

не является следствием способа очистки УДА и методики измерений, то наличие минимального размера частиц может быть, в принципе, объяснено как результат равновесия описанных выше противоположно направленных процессов.

Необходимо отметить также, что полученные выше результаты описывают термодинамическую устойчивость единичного, бездефектного кристалла, включенного в решетку графита. В реальном продукте, кроме алмазной и графитовой фаз углерода, присутствует аморфный углерод, а также до 15 % различных примесей. Кроме того, из [4] следует, что частицы алмаза содержат большое количество пор и имеют рыхлую поверхность. Все это значительно усложняет картину, о чем, в частности, свидетельствуют приведенные ниже результаты.

Исследование УДА, выделенных из продукта в различные моменты времени, показало, что распределение по размерам частиц УДА в продукте изменяется со временем. На рисунке кривая 1 соответствует распределению по размерам частиц алмаза, выделенных из продукта через 1,5 ч после его получения, 2 — через 24 ч, 3 — распределение частиц УДА, выделенных из продукта, который 100 ч находился при температуре жидкого азота. Видно, что несколько возрос со временем минимальный размер частиц, возможно, за счет роста из графитовой фазы. Также, возможно, за счет объединения решеток сросшихся частиц алмаза увеличилось число более крупных частиц размером $\sim 40-50 \text{ \AA}$.

Известно [1], что температура начала заметной графитизации природных и синтетических алмазов составляет $\sim 1800-2300 \text{ K}$. Температура графитизации ультрадисперсного алмаза, находящегося в контакте с графитом, может отличаться. Получено, что первоначально содержащий 74 % УДА продукт после прокаливании в течение 30 мин в вакууме при $\sim 1300 \text{ K}$ содержал 66 % УДА (для удаления летучих примесей перед прокаливанием продукт 2 ч сушился на воздухе при $T \sim 450 \text{ K}$). Используя эти данные, а также формулы (4) — (6), можно оценить величину энергетического барьера; получается $\epsilon_{\text{вых}} \sim 5,6 \text{ эВ}$. Для сравнения отметим, что энергия связи между атомами углерода в кристалле алмаза равна 7,3 эВ [2].

Таким образом, видно, что ультрадисперсные порошки алмаза являются сложными объектами исследования и их свойства значительно отличаются от алмазов, исследовавшихся ранее. Полученные в данной работе результаты позволяют понять некоторые качественные особенности поведения УДА при различных температурах. Расчеты дают возможность оценить размеры относительно устойчивых частиц алмаза, а также величину энергетического барьера для перехода алмаз — графит.

ЛИТЕРАТУРА

1. Курдюмов А. В., Пилянкевич А. Н. Фазовые превращения в углероде и нитриде бора. — Киев: Наук. думка, 1978.
2. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. — М.: Наука, 1978.
3. Анисичкин В. Ф. ФГВ, 1984, 20, 1, 77.
4. Ставер А. М., Губарева И. В. и др. ФГВ, 1984, 20, 5, 100.
5. Таблицы физических величин. Справочник/Под ред. И. К. Киригина. — М.: Атомиздат, 1976.

Поступила в редакцию 21/1 1987

ТЕРМОДИНАМИКА ПРЕВРАЩЕНИЯ ГРАФИТ — АЛМАЗ

В. В. Даниленко
(Челябинск)

Термодинамика фазового превращения графита в алмаз представляет интерес в связи с исследованиями по динамическим методам синтеза алмаза. При этом необходимо знать разность термодинамических потенциалов графита и алмаза ($\Delta\Phi = \Phi_a - \Phi_r$, $\Phi = E - TS + pv =$

$= \int c_V dT - T \int \frac{c_p}{T} dT + pv$) в широком диапазоне давлений и температур, где явно не хватает экспериментальных данных по определению их теплофизических свойств. На эту тему известно лишь несколько работ (например, [1—6]), в которых сделаны приближенные расчеты в основном с целью определения линии равновесия графит — алмаз, т. е. для сравнительно небольших давлений. Однако знание величин ΔF необходимо и при рассмотрении кинетики превращения в далеко не равновесных условиях, для анализа влияния на превращение давления и температуры и выбора оптимальных условий синтеза алмаза.

В данной работе приведены результаты термодинамических расчетов, сделанных в приближении Дебая и Грюнайзена до $p \approx 200$ ГПа и $T \approx 4000$ К. В расчетах принято, что коэффициенты Пуассона и Грюнайзена с давлением не меняются как для графита, так и для алмаза и, кроме того, для алмаза считаются постоянными сжимаемость и температура Дебая. Точность расчетов во многом зависит от взятых исходных данных, поэтому особое внимание уделено критическому отбору наиболее надежных экспериментальных данных по свойствам графита и алмаза. Поскольку свойства графита сильно зависят от его качества и разновидности, использовались только данные, относящиеся к монокристаллу или к совершенному графиту с гексагональной решеткой.

