

О ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО УГЛЕРОДА

А. Л. Верещагин

Бийский технологический институт (филиал) Алтайского государственного технического университета, 659305 Бийск, val@bti.secna.ru

На основе опубликованных данных о свойствах детонационного алмаза построена трехмерная фазовая диаграмма углерода в координатах «давление — температура — дисперсность».

Ключевые слова: трехмерная фазовая диаграмма, детонационный алмаз, наночастицы алмаза, ультрадисперсный углерод.

Диаграмма состояния углерода — предмет постоянного уточнения границ фаз в области сверхвысоких давлений и температур. В последний вариант внесено уточнение [1] относительно границы фаз между жидким углеродом и алмазом, а именно: жидкий углерод в области, граничащей с кристаллическим алмазом, имеет меньшую плотность. Но в последнее время в связи с разработкой методов получения алмазов в ультрадисперсном состоянии высказаны замечания о неприменимости данной диаграммы состояния для рассмотрения процесса синтеза наночастиц алмаза в детонационной волне [2].

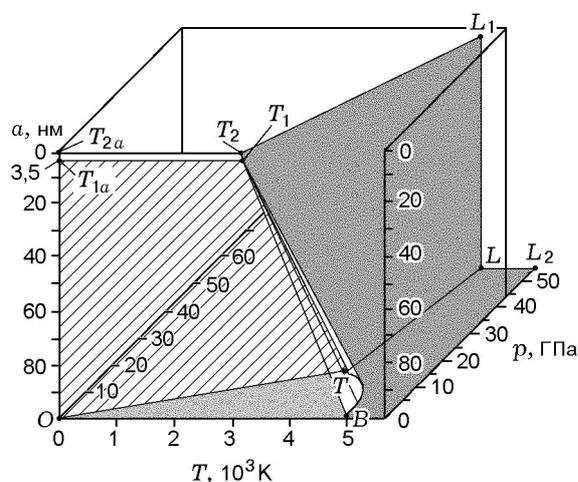
В связи с этим следует отметить, что еще в работах [3, 4] отмечалось, что диаграмма состояния однокомпонентной ультрадисперсной системы будет отличаться от диаграммы состояния массивного вещества положением линий фазовых равновесий при переходе от дисперсного твердого вещества к жидкому или из аморфного состояния в кристаллическое. Оценку положений линий фазовых равновесий можно провести в приближении, учитывающем изменение энтропии ультрадисперсной системы и избыточной поверхностной энергии [5].

Известны два противоположных подхода при построении фазовых диаграмм. Первый заключается в измерении термодинамических характеристик и дальнейшем расчете по термодинамическим законам и используемой модели. Второй заключается в экспериментальном построении фазовой диаграммы методами физико-химического анализа.

Построение фазовой диаграммы ультрадисперсного углерода на основе термодинамических расчетов рассмотрено в работах [6, 7]. В этих исследованиях сообщается о смещении линий фазовых равновесий и уменьшении тем-

пературы плавления углерода с ростом его дисперсности. Этот эффект характерен для всех веществ в ультрадисперсном состоянии. (Поскольку в [6, 7] не приведены графические данные, результаты этих работ не использовались при построении диаграммы состояния.)

Диаграмма состояния углерода построена по немногочисленным пока экспериментальным данным по детонационным алмазам. В горизонтальной плоскости располагается диаграмма состояния углерода в массивном состоянии [1], а по вертикальной оси отложен размер частиц системы, который является термодинамическим параметром для дисперсных материалов [8]. В горизонтальной плоскости размер частиц принят равным 100 нм (при таком размере вкладом поверхностных явлений в свойства вещества можно пренебречь). Минимальный размер частиц алмаза, полученных в процессе детонации, составляет 1,8 нм [9–11]. Поэтому в вертикальной плоскости область существования алмазной фазы изменяется до 1,8 нм. Положение тройной точки углерода при изменении дисперсности также изменяется. Для построения вертикальной плоскости использовались данные работ [12, 13], где указано, что при температуре 3000 К из жидкого состояния образуются круглые частицы алмазов со средним размером 4 нм. Таким образом, допускалось, что положение тройной точки углерода при переходе к частицам размером 4 нм может смещаться с 5000 до 3000 К. При этом положение границы твердых фаз графита и алмаза также изменятся. Как сообщается в [14, 15], при размерах частиц $2,5 \div 3,0$ нм алмаз более термодинамически устойчив, чем графит. Поэтому в верхней части диаграммы состояния в области размеров частиц меньше 3 нм присутствует только фаза алмаза.



