

УДК 536.422;536.424

РОСТ СУБМИЛЛИМЕТРОВЫХ СФЕРУЛ НА ПОВЕРХНОСТИ ГРАФИТА ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ НАГРЕВЕ

© 2022 г. В. П. Полищук*, И. С. Самойлов**, Р. Х. Амиров, В. И. Киселев

*Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия***E-mail: polisthook@mail.ru****E-mail: pulse@ihed.ras.ru*

Поступила в редакцию 30.03.2021 г.

После доработки 01.12.2021 г.

Принята к публикации 15.02.2022 г.

Описан процесс формирования и роста углеродных образований различной формы размером до 0.3 мм на поверхности графитовых образцов, выдерживавшихся при температуре ~3 кК в течение ~10³ с в аргоне при давлении ~50 кПа. Обсуждаются возможные механизмы формирования образований (сферул), предполагается, что важную роль в этих процессах может играть эмиссия углеродных микрочастиц из образца.

DOI: 10.31857/S0040364422030152

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1–3] представлены результаты исследований процессов в графитовых образцах, нагреваемых электрическим током и выдерживаемых в атмосфере аргона в течение ~10³ с при температуре ~3 кК. В данных работах были кратко описаны образования размером до 0.3 мм, выраставшие на поверхности образцов за время выдержки. Для этих образований использовался термин “сферулы”, что соответствовало их преобладающей геометрической форме, представлявшей собой либо застывшие деформированные капли, либо округлые агломераты, состоявшие из более мелких слипшихся частиц (“снеговика”). Вместе с тем на поверхности при определенных условиях формировались также стержневидные образования, которые имели вид либо столбиков, либо “иголок”, причем у последних отношение длины к поперечному размеру могло достигать ~10.

В литературе [4–6] описаны субмиллиметровые образования, которые вырастали на поверхности графита при высоких температурах и обладали однотипной геометрической формой: либо округлой, либо стержневидной. В экспериментах [4, 5] на поверхности образцов после длительного нагрева электрическим током до ~3 кК наблюдались округлые образования, которые в работе [5] названы “глобулами”. В монографии [6] описана технология получения из графита нитевидных кристаллов, у которых отношение длины к диаметру могло составлять ~10.

Цель данной работы — анализ механизмов роста сферул, наблюдавшихся в экспериментах [1–3]. Далее в тех случаях, когда конкретная форма обра-

зований не уточняется, для их обозначения используется термин “сферулы”.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И СИСТЕМА ДИАГНОСТИКИ

Использовалась экспериментальная установка, описанная в работах [1–3, 7]. Образцы изготавливались из стержней спектрального графита, в котором суммарное содержание примесей не превышало 0.01%. Исходный диаметр стержней — 6 мм, длина образцов — 80 мм. В центральной части образцов выполнена проточка диаметром $d_0 \cong 3$ мм и длиной 20 мм. Удельное сопротивление используемого графита при комнатной температуре — 11 мкОм, его плотность $\rho = 1.7$ г/см³. Образцы жестко фиксировались в молибденовых держателях.

Эксперименты проводились в атмосфере аргона при начальном давлении p_0 30–90 кПа. Использовался аргон с объемной долей примесей менее 0.007%. Во время экспериментов давление в камере из-за нагрева возрастало на ~5%. Для нагрева образцов использовался трехфазный выпрямитель с выходным напряжением 380 В и максимальным током 220 А. Величина тока через образец задавалась реостатом. Регистрировались ток через образец I и падение напряжения на нем. Характерное значение напряжения на образце составляло ~10 В, ток через него ~100 А.

Основная измеряемая величина — это максимальная температура образца T_m , которая достигалась в центре проточки. Температура T_m измерялась яркостными пирометрами ЭОП-66 и IS-140 на длинах волн 0.65 и 0.9 мкм соответственно. Пространственное разрешение ЭОП-66 составляет

Условия выдержки образцов

Номер эксперимента	Давление p_0 , кПа	Температура образца, кК		Время выдержки t_h , мин (10^3 с)
		начальная T_i	конечная T_f	
165	50	2.94	3.17	18 (1.1)
86	40	2.98	3.08	8 (0.48)
71	33	2.72	2.94	53 (3.2)
18	85	2.66	2.99	201 (7.3)
98	36	2.83	3.01	26 (1.6)
72	45	2.70	2.92	58 (3.5)
46	87	2.90	3.07	33 (2.0)

0.5 мм. Фотоэлектрический пирометр IS-140 имел следующие характеристики: пространственное разрешение – 0.9 мм; погрешность измерений при температуре свыше 1.5 кК – менее 0.5%. Значения спектральной степени черноты на длинах волн 0.9 и 0.65 мкм взяты соответственно из работ [7, 8]. Неоднородность температуры центральной части проточки на длине 10 мм не превышала 5%.

Для визуализации процессов, происходящих на поверхности проточки, ее увеличенное изображение проецировалось на экран.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Морфология сферул и кинетика их роста. В работах [1–3] приведена только краткая информация, описывающая образование сферул. В данной работе по результатам анализа около 80 экспериментов, отличающихся значениями температуры образцов T_m и длительностью их выдержки, установлены основные особенности процесса роста сферул. В некоторых экспериментах удавалось непосредственно наблюдать рост сферул, но основные выводы сделаны из анализа морфологии шаровых и стержневых сферул после разных экспериментов, отличающихся длительностью выдержки и значениями начальной и конечной температур выдержки.

В большинстве экспериментов начальная температура T_i процесса выдержки в центре проточки составляла 2.6–2.9 кК. Образец нагревался до этой температуры в течение примерно 10 мин ступенчатым увеличением тока, после чего ток поддерживался неизменным в течение времени t_h , длившемся от ~1 до ~100 мин. При зафиксированном токе происходил рост напряжения на образце и его температуры, что объясняется локальным увеличением удельного сопротивления графита [1–3]. Если температура T_m в процессе выдержки достигала ~3.3 кК, то образец разрушался и возникал дуговой разряд. Характеристики разряда и особенности его возникновения описаны в работах [7, 9, 10]. Длительность выдержки при зафиксированном токе нагрева, заканчивающейся разрушением образца, сокращалась с ростом начальной температуры T_i . При $T_i \cong 2.7$ кК образец

разрушался через ~200 мин, а при $T_i \cong 3.0$ кК через ~10 мин. За 10–100 с до разрушения образца при температуре $T_m \cong 3.1$ кК вблизи поверхности проточки появлялись темные области (“тени”), скользившие вдоль нее со скоростью ~0.1 м/с [7, 10]. Эти “тени”, вероятно, обусловлены конвективными течениями с участием эмиссии углеродных микрочастиц с поверхности образца [10].