Ниже приведены исходные теплофизические свойства графита и алмаза для $p = 0$ и $T = 300$ К, использованные в расчетах (в скобках — данные для алмаза): удельный объем $v_0 = 0,444(0,284)$ см³/моль, температура Дебая $\Theta_0 = 1800(2200)$ К, объемный коэффициент термического расширения $\alpha = 30,3 \cdot 10^{-6} (3,5 \cdot 10^{-6})$ 1/К, коэффициент Грюнайзена $\gamma = 0,65 (1,3)$; сжимаемость $\chi_0 = 28,9 \cdot 10^{-8} (1,6 \cdot 10^{-8})$ см³/Н. Потенциал графита определялся по уравнению состояния Кистяковского — Вильсона [7], полученного на основе ударной адиабаты совершенного цейлонского графита, снятой Уолшем. Это уравнение было преобразовано К. К. Крупниковым в следующую удобную для расчетов форму:

$$p = p_x + p_r = A(\delta^4 - 1) + (a_1 + a_2\delta)T + c\sqrt{\delta}T^2, \quad (1)$$

где $A = 0,08468$; $a_1 = -0,2267$; $a_2 = 0,2712$; $c = 0,0358$; $\delta = v_0/v$. Для каждого типа графита (со своей характерной упаковкой слоев) должно быть свое уравнение состояния, отличающееся прежде всего показателем n в выражении $p_x = A(\delta^n - 1)$. Например, анализ ударной адиабаты неотожженного пирографита (с беспорядочной упаковкой слоев) [8] дает

$$p_x = 0,0746(\delta^6 - 1).$$

Особенность сделанных расчетов состоит в учете изменения с давлением тепловых свойств графита. Зависимость теплоемкости c_{VD} от p (или от сжатия δ) найдена по увеличению с давлением температуры Дебая [9, 10]:

$$\Theta_p/\Theta_0 = \sqrt{\chi_0/\chi_p}(\delta)^{-1/3}f(\mu). \quad (2)$$

В общем случае без учета теплового давления $\Theta_p/\Theta_0 = \delta^{\frac{3n-1}{6}} f(\mu)$. Поскольку предполагается, что коэффициент Пуассона $\mu = \text{const}$, то $f(\mu) = 1$.

Анализ (2) показывает, что Θ_0 заметно растет с давлением, следовательно, c_{VD} с давлением падает (рис. 1), что повышает расчетную температуру ударного сжатия. Например, для графита по (1) и (2) при $T = 1300$ К и $p = 30$ ГПа $\Theta_p/\Theta_0 = 1,9$, $(c_{VD})_p/(c_{VD})_0 = 0,68$, $E_p/E_0 = 0,6$, $S_p/S_0 = 0,5$. В расчете учтена растущая с температурой электронная теплоемкость графита $c_e = c_V - c_{VD}$, где $c_V = c_p - \frac{12\nu_\Gamma T \alpha_\Gamma^2}{\chi_{0\Gamma}}$, а эксперимен-

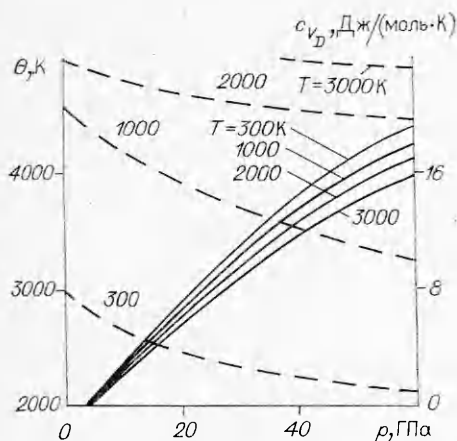


Рис. 1. Температура Дебая (сплошные линии) и удельная теплоемкость графита (штриховые).

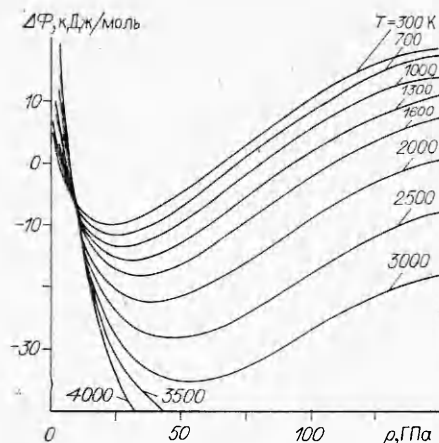


Рис. 2. Разность термодинамических потенциалов графита и алмаза.

