальном давлении от теплоты испарения: 1 — химические элементы, кроме кремния; 2 — кремний; 3 — углерод по данным [27], 4 — углерод по данным [9].

тов ($T_m \cong 3.2$ кК). Разумеется, подобный “расчет” температуры плавления носит иллюстративный характер, однако из данных на рис. 15 напрашивается вывод о том, что значение температуры плавления графита свыше 4 кК является аномально высоким.

Из проведенных экспериментов следует, что удельное сопротивление расплава значительно превышает удельное сопротивление графита. Данные об удельном сопротивлении жидкого углерода, полученном при “быстром” нагреве, существенно различаются. По данным [7], жидкий углерод представляет собой полупроводник или диэлектрик. По мнению авторов работ [1, 10], расплав углерода обладает металлической проводимостью.

3.2. Давление насыщенного пара углерода

Для оценки параметров тройной точки необходимы данные о зависимости давления насыщенных паров p_s от температуры на границах разделов “жидкость–пар” и “твердое тело–пар”. Классические методы измерения давления пара (методы Кнудсена или Ленгмюра) применимы только при давлении менее ~ 1 Па [31]. По данным [31], при температуре около 3 кК в паре углерода присутствуют атомы и молекулы углерода C_2 и C_3 , при этом коэффициент испарения молекул углерода α существенно меньше, чем у атомов. При температуре до 3.8 кК данные о давлении пара атомов углерода из [27] и [31] практически совпадают.

Давление пара из справочника [27] значительно (на два–четыре порядка) меньше давления, приводимого большинством авторов (см., например, работы [4, 8, 9, 13]). Этот факт иллюстрируют

данные таблицы, в которой приведены значения давления p_s из разных источников. Максимальная температура в таблице (5.55 кК) — это температура “поверхности Солнца”, которая была получена в анодном кратере угольной дуги при давлении воздуха $p_g = 2.5 \times 10^3$ кПа [11]. В [27] максимальное давление пара (100 кПа) достигается при температуре 5.26 кК, давление пара при температуре 5.55 кК рассчитано экстраполяцией данных [27]. В работе [4] данные о давлении p_s получены в диапазоне температур 4.8–7.0 кК, значения давления пара при меньших температурах рассчитаны экстраполяцией зависимости $p_s(T)$ из работы [4].

Данные справочника [27] косвенно подтверждаются результатами экспериментов [16, 21]. В работе [16] измерялась скорость испарения графитовых образцов G при температуре $\cong 3$ кК, в [21] получены данные о скорости изменения в дуге длины анода. При давлении аргона свыше 10 кПа можно было принять, что в дуге вещество с анода уносилось вследствие испарения. Тогда скорость изменения длины анода u_a рассчитывается из соотношения

$$u_a = \alpha \frac{gp_s}{\rho} \sqrt{\frac{m_a}{2\pi k_B T_a}}, \quad (4)$$

где m_a — масса испаренных частиц, g — эффективный коэффициент испарения (ЭКИ), который формально введен, чтобы учесть влияние противодавления на скорость испарения. По данным обзора [32], собственно коэффициент испарения графита составляет $\alpha \cong 1$.

В работе [21] из значений скорости u_a и данных о давлении пара из [27] по формуле (4) были оценены значения ЭКИ. В зависимости от режима горения дуги скорость u_a изменялась от 5 до 80 мкм/с, а характерное значение ЭКИ составляло 0.5. При использовании данных о давлении пара из работ [2, 4] значения ЭКИ получаются весьма низкими ($g = 10^{-2}$ – 10^{-4}). Отметим, что в данной работе даже при минимальном давлении аргона (~ 0.1 кПа) не наблюдалось запыления диагностических окон. Это означает, что давление p_s было всегда меньше давления газа. Этот факт согласуется с [27] и опровергает данные [2, 4].

Судя по данным [4, 9], в экспериментах [11] давление пара углерода в анодном кратере при температуре 5.55 кК на порядок превышало давление воздуха. В этом случае, как следует из формулы (4), длина анода в опытах [11] уменьшалась бы со скоростью $\cong 3$ м/с. В то же время давление p_s из справочника [27] согласуется с результатами [11] — в анодном кратере при “температуре Солнца” оно составляло 7% от давления газа.