В экспериментах при появлении “теней” нагрев образца выключался для предотвращения разрушения образца либо уменьшался ток нагрева для увеличения времени высокотемпературной выдержки после достижения температуры $T_m \cong 3.0$ кК. Уменьшение тока приводило к скачкообразному снижению температуры T_m на 0.1–0.2 кК. Во всех случаях конечная температура в центре проточки T_f была менее 3.2 кК. В таблице приведено время выдержки образцов t_h , значения начальной T_i и конечной T_f температур для ряда проведенных экспериментов.

На рис. 1 представлен фотоснимок центральной части образца № 165 ($T_f = 3.17$ кК). На поверхности видно множество сферул размером до 0.3 мм, которые в основном представляли собой слипшиеся агломераты – “снеговики”. Кольцевые бороздки шириной ~0.1 мм оставлены токарным резцом; до высокотемпературной выдержки они выглядели более рельефно. Эти бороздки, как показали эксперименты, в которых поверхность проточки шлифовалась до их исчезновения, не влияли на рост сферул.

На рис. 2а показана часть проточки с примыкающей конической поверхностью (образец № 86). На поверхности проточки присутствует множество сферул различной формы, в центре проточки преобладают “снеговики” (рис. 2б). Коническая поверхность покрыта пленкой, образовавшейся во время эксперимента. Нередко на конической поверхности после эксперимента наблюдалась “паутинка” из углеродных нитей.

Преобладающая форма сферул определялась в основном начальной и конечной температурами образца во время выдержки. При начальном значении температуры образца 2.2 кК его температура не изменялась в течение выдержки $t_h \cong 70$ мин, и

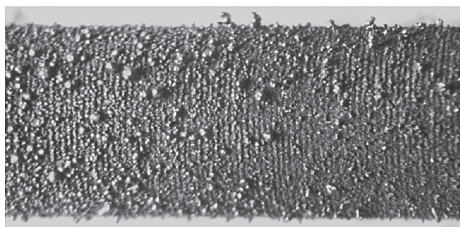


Рис. 1. Фрагмент центральной части образца № 65.

вид его поверхности не претерпел изменений. При более высокой начальной температуре ($T_i \cong 2.4$ кК) за $t_h \sim 10^2$ мин температура в центре проточки увеличивалась на ~ 0.1 кК, ее поверхность становилась “пятнистой”, после эксперимента на ней наблюдались искривленные чешуйки размером ~ 0.1 мм. Такие же чешуйки обнаруживались и на конической поверхности, примыкающей к проточке. Часть этих чешуек имела блестящую поверхность. Чешуйки образовывались, если температура поверхности не превышала ~ 2.6 кК.

При температуре T_i свыше 2.6 кК в условиях зафиксированного тока нагрева увеличивались скорость роста температуры образца и изменение морфологии его поверхности, обусловленное ростом сферул. Следует отметить, что при близких значениях начальной температуры T_m в разных экспериментах скорость роста температуры при выдержке могла отличаться на десятки процентов.

Если во время выдержки температура T_m поднималась выше 2.7 кК, то на поверхности образовывались стержневые сферулы, имевшие вид “иголок” или “столбиков”. Обычно они вырастали по нормали к поверхности, редко могли стелиться вдоль нее. У иголок отношение высоты к поперечному размеру могло превышать ~ 10 (см. ниже). С дальнейшим ростом температуры T_m относительное количество иголок уменьшалось, возможно, они трансформировались в столбики. На рис. 3 приведены снимки столбиков, полученные с помощью оптического микроскопа после эксперимента № 71. Высота столбиков – около 0.25 мм.

Если при начальной температуре $T_i \cong 2.7$ кК конечная температура выдержки достигала $T_f \cong 2.9$ кК, то столбиков на поверхности обычно было заметно больше, чем шаровых сферул. Дальнейшее увеличение температуры T_f приводило к утолщению столбиков и увеличению общего количества сферул. Если при этом конечная температура $T_f < 3.0$ кК, то на поверхности могли сформироваться каплевидные сферулы (рис. 4, эксперимент № 18). Как видно, эти образования заметно отличаются от “снеговиков” на рис. 1 и 2б. В эксперименте № 18 время выдержки увеличено за счет уменьшения тока нагрева при $T_m \cong 2.9$ кК.

Если начальная температура T_i составляла около 2.9 кК, то на поверхности после выдержки преоб-

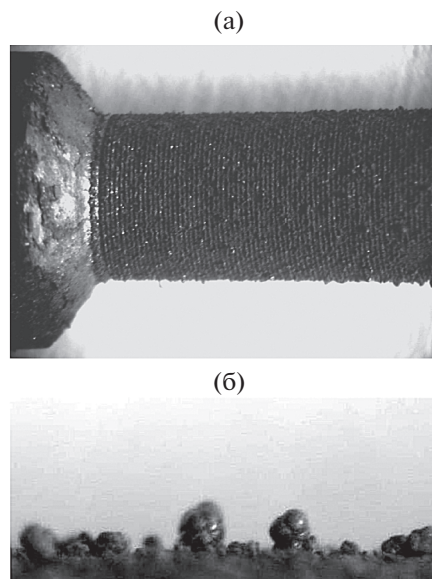


Рис. 2. Край проточки (а) и центральная часть проточки (б) образца № 86.

ладали шаровые сферулы или “снеговики”. На рис. 5 приведен фотоснимок “снеговика” высотой 0.25 мм (эксперимент № 98). Если температура $T_f < 3.0$ кК, то на поверхности могли наблюдаться и шаровые, и стержневые сферулы, при более высокой температуре T_f на поверхности обнаруживались только шаровые сферулы или “снеговики” (рис. 1 и 2б).