Фазовая диаграмма ультрадисперсного углерода:

OBT_1T_{1a} — область существования фазы графита, OT_1T_{1a} — граница фазы графита и алмаза, BT_1 — граница фаз жидкого углерода и графита, TT_2L_1L — граница фаз жидкого углерода и алмаза

Из построенной пространственной диаграммы следует, что часть пространства, ограниченная поверхностями OT_1aT_1B , — это область устойчивости графита, а оставшаяся часть — область существования алмаза.

Поскольку свойства ультрадисперсного углерода исследованы недостаточно подробно, многие детали на этой диаграмме состояния, несомненно, будут уточнены в будущем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bundy F. P., Basset W. A., Weathers M. S., et al. The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon; updated through 1994 // Carbon. 1996. V. 34, N 2. P. 141–153.
2. Chen Quan, Yun Sou Rong, Huang Feng, Lei Ding Jing. Study of formation of condensed carbon in detonation by analyzing graphite and diamond crystallites in soot // 11th Intern. Detonation Symp., Snowmass, Colorado, USA, Aug. 29–Sept. 4, 1998. P. 214–215.
3. Комник Ю. Ф. О причинах возникновения неравновесных фаз в тонких пленках // Физика твердого тела. 1968. Т. 10, № 1. С. 312–314.
4. Морохов И. Д., Трусов Л. И., Лаповок В. Н. Физические явления в ультрадисперсных средах. М.: Энергоатомиздат, 1984. С. 195.
5. Бублик А. И., Пинес Б. Я. Фазовый переход при изменении толщины в тонких металлических пленках // Докл. АН СССР. 1952. Т. 87, № 2. С. 215–218.
6. Викторов С. Б., Губин С. А., Маклашова И. В. Термодинамический расчет диаграммы состояния фаз дисперсного углерода // Физикохимия ультрадисперсных систем: Сб. науч. тр. IV Всерос. конф. М.: МИФИ, 1999. С. 195–196.
7. Викторов С. Б., Губин С. А., Маклашова И. В. Уравнения состояния ультрадисперсных частиц графита и алмаза // Физикохимия ультрадисперсных систем: Материалы V Всерос. конф. М.: МИФИ, 2000. С. 49–50.
8. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 1982. С. 83.
9. Мальков И. Ю. Образование ультрадисперсной алмазной фазы углерода в условиях детонации гетерогенных смесевых составов // Физика горения и взрыва. 1991. Т. 27, № 5. С. 136–140.
10. Мальков И. Ю. Анализ факторов, определяющих эффективность образования алмаза в условиях детонации // Ультрадисперсные порошки, материалы и наноструктуры. Красноярск: КГТУ, 1996. С. 47–48.
11. Першин С. В., Петров Е. А., Цаплин Д. Н. Влияние структуры молекулы ВВ на скорость образования, выход и свойства ультрадисперсных алмазов // Физика горения и взрыва. 1994. Т. 30, № 2. С. 102–106.
12. Ставер А. М., Губарева Н. В., Лямкин А. И., Петров Е. А. Ультрадисперсные алмазные порошки, полученные с использованием энергии взрыва // Физика горения и взрыва. 1984. Т. 20, № 5. С. 100–103.
13. Greiner N. R., Phillips D. S., Johnson Fredvolk J. D. Diamonds in detonation soot // Nature. 1988. V. 333. P. 440–442.
14. Анисичкин В. Ф., Мальков И. Ю. Термодинамическая устойчивость ультрадисперсной алмазной фазы // Физика горения и взрыва. 1988. Т. 24, № 5. С. 135–137.
15. Badziag P., Verwoerd W. S., Ellis W. P., Greiner N. R. Nanometre-sized diamonds are more stable than graphite // Nature. 1990. V. 343. P. 244–245.

Поступила в редакцию 3/V 2001 г.,
в окончательном варианте — 23/X 2001 г.