На рис. 16 приведена температура кипения T_b при нормальном давлении в зависимости от теплоты испарения для первых 96 элементов Периодической таблицы, при этом учтен мышьяк, отдельно показан кремний. Использовались те же источники, что и для рис. 15. На рис. 16 также представлен линейный тренд

$$T_b = 0.0076Q_{cv} + 0.45. \quad (5)$$

Коэффициент корреляции зависимости (5) равняется 0.95. Температура кипения углерода на рис. 16 приведена по данным [9, 27]. Температура T_b из [27] значительно лучше согласуется с данными для других элементов. Зависимость (5), представляющая собой фактически правило Трутона [33] для химических элементов, более обоснованна, чем “расчет” температуры плавления графита по формуле (3).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что в [4–9, 13] завышено давление пара углерода. В этих работах давление пара при высоких температурах по некоторой аналогии с методом “точек кипения” принималось равным давлению буферного газа. Это предположение неверно, если существуют другие процессы, помимо испарения, определяющие температуру образца. В авторских экспериментах температура электродов обуславливалась зависимостью плотности тока на них от давления аргона, которое на один–три порядка превышало давление p_s .

При бездуговом нагреве графита его температура, по-видимому, может быть ограничена эмиссией микрочастиц, которая исследовалась в [34]. По данным [34], температура, при которой выброс частиц активизируется, в зависимости от марки графита заключена в диапазоне от 2.95 до 3.15 кК. Размер частиц изменялся от долей микрона до десятков микрон, их максимальная скорость достигала 50 м/с. Плотность потока частиц размером ~ 20 мкм, осаждавшихся на коллекторе, находившемся на расстоянии ~ 5 см от образца, составляла $\sim 10^5$ (см² с)⁻¹. Плотность потока субмикронных частиц была на два–четыре порядка больше.

В работе [34] выброс частиц объяснялся взрывным разрушением закрытых пор под действием давления газа p_p (воздух, пары углерода и примесей). Кинетическая энергия микрочастиц определяется работой, которую газ совершает при адиабатическом расширении из поры. Можно показать, что при скорости частицы u минимальное давление газа в поре

$$p_{\min} \cong \frac{\rho u^2}{2}. \quad (6)$$

Из (6) следует, что графитовая частица разгоняется до скорости 50 м/с, если давление газа в поре не менее 2 МПа. Чтобы подавить эмиссию частиц, наблюдавшуюся в опытах [37], необходимо внешнее давление порядка 2 МПа. Давление газа, блокирующего сброс микрочастиц с поверхности нагретого графита, препятствует его разрушению, однако оно значительно больше давления пара. Эмиссия микрочастиц, возможно, объясняет значительное расхождение данных о давлении паров углерода, приведенных в таблице.

Таким образом, для оценки давления пара в тройной точке углерода можно использовать данные [27]. Признаки наличия жидкой пленки на поверхности анода наблюдались вплоть до давления аргона ~ 0.1 кПа. Давление насыщенных паров при оцениваемой температуре плавления углерода ($\cong 3.2$ кК) составляет $\cong 0.03$ кПа [27]. Соответственно, давление пара в тройной точке углерода – менее 0.1 кПа.

“Тени” вблизи поверхности образца (раздел 2.1) возникали при той же характерной температуре, при которой интенсифицировался выброс частиц в экспериментах [34]. Если давление буферного газа велико, то микрочастицы могут накапливаться в приповерхностном слое. Используя формулу Стокса [35], можно показать, что частица размером ~ 10 мкм, вылетевшая с поверхности со скоростью ~ 10 м/с, затормозится в аргоне на расстоянии ~ 1 мм от нее. Под действием электрического поля и конвективных течений микрочастицы могут перемещаться вдоль поверхности. По-видимому, наблюдавшиеся “тени” порождались выбросом частиц. Вместе с тем сам механизм эмиссии остается неясным, так как для процесса, рассматривавшегося в работе [37], требуется давление, заметно превышающее давление воздуха в закрытой поре (~ 1 МПа). Есть сомнения, что примеси в графите могут обеспечить давление в порах свыше 2 МПа, особенно после длительной высокотемпературной выдержки. В этих условиях легкокипящие примеси, вероятно, должны были постепенно испариться из образца. Кроме того, взрывное разрушение пор не объясняет присутствие в микрочастицах чаоита и карбиновой фазы, зарегистрированное в опытах [34].