На рис. 6а представлен снимок поверхности, полученный с помощью электронного микроскопа (эксперимент № 72), на рис. 6б–6ж приведены фрагменты этой поверхности с большим увеличением. Как видно, преобладают столбики и иголки высотой до 0.2 мм. Следует отметить, что на панорамном снимке образца № 72 иголок значительно меньше, чем столбиков. Размер “снеговиков”, состоящих из округлых фрагментов размером ~ 10 мкм, был менее 50 мкм (рис. 6а, 6в и 6д), более крупные округлые сферулы отсутствовали.

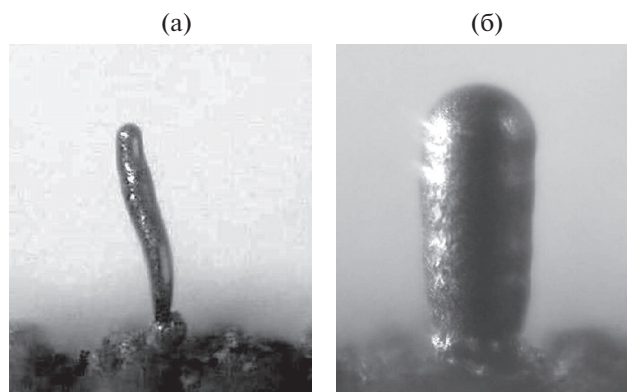


Рис. 3. Столбики, образец № 71.

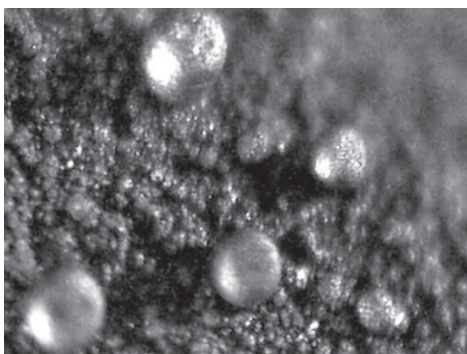


Рис. 4. Сферулы, образец № 18.



Рис. 5. “Снеговик”, образец № 98.

Длина иголок (рис. 6б, 6в) достигала 190 мкм, их максимальный диаметр ~ 10 мкм (рис. 6б) и 25 мкм (рис. 6в).

На рис. 6г в увеличенном масштабе показано острие иголки с рис. 6в, диаметр острия иголки составляет ~ 1 мкм. Внешний вид иголки позволяет предположить, что ее длина увеличивалась ступенчато по 0.5 мкм с изменением диаметра иголки на каждой ступени на 0.1 мкм. Ступеньки присутствуют по всей длине иголки, но в центральной части длина ступенек увеличивается до ~ 5 мкм.

На рис. 6а видны также стержневые сферулы, утолщающиеся к закругленной вершине: “булава” (рис. 6д) высотой 110 мкм и максимальным диаметром ~ 20 мкм и столбик (рис. 6е) высотой 180 мкм и максимальным диаметром 30 мкм. Сферулы в виде булавы наблюдались редко, при этом поперечный размер стержневых сферул вблизи поверхности образца нередко был меньше, чем на удалении от нее (рис. 3, 5, 6в и 6е). На боковой поверхности столбика (рис. 6е) просматриваются перетяжки, словно он надстраивался по высоте слоями либо толчками выдвигался с поверхности образца. Расстояние между перетяжками составляет ~ 5 мкм. При большем увеличении (рис. 6ж) поверхность столбика выглядит пятнистой с размером неоднородностей ~ 1 мкм. У основания столбика видна гроздь шаровых сферул размером ~ 10 мкм, на остальной поверхности образца имеется множество округлых объектов размером ~ 1 мкм.

В эксперименте № 46 для визуализации процесса роста сферул изображение проточки образца проецировалось на экран с тридцатикратным увеличением. В этом эксперименте за 33 мин температура T_m увеличилась с 2.9 до 3.07 кК. В начале выдержки на поверхности образца наблюдался рост тонкого вибрирующего волоска, высота которого за ~ 1 мин увеличилась до 0.2 мм, затем волосок утолщался и через ~ 10 мин превратился в шаровую сферулу. Возможно, столбик и булава (рис. 6е и 6д) также образовались в результате утолщения иголок.

По мере увеличения размеров иголок скорость их роста уменьшалась. Во всех экспериментах сфе-

рулы увеличивались в размерах в течение ~ 10 мин после зарождения. Дальнейшая выдержка не приводила к заметному увеличению размера сферул, но изменяла вид их поверхности. Если сформировавшиеся сферулы выдерживались при температуре свыше 2.9 кК более ~ 30 мин, то их поверхность утрачивала блеск. С увеличением начальной температуры T_i возрастала скорость роста сферул в высоту: при $T_i \cong 3.0$ кК за время $t_h \sim 1$ мин в центре проточки сформировались сферулы размером ~ 0.1 мм с блестящей поверхностью.

По-видимому, помимо температуры и длительности выдержки есть и другие факторы, влияющие на рост сферул. В пользу этого свидетельствует то, что морфология и особенно количество сферул, выраставших в разных экспериментах при близких условиях выдержки, могли заметно отличаться.

Приведенное описание отражает только основное влияние температуры T_m на образование сферул, которое сводится к следующему. Сферулы начинали расти при температуре 2.7–2.8 кК. Если максимальная температура выдержки достигала около 2.9 кК, то на поверхности наблюдались в основном стержневые сферулы. При температуре свыше 3.0 кК на поверхности практически отсутствовали стержневые сферулы, а наблюдались главным образом каплеобразные сферулы или “снеговики”. Видимо, при температуре выдержки до 3.0 кК каплеобразные сферулы формировались в результате трансформации иголок.