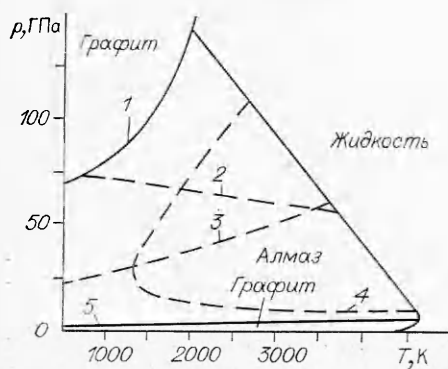


Рис. 3. Расчетная фазовая диаграмма углерода.

1, 5 — $\Delta\Phi = 0$; 2 — $\Delta v = 0$; 3 — $\max \Delta\Phi$; 4 — $\Delta\Phi = 16$ кДж/моль.

тальные значения c_p взяты из [11]. Найдена следующая зависимость:

$$c_e = 0,21 \cdot 10^{-3} (T - 1000).$$

Для алмаза c_v бралось по Дебаю, а величина $c_p = c_v + \frac{12v_0 T \alpha^2}{\gamma_c}$ определялась с использованием зако-

на Грюнайзена ($\alpha = \gamma \frac{c_v \lambda_0}{v_0} = 2,54 \cdot 10^{-5} c_v$ [12]). Удельный объем алмаза находился из выражения

$$v_{p, T} = v_0 (1 + \alpha T) \exp(-\chi_0 p) = 0,284 (1 + 2,54 \cdot 10^{-6} c_v T) \exp(-\chi_0 p).$$

Внутренняя энергия и энтропия графита и алмаза определялись приближенно (численным интегрированием с шагом 100 К). Для графита начальные значения $E_0 = 71$ Дж/моль [13] и $S_0 = 0,914$ Дж/(моль · К) [14] взяты при $T = 100$ К и принято, что они с давлением не меняются. Для алмаза при $T = 0$ К $E_0 = 2,4$ кДж/моль [1], а энтропия до 1200 К взята по экспериментальным значениям c_p [11]. Полученные расчетные величины $\Delta\Phi$ даны на рис. 2.

Проведенный расчет позволил построить фазовую диаграмму углерода (рис. 3). Особенность ее во второй области стабильности графита при $p > 65$ ГПа и $T < 2000$ К. Необходимое условие существования второго равновесного давления (линии равновесия высокого давления на фазовой диаграмме) состоит в наличии максимума на зависимости $p(v_r - v_a) = f(p)$. Он существует лишь при $n < 5$, т. е. только для совершенного гексагонального графита. Отметим, что однократным ударным сжатием графита невозможно получить давления и температуры второй области стабильности.

Для линии равновесия низкого давления (ГПа) расчет дает следующее уравнение:

$$p = 1,3 (1 + 10^{-3} T). \quad (3)$$

Положение этой линии равновесия ниже линии, найденной ранее другими авторами [2, 3, 15], что объясняется учетом в настоящих расчетах снижения с давлением теплоемкости графита. Линия равновесия (3)

пересекает экспериментальную для плавления графита [16] в тройной точке с координатами $p = 7$ ГПа, $T = 4700$ К (указанная в [16] температура здесь увеличена на 100 К с учетом снижения расчетной теплоемкости графита под давлением). Наклон линии плавления алмаза оценен в предположении, что он пропорционален начальной сжимаемости.

Сравнивая с кремнием, для которого $\chi_0 = 3,25 \cdot 10^{-8}$ см³/Н [17] и $(\partial T/\partial p)_s = -41$ К/ГПа [18], получим

$$\frac{(\partial T/\partial p)_s^a}{(\partial T/\partial p)_s^{Si}} = \frac{\chi_0^a}{\chi_0^{Si}}, \text{ откуда } (\partial T/\partial p)_s^a = -20 \text{ К/ГПа.}$$

Согласно [19], наклон линии плавления алмаза должен быть меньше 30 К/ГПа.

Все исследованные (до ~ 10 ГПа) вещества с алмазной решеткой имеют линейную зависимость температуры плавления от давления. Для алмаза также принята прямая линия плавления.