“Тени” исчезали сразу после возникновения дуги, в этот же момент в образце резко уменьшались термические напряжения. При $T \cong 3$ кК коэффициент термического расширения графитов $\alpha_t \sim 10^{-5}$ К⁻¹, а модуль Юнга $E \sim 10$ ГПа [36]. Формальная оценка для термических напряжений N в образце с жестко закрепленными концами при $T \cong 3$ кК дает значение $N \sim \alpha_t E T \sim 0.3$ ГПа, что примерно на порядок превышает предел прочности графитов [36]. Возможно, термические на-

пряжения играют роль в процессе эмиссии микрочастиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены свидетельства образования пленки расплава на поверхности графитовых электродов дугового разряда, возникшего после разрушения графитовых образцов, которые в течение $\sim 10^3$ с выдерживались при температуре около 3 кК. Наиболее наглядное подтверждение существования расплава — это процесс его кристаллизации на поверхности анода при давлении аргона менее 10 кПа. Жидкая фаза углерода образуется при температуре около 3.2 кК, давление насыщенного пара в тройной точке — менее 0.1 кПа. Расплав углерода характеризуется высоким удельным сопротивлением — свыше 0.1 мм Ом.

Плавлению графита предшествуют твердофазные превращения, которые начинаются при температуре около 3 кК. Фазовый состав образцов становится достаточно сложным. По-видимому, в них образуются полимерные углеродные нити (карбин) и алмазоподобные структуры. Возможно, формируются и другие углеродные фазы, в том числе и метастабильные. Скорость твердофазных реакций невелика, поэтому для достаточно высокой степени превращений требуется время 10^2 – 10^3 с.

Авторы признательны академику В.Е. Фортову за полезные обсуждения работы на семинаре ОИВТ РАН. Авторы благодарны Г.Е. Вальяно, выполнившему снимки электродов на электронном микроскопе. Эксперименты, представленные в данной работе, проводились при финансовой поддержке РФФИ (грант № 06-08-00056а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bundy F.P., Bassett W.A., Weathers M.S. et al.* Review Article. The Pressure-temperature Phase and Transformation Diagram for Carbon; Updated Through 1994 // *Carbon*. 1996. V. 34. № 2. P. 141.
2. *Whittaker A.G.* The Controversial Carbon Solid-liquid-vapour Triple Point // *Nature*. 1978. V. 276. P. 695.
3. *Bundy F.P.* Melting of Graphite at Very High Pressure // *J. Chem. Phys.* 1963. V. 38. № 3. P. 618.
4. *Кириллин А.В., Коваленко М.Д., Шейндлин М.А., Живовиццев 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.
5. *Шейндлин М.А., Сенченко В.Н.* Экспериментальные исследования термодинамических свойств графита в окрестности точки плавления // *ДАН*. 1988. Т. 298. С. 1383.
6. *Baitin A.V., Lebedev A.A., Romanenko S.V., Sheindlin M.A.* The Melting Point and Optical Properties of Solid and Liquid Carbon at Pressures up to 2 Kbar // *High Temp. – High Press.* 1990. V. 21. P. 157.
7. *Musella M., Ronchi C., Brykin M.V., Sheindlin M.A.* The Molten State of Graphite: an Experimental Study // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 84. P. 2530.
8. *Башарин А.Ю., Брыкин М.В., Марин М.Ю., Пахомов И.С., Ситников С.Ф.* Пути повышения точности измерений при экспериментальном определении температуры плавления графита // *ТВТ*. 2004. Т. 42. № 1. С. 64.
9. *Сон Э.Е., Шейндлин М.А.* Лазеры в высокотемпературных материалах энергетики // *Изв. РАН. Сер. Энергетика*. 2011. № 5. С. 88.
10. *Savvatimskiy A.I.* Measurements of the Melting Point of Graphite and the Properties of Liquid Carbon (a Review for 1963–2003) // *Carbon*. 2005. V. 43. P. 1115.
11. *Lummer O.* Verflüssung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur. Druck und Verlag von Friedr. Vieweg und Sohn. Braunschweig, 1914. 140.
12. *Whittaker A.G., Kintner P.L.* Carbon: Analysis of Spherules and Splats and of the Forms Produced by Quenching Gas and Solids // *Carbon*. 1985. V. 23. № 3. P. 255.
13. *Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В.* Экспериментальное исследование термических свойств углерода при высоких температурах и умеренных давлениях // *УФН*. 2002. Т. 172. № 8. С. 931.
14. *Асиновский Э.И., Батенин В.М., Климовский И.И., Марковец В.В.* Наблюдение образования оплава углерода на поверхности пирографитового катода во время горения угольной дуги атмосферного давления // *ДАН*. 1999. Т. 369. № 5. С. 614.
15. *Асиновский Э.И., Батенин В.М., Климовский И.И., Марковец В.В.* Исследование областей замыкания тока на электродах слаботочной угольной дуги атмосферного давления с помощью лазерного монитора // *ТВТ*. 2001. Т. 39. № 5. С. 794.
16. *Асиновский Э.И., Киселев В.И., Менделеев В.Я., Полищук В.П., Сквородько С.Н.* Исследование фазовых превращений на поверхности графита методом стокс-поляриметрии // *ТВТ*. 2006. Т. 44. № 3. С. 401.
17. *Асиновский Э.И., Киселев В.И., Менделеев В.Я., Полищук В.П., Сквородько С.Н.* Исследование фазовых превращений на поверхности графита при высоких температурах методом стокс-поляриметрии. Препринт № 1-474. М.: ОИВТ РАН, 2004. 35 с.
18. *Асиновский Э.И., Киселев В.И., Лубнин Е.Н., Менделеев В.Я., Полищук В.П., Самойлов И.С., Сквородько С.Н.* Исследование фазовых превращений на поверхности графита при высоких температурах методом стокс-поляриметрии. Ч. 2. Препринт № 1-495. М.: ОИВТ РАН, 2007. 37 с.
19. *Орехов Н.Д., Стегайлов В.В.* Кинетика плавления графита // *ДАН*. 2015. Т. 461. № 2. С. 155.
20. *Орехов Н.Д., Стегайлов В.В.* Молекулярно-динамическое моделирование плавления графита // *ТВТ*. 2014. Т. 52. № 2. С. 220.
21. *Амиров Р.Х., Киселев В.И., Менделеев В.Я., Полищук В.П., Самойлов И.С., Сквородько С.Н.* Обра-