Выше описаны сферулы, сформировавшиеся до разрушения образцов и возникновения дуги. В работе [9] представлена поверхность образцов, которые были подвергнуты кратковременному воздействию дуги в течение ~ 1 с. В этих режимах время выдержки при высокой температуре и температура образца были выше, чем без дуги. Возможно, по этой причине сформировавшиеся сферулы были заметно крупнее, чем показанные на рис. 1–6. В эксперименте № 168 обнаружена самая большая сферула, имевшая вид “гусеницы” длиной 0.84 мм, лежащей на поверхности образ-

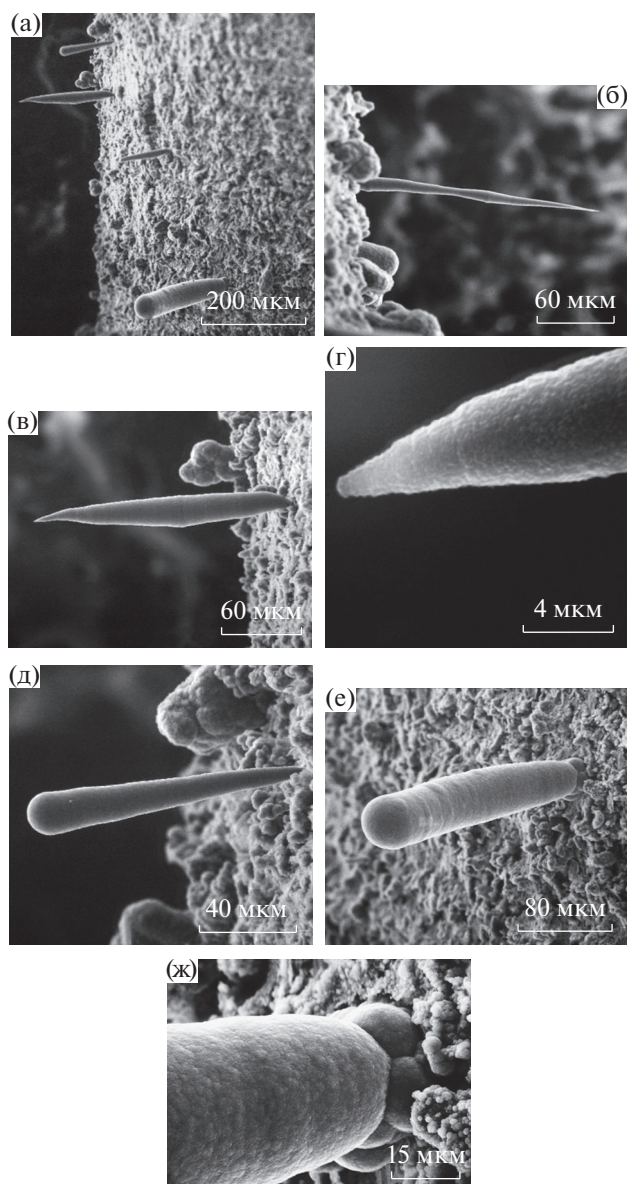


Рис. 6. Образец № 72 (а); (б), (в) – иголка; (г) – острие иголки с рис. бв; (д) – булава; (е) – столбик; (ж) – основание столбика.

ца, ее максимальный диаметр составлял 0.24 мм. На боковой поверхности “гусеницы” видны перетяжки, словно она толчками выдвигалась из глубины образца. Перетяжки, расстояние между которыми изменялось от 10 до 50 мкм, выглядели более отчетливо по сравнению с перетяжками на поверхности столбика (рис. 6е). Образец № 168 разрушился при $T_m \cong 3.18$ кК, время его выдержки при $T_m \cong 3$ кК составило 57 мин. После данного эксперимента на поверхности образца также обнаружена застывшая углеродная капля размером ~ 0.1 мм.

Структурные исследования углеродных образований. В работе [3] приведены результаты исследований фазового состояния сферул различной

формы с использованием рентгенографического анализа, спектроскопии характеристических потерь энергии электронов, электронной оже-спектроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Образцы для исследований подготавливались по следующей методике. С помощью оптического и растрового микроскопа на графитовых стержнях, подвергнутых высокотемпературной выдержке, выявлялись участки, содержавшие в наибольшем количестве шаровидные или стержневые сферулы. После этого с помощью сапфирового ножа на микротоме срезался тонкий слой поверхности, где обнаруживались сферулы. Пылевидная масса, полученная после срезов с нескольких образцов, по морфологическим признакам разделена на две фракции. Одна фракция содержала шаровые сферулы диаметром в десятые доли миллиметра, другая – сферулы стержневой формы. Далее кратко приведены результаты работы [3].

Анализ дифракционных пиков на дифрактограммах от стержневых сферул указывает на более упорядоченное строение базисных плоскостей в них по сравнению с шаровыми сферулами. Спектр комбинационного рассеяния стержневых сферул имел характерные пики, положение максимумов которых примерно соответствовало графиту с турбостратной структурой. Фактически стержневые сферулы представляют собой графитированный углерод с ориентированной текстурой вдоль {002} с большой примесью турбостратного графита.

Дифрактограммы сферул с шаровой морфологией являлись типичными для кластеров углеродных атомов, состоящих из фрагментов с графитированной структурой в разупорядоченной углеродной матрице. Спектры комбинационного рассеяния для шаровых сферул являлись типичными для аморфизованного графита.

По данным [3, 7], твердофазные превращения во время выдержки происходили не только в сферах, но и на поверхности образцов. В [3] показано, что на поверхности образовывались нанокристаллы графита, соединенные между собой полимерными углеродными нитями (карбином) длиной до 3 нм. В спектре комбинационного рассеяния зафиксирована линия 1343 см^{-1} , которая может быть результатом суперпозиции линий алмаза 1332 см^{-1} и графита 1350 см^{-1} [3]. Это является косвенным свидетельством образования наноразмерных алмазоподобных структур. В работе [7] показано, что после выдержки образца в течение $t_h = 65$ мин при температуре около 3 кК на его поверхности формируются “рулоны” высотой до 1 мкм и длиной до 10 мкм. Данные структуры с очевидными оговорками могут быть отнесены к графитоподобным или графеноподобным.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Отличительная особенность представленных результатов состоит в том, что наблюдавшиеся углеродные образования имели самую различную форму — от “игольчатой” до каплеобразной. В литературе известны эксперименты, в которых на поверхности графита вырастали сферулы однотипной геометрии.

В работах [4, 5] на поверхности графитовых образцов после нагрева электрическим током регистрировались округлые частицы (“глобулы”). Эксперименты проводились в воздухе при атмосферном давлении, длительность нагрева составляла ~1 мин, нагрев мог приводить к разрушению образцов и возникновению дуги. В работе [4] наличие округлых углеродных частиц объяснялось плавлением графита, об этом же свидетельствовал изгиб под действием силы тяжести протяженных образцов графита при нагреве. В [5] фактически воспроизведены эксперименты [4], но в более широких диапазонах условий. Авторы [5] пришли к выводу, что изгиб графитовых стержней при высокой температуре, вероятней всего, объясняется увеличением пластичности графита, а округлые глобулы с характерным размером ~0.5 мм образовались в результате конденсации пара углерода на холодных участках образца. Однако неясно, почему в экспериментах [5] в отсутствие жидкой фазы в результате конденсации пара могли образовываться каплеобразные глобулы. Отметим, что в настоящих экспериментах поверхность образца после эксперимента № 165 (рис. 1) выглядит примерно так же, как поверхность образца после экспериментов [5].

Внешний вид иголок, наблюдавшихся в настоящих экспериментах, напоминает нитевидные кристаллы (НК), которые могут вырасти на графитовых электродах дугового разряда [11] либо формироваться при осаждении продуктов пиролиза углеродсодержащих газов на нагретых поверхностях [6]. В монографии [6] описана технология выращивания НК графита и алмаза.

В работе [11] исследовались НК, имевшие вид “усов”, которые образовались в дуговом разряде между графитовыми электродами. Плазмообразующей средой являлся аргон высокого давления. НК содержались в конденсате пара анода, высадившегося на поверхности катода. Расстояние между электродами составляло ~0.1 мм. Поперечный размер НК изменялся от десятых долей микрона до нескольких микрон, при скорости роста ~0.1 мм/с их длина достигала ~3 см. Наиболее интенсивно НК росли при токе дуги около 75 А (напряжение дуги — 80 В) и давлении аргона 9.2 МПа, при этом рост НК происходил в диапазоне давлений газа, составлявшем несколько атмосфер. В [11] температура электродов (3.9 кК) оценивалась по параметрам тройной точки углерода ($T_{тр} = 4$ кК, $p_{тр} = 10.5$ МПа),

которые были установлены в экспериментах [12]. По данным [11], НК состояли из протяженных концентрических трубок, имевших вид свитка, образованного скрученными в несколько слоев графитовыми листками, при этом ось с графита строго перпендикулярна оси НК. По-видимому, иголки, показанные на рис. 6в и 6г, и НК, выраставшие в экспериментах [11], имели сходную геометрию.

Если во время выдержки образца при фиксированном токе его температура достигала ~3.3 кК, то он разрушался и возникал дуговой разряд. В [10] описаны НК на торцевой поверхности катода, образовывавшие ажурную “путанку” (эксперимент № 221). Поперечный размер НК составлял десятые доли микрона, их длина — десятки микрон. В эксперименте № 221 температура катода перед отключением тока дуги равна 3.4 кК, разряд горел в аргоне при давлении 4 кПа. В этом же эксперименте на боковой поверхности анода наблюдались НК длиной до ~10 мкм и поперечным размером ~1 мкм. Температура боковой поверхности анода перед отключением тока составляла 2.8 кК. Аналогичные НК зафиксированы на боковой поверхности анода и в эксперименте № 134 с температурой поверхности анода перед отключением дуги 3.5 кК (давление аргона — 15 кПа). НК, которые образовались на боковой поверхности анода в экспериментах [10], имели округлые вершины, а НК, выросшие на катоде в экспериментах [10] и [11], — заостренные.

Для образования НК при осаждении на подложке продуктов пиролиза углеродсодержащих газов ее температура должна быть не менее 1.2 кК [6]. Требуемую температуру поверхности обычно обеспечивают при помощи радиационного нагрева [6]. НК чаще вырастают на срезах металла, а также на неоднородностях поверхности. По результатам работы [6], при выращивании углеродных НК по данной методике может образоваться карбин, а также неидентифицированные углеродные фазы. Если продукты пиролиза осаждают на затравочных кристалликах алмаза, то по данной технологии можно выращивать НК алмаза. При оптимальных условиях скорость роста кристаллов может достигать ~0.1 мкм/с, их максимальная длина ~1 мм [6]. В процессе роста НК алмаза могут трансформироваться в изометричные кристаллы. В настоящих экспериментах иголки на рис. 6б и 6в не могли представлять собой НК алмаза, так как температура графитации алмаза составляет 1.8–2.0 кК [6].

В монографии [6] рост НК углерода связывают в первую очередь с VLS-процессом (vapor-liquid-solid), предложенным в работе [13] для объяснения роста НК кремния. В соответствии с VLS-процессом на вершине НК находится капелька металла. Углеродсодержащий газ разлагается на поверхности металла, образовавшийся углерод растворяется в жидком металле, диффундирует через него и высаживается на вершине НК. В [6] отмечается,

что НК могут также расти и по дислокационному механизму, обоснованному в [14].

Для роста НК в результате процессов, предложенных в работах [13, 14], необходимо, чтобы пар углерода вблизи вершины НК был пересыщенным. В условиях настоящих экспериментов пар углерода не мог быть пересыщенным. Более того, концентрация пара вблизи поверхности образца слишком мала, чтобы обеспечить наблюдавшуюся скорость роста НК. Максимальная плотность потока пара при его конденсации на поверхности G_c достигается при кнудсеновском режиме течения, когда отсутствует испарение с поверхности. Величина G_c равна максимальной плотности потока испаряющихся частиц G_{ev} , которая рассчитывается по формуле Герца–Кнудсена [15] по давлению насыщенных паров p_s . Соответственно, максимальная скорость роста длины НК u_m находится по соотношению

$$u_m = \frac{p_s}{\rho} \sqrt{\frac{m_a}{2\pi k_B T_s}}, \quad (1)$$

где ρ – плотность графита, T_s – температура поверхности, m_a – масса конденсирующихся частиц, k_B – постоянная Больцмана. В работе [7] соотношение (1) использовалось для оценки давления насыщенных паров углерода по данным о скорости уменьшения длины анода дугового разряда в результате испарения. В [10] отмечалось, что оценки давления насыщенных паров углерода, полученные в экспериментах [2, 7] при температуре графита до 3.7 кК, согласуются с данными справочника [16]. По данным [16], при $T_s = 2.9$ кК давление насыщенных паров углерода $p_s \sim 1$ Па, тогда максимальная скорость роста НК в соответствии с (1) составит 0.2 мкм/с, т.е. на порядок меньше наблюдавшейся в настоящих экспериментах.