- зование расплава на поверхности графитовых электродов в диффузном дуговом разряде // ТВТ. 2016. Т. 54. № 5. С. 680.
22. *Полищук В.П., Самойлов И.С., Амиров Р.Х., Киселев В.И.* Образование расплава на поверхности графитовых электродов в дуговом разряде // ТВТ. 2018. Т. 56. № 3. С. 338.
 23. *Polistchook V.P., Samoylov I.S., Amirov R.Kh., Kiselev V.I.* Arc Ignition at Heating of Graphite by Fixed Current // J. Phys.: Conf. Series. 2017. V. 927. P. 012042.
 24. *Basset J.J.* Fusion du graphite sous pression d'argon de 1 à 11500 kg/cm². Détermination du point triple et établissement d'un diagramme provisoire des états solide, liquide et gazeux du carbone. I // Phys. Radium. 1939. V. 10. P. 217.
 25. *Жуков М.Ф., Козлов Н.П., Пустогаров А.В. и др.* Приэлектродные процессы в дуговых разрядах. М.: Наука, 1982. 245 с.
 26. *Райзер Ю.П.* Физика газового разряда. М.: Наука, 1987.
 27. Физические величины. Спр. / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1260 с.
 28. *Wagner R.S., Ellis W.C.* Vapor-liquid-solid Mechanism of Single Crystal Growth // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. № 5. P. 89.
 29. *Skovorod'ko S.N., Amirov R.Kh., Grigorevskii A.V., Kiselev V.I., Mendeleev V.Ya., Polistchook V.P., Prosvirikov V.M., Samoylov I.S.* Formation of Submicron Thickness Films under Processing Graphite by Proton Beam // J. Phys.: Conf. Series. 2019. V. 1147. P. 012088.
 30. *Colonna F., Los J.H., Fasolino A., Meijer E.J.* Properties of Graphite at Melting from Multilayer Thermodynamic Integration // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. 134103.
 31. *Несмеянов А.Н.* Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
 32. *Pound G.M.* Selected Values of Evaporation and Condensation Coefficients for Simple Substances // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1972. V. 1. № 1. P. 135.
 33. *Кареев В.А.* Курс физической химии. М.: Химия, 1975. 775 с.
 34. *Whittaker A.G., Kintner P.L.* Particle Emission and Related Morphological Changes Occurring During the Sublimation of Graphitic Carbons // Carbon. 1976. V. 14. P. 257.
 35. *Сивухин Д.В.* Общий курс физики. Механика. М.: Наука, 1979. 520 с.
 36. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Спр. / Под ред. Соседова В.П. М.: Металлургия, 1975. 336 с.