Если расстояние между испаряющимися графитовыми электродами значительно меньше их поперечного размера, то концентрация пара углерода в зазоре между ними примерно постоянна, а вблизи более холодного электрода пар может оказаться пересыщенным. В этих условиях НК могли вырастать в результате конденсации пара; подобная ситуация, возможно, имела место в экспериментах [11]. По данным [16], при характерной для экспериментов [11] температуре электродов (3.9 кК) давление насыщенных паров углерода составляет $p_s \cong \cong 1.5$ кПа. Соответственно, максимальная скорость роста НК по соотношению (1) – 0.2 мм/с, т.е. по порядку величины совпадает с экспериментальными данными о скорости роста (~ 0.1 мм/с). В экспериментах [10] расстояние между испаряющимися электродами и их поперечный размер были одного порядка, поэтому пересыщенный пар углерода у поверхности анода, например, мог существовать, только если температура катода заметно выше температуры анода.

Приведенные оценки показывают, что механизмы, предложенные в работах [13, 14], не могут объяснить динамику роста стержневых сферул, описанную в данной работе. К тому же есть основания полагать, что стержневые сферулы выдавливались из образца, а не вырастали из паровой фазы. Возможно, рост стержневых сферул вызван эффектом электропластичности, который вызывается взаимодействием направленного потока электронов с дефектами, обладающими электрическим зарядом [17]. Величина этого заряда может быть достаточно большой при значительной деформации материала. Электроны рассеиваются на дислокациях и передают им свой импульс, в результате чего появляется сила, которая действует на дислокации и может вытеснять их на поверхность образца. Эта сила увеличивается с ростом плотности тока, поэтому эффект электропластичности может проявиться при большой плотности тока в образце, зависящей от свойств образца и степени его деформации.

Эффект электропластичности мог проявиться в условиях экспериментов, обсуждавшихся выше. При нагреве возникали значительные термические напряжения N в образце, которые в большой степени зависели от условий его фиксации в держателях. Расчет напряжений с учетом реальных граничных условий представляет собой сложную задачу, но их максимальное значение можно оценить для образца с жестко закрепленными концами. При $T \cong 3$ кК коэффициент термического расширения графитов $\alpha, \sim 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, а модуль Юнга $E \sim 10$ ГПа [18]. Максимальное значение термических напряжений в этом случае при $T \cong 3$ кК составляет $N \sim \alpha_r E T \sim 0.3$ ГПа, что на порядок превышает предел прочности графитов [18]. Таким образом, одно из условий возникновения электропластичности заведомо выполнено.

Следует отметить, что было весьма сложно контролировать термические напряжения в образце в проведенных экспериментах, поэтому при одинаковой температуре выдержки термические напряжения в разных опытах могли заметно отличаться, что должно отражаться на характеристиках дислокаций. Возможно, это обстоятельство проясняет отмечавшиеся выше различия в количестве и морфологии сферул, образовавшихся в разных экспериментах при одинаковых условиях выдержки. Можно отметить, что если во время выдержки образец разрушался, то возникавший дуговой разряд обычно локализовывался вблизи торцов катода и анода, при этом сферулы на боковой поверхности электродов не образовывались. Это косвенно свидетельствует о возможном существенном влиянии термических напряжений в образце на процесс роста сферул, так как после разрушения образца эти напряжения практически исчезали.

Авторам не известны работы, в которых исследовалось бы возникновение электропластичности в графите. Вероятно, несколько прояснить этот

вопрос могут эксперименты с кремнием, самым близким к графиту среди всех элементов по своим свойствам. По данным работы [19], в кремнии, легированном бором, этот эффект проявлялся при плотности тока 0.05 кА/см^2 и температуре 1.02 кК . В настоящих экспериментах рост стержневых сферул происходил при плотности тока около 2 кА/см^2 .

Следует отметить, что в условиях экспериментов [6] и [11] электропластичность не могла повлиять на образование НК. В экспериментах [6] НК вырастали при нагреве графита излучением, а не электрическим током, поэтому эффект электропластичности отсутствовал. В экспериментах [11] термические напряжения не могли быть значительными, так как электроды дуги могли расширяться свободно в результате нагрева, определявшегося в основном потоком тепла из дуговой плазмы. Кроме этого, в экспериментах [11] плотность тока в образцах сравнительно невелика – менее 0.1 кА/см^2 .

Если процесс образования иголок остается неясным, то механизм их трансформации в столбики и шаровые сферулы, по-видимому, связан с налипанием на них микрочастиц, эмитированных с поверхности образца. Эмиссия частиц из графита, нагреваемого в атмосфере аргона низкого давления, исследовалась в работе [20]. По данным экспериментов [20], в зависимости от марки графита эмиссия частиц с поверхности активизировалась при температуре в диапазоне от 2.95 до 3.15 кК . Эмитированные частицы имели размер от долей микрона до десятков микрон, характерная их скорость составляла $\sim 10 \text{ м/с}$, максимальная скорость достигала 50 м/с . Плотность потока частиц размером $\sim 10 \text{ мкм}$, осаждавшихся на коллекторе, находившемся на расстоянии $\sim 5 \text{ см}$ от образца, составляла $10^5 \text{ (см}^2 \text{ с)}^{-1}$. Плотность потока субмикронных частиц была на 2–4 порядка больше. Из этих данных следует, что концентрация субмикронных графитовых частиц вблизи поверхности образца в условиях экспериментов [19] составляла $\sim 10^5 \text{ см}^{-3}$, а концентрация частиц размером $\sim 10 \text{ мкм}$ была примерно на три порядка меньше.

В работе [20] сделано предположение, что выброс частиц происходит из-за взрывного разрушения закрытых пор в образце давлением газа (воздух, пары углерода и примесей). Оценки, приведенные в работе [10], ставят под сомнение обоснованность этой гипотезы. Кроме того, взрывной механизм эмиссии микрочастиц не объясняет присутствия в них чаюита и карбиновой фазы, зарегистрированных в [20]. Отметим, что эмиссия частиц, возможно, объясняет отмеченное выше появление “теней” вблизи поверхности проточки при температуре образца около 3.1 кК .

Частицы, эмитированные с поверхности образца, могут участвовать в трансформации иголок, если они остаются вблизи поверхности. Эмитированные частицы тормозятся аргоном, они могут

увлекаться конвективными течениями, на них действует сила тяжести, а также, возможно, сила Кулона, поскольку частицы могут быть заряжены. Подробный анализ движения эмитированной частицы также весьма затруднен сложным характером течения газа вблизи поверхности образца, неизвестной величиной заряда частиц. Поэтому ограничимся анализом только простых моделей движения частиц.

Если на сферическую частицу диаметром d_p , вылетевшую перпендикулярно поверхности, действует только сила трения, которая описывается формулой Стокса [21], то второй закон Ньютона имеет вид

$$m_p \dot{u} = -3\pi d_p \mu u, \quad (2)$$

где u – скорость частицы, m_p – ее масса, μ – вязкость газа, ось x перпендикулярна поверхности образца. Из уравнения (2) находится координата частицы

$$x(t) = u_0 t_0 (1 - \exp(-t/t_0)), \quad (3)$$

где u_0 – начальная скорость частицы, а характерное время t_0 рассчитывается по соотношению

$$t_0 = \frac{\rho d_p^2}{18\mu}. \quad (4)$$

Вязкость аргона при температуре 3 кК составляет $\sim 0.1 \text{ мПа с}$ [16], тогда для частицы диаметром 10 мкм по формуле (4) характерное время $t_0 \approx 0.1 \text{ мс}$. Из формулы (3) следует, что при начальной скорости $u_0 \sim 10 \text{ м/с}$ эта частица остановится на расстоянии $\sim 1 \text{ мм}$ от поверхности. Расстояние от поверхности, на котором останавливается вылетевшая с нее частица, пропорционально квадрату диаметра частиц, однако при давлении аргона около 50 кПа для частиц размером менее 10 мкм при расчете силы трения в уравнении (2), по-видимому, необходимо учитывать конечность длины свободного пробега атомов аргона. Оценки длины, на которой тормозятся испущенные с поверхности микрочастицы, качественно согласуются с результатами экспериментов [20]: при давлении аргона до $\sim 1 \text{ Па}$ на коллекторе, установленном на расстоянии 4.5 см от образца, наблюдалось осаждение углеродных микрочастиц, при давлении свыше $\sim 0.1 \text{ кПа}$ конденсат на коллекторе отсутствовал.

Если на частицу действует сила тяжести и сила трения от восходящего потока аргона, описываемые формулой Стокса [21], то скорость потока u_g , при которой эти силы уравновешивают друг друга, находится по соотношению

$$u_g = \frac{\rho g d_p^2}{18\mu} = g t_0, \quad (5)$$

где g – ускорение свободного падения. Из соотношения (5) следует, что частица графита диаметром 10 мкм зависает вблизи образца в восхо-

дующем потоке аргона, если его скорость составляет $u_g \sim 1$ мм/с. Используя соотношения из работы [22], можно показать, что эта скорость на один—два порядка меньше скорости теплового скольжения атомов аргона вдоль неравномерно нагретой поверхности образца.

Из приведенных оценок следует, что эмитированные частицы с размером до 10 мкм могли накапливаться вблизи поверхности. Под действием конвективных течений и электрического поля частицы могут перемещаться вдоль поверхности и осаждаться на имеющихся неоднородностях, увеличивая их размеры. В пользу этого сценария роста сферул свидетельствует образование графитовой пленки налипанием эмитированных частиц на конической поверхности вблизи края проточки (рис. 2а). Особенности геометрической формы сферул, показанных на рис. 6д и 6е, также качественно согласуются с этой гипотезой. Неоднородности на поверхности столбика (рис. 6е) могут свидетельствовать о том, что он сформировался в результате осаждения микрочастиц размером от ~ 1 до ~ 10 мкм на вырастающую из образца иголку. Налипание мелких частиц объясняет пятнистую структуру боковой поверхности столбика с размером неоднородностей ~ 1 мкм (рис. 6ж). Булава (рис. 6д) могла сформироваться вследствие осаждения микрочастиц на острие растущей иголки. По-видимому, концентрация микрочастиц вблизи поверхности в условиях эксперимента № 72 невелика, поэтому булава и иголки не успели трансформироваться в столбики.

Гладкая поверхность столбиков (рис. 3 и 6е) и шаровых сферул (рис. 4) объясняется, вероятно, поверхностной диффузией атомов углерода, которая выравнивает неоднородности на поверхности сферул. Как следует из анализа экспериментов, в которых вырастали каплеобразные сферулы, для сглаживания поверхности требуется свыше 10 мин. По-видимому, “снеговик” (рис. 1, 5) вследствие поверхностной диффузии со временем могли трансформироваться в каплеобразные сферулы. Однако время выдержки образцов при температуре свыше 3.0 кК, когда происходило интенсивное формирование “снеговиков”, было ограничено разрушением образца и не превышало 10 мин, что было недостаточно для формирования каплеобразных сферул.

Отсутствие стержневых сферул после их выдержки при температуре свыше 3 кК, возможно, объясняется их быстрой трансформацией в шаровые сферулы или “снеговик”. Увеличение скорости этой трансформации может произойти в результате более интенсивного выброса микрочастиц с поверхности, с чем, возможно, связано появление “теней” при температуре $T_m > 3$ кК. Однако более обоснованным представляется предположение, что при более высокой температуре прекращается рост стержневых сферул. В пользу

этой гипотезы свидетельствует отличие фазового состояния стержневых и шаровых сферул.

Изменение механизма роста сферул может быть связано с изменением механических свойств графита при увеличении температуры. Прочность графитов обычно увеличивается с ростом температуры до 2.5–2.8 кК, при дальнейшем нагреве она резко снижается [18]. Это проявляется в увеличении пластичности графита при высокой температуре, отмечавшееся в работе [5]. При достаточно высокой пластичности графита рост иголок представляется проблематичным. Шаровые сферулы вырастают вследствие слипания и коагуляции микрочастиц графита, находящихся вблизи поверхности и перемещающихся вдоль нее. На рис. 6а, 6в и 6д видны “снеговик” размером до 50 мкм, которые, по-видимому, являлись зародышами более крупных образований.

Наличие микрочастиц графита вблизи поверхности образца было подтверждено в экспериментах [23], в которых методом эмиссионно-абсорбционной спектроскопии на длинах волн 515 и 589 нм исследовались эмитированные с поверхности продукты термодеструкции графитового образца во время выдержки образцов при температуре около 3 кК. Излучение на длине волны 515 нм определяется возбужденными молекулами C_2 , а на длине волны 589 нм — частицами. Соответственно, по результатам измерений интенсивности излучения на длине волны 515 нм находилась температура молекул углерода T_{ml} , а на длине волны 589 нм — температура частиц T_p . В экспериментах [23] использовались такие же графитовые образцы, что были описаны в данной работе.

В работе [23] приведена термограмма температур T_{ml} и T_p . В начальный момент температура образца T_m равнялась 3.1 кК; значения температур молекул и частиц близки: $T_{ml} = 2.38$ кК, $T_p = 2.33$ кК. Из баланса энергии температура частицы, находящейся вблизи поверхности, нагретой до 3.1 кК, должна равняться 2.5 кК [23]. Температура T_m через ~ 4 с увеличилась на ~ 0.01 кК, при этом температура молекул возросла до 2.45 кК, а температура частиц снизилась до 2.25 кК. Увеличение температуры T_{ml} может быть объяснено возрастанием концентрации возбужденных молекул C_2^* , образующихся в результате газофазных реакций с участием атомов углерода и молекул C_3 , а снижение температуры частиц увеличением концентрации микрочастиц графита, экранирующих излучение стержня [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. По-видимому, стержневые сферулы, выраставшие на поверхности образца при температуре 2.7–2.9 кК, изначально представляли собой нитевидные кристаллы графита. Максимальная скорость увеличения длины этих сферул составляла

~3 мкм/с. Представленные экспериментальные данные не могут быть объяснены в рамках известных моделей [13, 14], в соответствии с которыми рост нитевидных кристаллов происходит в результате конденсации на их вершинах пересыщенного пара. Можно предположить, что нитевидные кристаллы, имевшие первоначально вид иголок, выдавливались из глубины образца. По-видимому, важную роль в образовании этих кристаллов играют термические напряжения в образце и связанная с ними электропластичность графита.

2. В качестве механизма увеличения поперечного размера нитевидных кристаллов при высокотемпературной выдержке может рассматриваться осаждение на них микронных и субмикронных углеродных частиц, эмитированных с поверхности образца. Процесс эмиссии микрочастиц с поверхности графита интенсифицируется при температуре свыше 2.95 кК [20].

3. Если во время выдержки температура образцов превышала 3.0 кК, то на поверхности преобладали округлые сферулы, представлявшие собой по большей части агломераты из более мелких слипшихся углеродных частиц, которые, вероятно, эмитировались образцом. Сглаживание неоднородностей на поверхности сферул происходило вследствие поверхностной диффузии атомов углерода.

Авторы признательны Г.Е. Вальяно, выполнившему снимки образцов на электронном микроскопе. Эксперименты, представленные в данной работе, проводились при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 01-02.16537 и № 06-08-00056а).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. 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.
2. 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.
3. 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.: ОИВТРАН, 2007. 37 с.
4. LaRosa M. Über das Schmelzen des Kohlenstoffs mittels des Jouleschen Effektes // Ann. der Physik. 1911. № 1. P. 95.
5. Watts O.P., Mendenhall C.E. On the Fusion of Carbon // Phys. Rev. (Ser. I). 1911. V. 33. № 1. P. 65.
6. Дерягин Б.В., Федосеев Д.В. Рост алмаза и графита из газовой фазы. М.: Наука, 1971. 116 с.
7. Амиров Р.Х., Киселев В.И., Менделеев В.Я., Полищук В.П., Самойлов И.С., Сквородько С.Н. Образование расплава на поверхности графитовых электродов в диффузном дуговом разряде // ТВТ. 2016. Т. 54. № 5. С. 680.
8. Латышев Л.Н., Петров В.А., Чеховской В.Я., Шестаков Е.Н. Излучательные свойства твердых материалов. Спр. / Под ред. Шейндлина А.Е. М.: Энергия, 1974. 471 с.
9. 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.
10. Полищук В.П., Самойлов И.С., Амиров Р.Х., Кириллин А.В., Киселев В.И. Плавление графита при “низкой” температуре // ТВТ. 2020. Т. 58. № 2. С. 215.
11. Bacon R. Growth, Structure, and Properties of Graphite Whiskers // J. Appl. Phys. 1960. V. 31. № 2. P. 283.
12. Basset J.J. Fusion du graphite sous pression d'argon de 1 a 11 500 kg/cm² détermination du point triple et établissement d'un diagramme provisoire des états solide, liquide et gazeux du carbone // Phys. Radium. 1939. V. 10. P. 217.
13. Wagner R.S., Ellis W.C. Vapor-liquid-solid Mechanism of Single Crystal Growth // Appl. Phys. Lett. 1964. V. 4. № 5. P. 89.
14. Frank F.C. The Influence of Dislocations on Crystal Growth // Discussions Faraday Soc. 1949. V. 5. P. 48.
15. Несмеянов А.Н. Давление пара химических элементов. М.: Изд-во АН СССР, 1961. 396 с.
16. Физические величины. Спр. / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1260 с.
17. Спицын В.И., Троицкий О.А. Электропластическая деформация металлов. М.: Наука, 1985. 160 с.
18. Свойства конструкционных материалов на основе углерода. Спр. / Под ред. Соседова В.П. М.: Металлургия, 1975. 336 с.
19. Велуханов А.Р. Электропластичность чистого и легированного кремния // Физика и техника полупроводников. 2010. Т. 44. № 2. С. 145.
20. 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.
21. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Механика. М.: Наука, 1979. 520 с.
22. Коган М.Н. Динамика разреженного газа. М.: Наука, 1967. 440 с.
23. Самойлов И.С., Емельянов А.В., Еремин А.В., Полищук В.П., Амиров Р.Х. Исследование продуктов термодеструкции графита при квазистационарном нагреве // Успехи прикл. физики. 2019. Т. 7. № 4. С. 366.