На фазовой диаграмме определены еще линии, представляющие интерес для синтеза алмаза: 1) линия равенства удельных объемов графита и алмаза $\Delta v = v_r - v_a = 0$, выше которой, по-видимому, превращение не пойдет (см. рис. 2, 2); 2) поскольку величина $\Delta\Phi$ растет с температурой, но имеет максимум по давлению (см. рис. 2, 3), существует линия максимальной разности термодинамических потенциалов, на которой наилучшие термодинамические условия для превращения графита в алмаз. В линейном приближении для $p > 20$ ГПа

$$p_{\max \Delta\Phi} \approx 20 + 0,017(T - 1000).$$

Как видно из рис. 4, ударная адиабата непористого графита (с пористостью $k = 1$) значительно отклоняется от линии $\max \Delta\Phi$, ближе к которой адиабата пористого графита ($k = 1,35$). Следовательно, последний должен превращаться в алмаз в большей степени и при меньших давлениях (что соответствует эксперименту);

3) в области стабильности алмаза можно провести линии равных разностей потенциалов ($\Delta\Phi = \text{const}$). Величина $\Delta\Phi = 16$ кДж/моль (см. рис. 3, 4) реализуется при динамическом синтезе алмаза ($p = 30$ ГПа, $T \approx 1300$ К [20]). Для условий превращения графита в алмаз при статических давлениях ($p = 13$ ГПа, $T = 3500$ К [15]) $\Delta\Phi = 14,5$ кДж/моль, а в опытах Бриджмена (алмаз не получен при $p \approx 40$ ГПа, $T = 300$ К [21]) достигалось $\Delta\Phi = 7,3$ кДж/моль.

Теплота превращения ($\Delta H = \Delta E + p\Delta v = T\Delta S + \Delta\Phi$) и температура алмаза. Для условий превращения, при которых $\Delta v < 0$ и $\Delta E < 0$ всегда $\Delta H < 0$, т. е. превращение идет с выделением тепла (например, при 30 ГПа и 1300 К $\Delta H = -5$ кДж/моль.) С давлением и температурой величина ΔH падает. На рис. 4, 1 теплота превращения исчезает. Температура алмаза T_a , синтезированного при ударном сжатии графита, определяется температурой сжатого графита и приростом T_a за счет выделения теплоты превращения. При ударном сжатии непористого графита $T_a \sim 1300$ К и практически не зависит от давления при $p < 60$ ГПа (см. рис. 4).

Поверхностная энергия межфазовой границы графит — алмаз (σ_{r-a}). Сжатый графит с искаженной кристаллической решеткой (его слои становятся неплоскими, приближаясь к структуре алмаза) можно рассматривать как своеобразную «графитовую псевдожидкость», что позволяет для оценки σ_{r-a} воспользоваться формулой для границы кристалл — расплав [22]

$$\sigma_{r-a} \approx \frac{2}{3} \frac{\Delta v}{v_r} \sigma_a. \quad (4)$$

По [23] физически возможными гранями у алмаза являются только грани октаэдра (с индексом (III)). Согласно [24], $\sigma_a(\text{III}) = (5,4 \div 5) \times 10^{-4}$ Дж/см² соответственно для $T = 300 \div 3000$ К. Принято, что

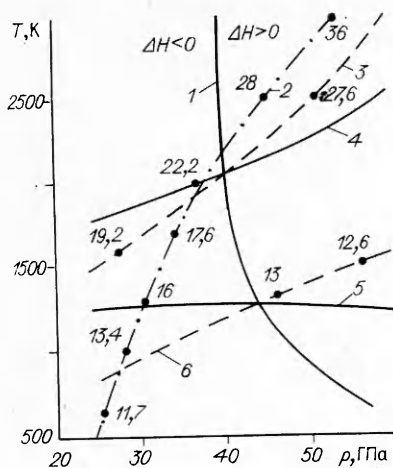


Рис. 4. Линии $\Delta H = 0$ (1), $\max \Delta \Phi$ (2), ударные адиабаты графита с пористостью 1,35 (3) и 1,0 (6), температуры алмаза, полученного адиабатически из ударно-сжатого графита с $k = 1,35$ (4), и 1,0 (5) (цифры у точек — $\Delta \Phi$ в кДж/моль).

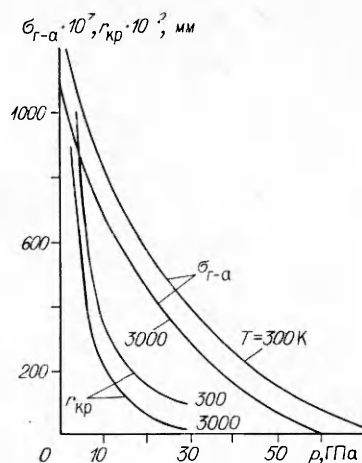


Рис. 5. Зависимости $\sigma_{г-а}$ и $r_{кр}$ от p .

σ_a (III) с давлением не меняется. Из (4) следует, что $\sigma_{г-а} = 0$ при $\Delta v = 0$, т. е. с давлением $\sigma_{г-а}$ падает (с ~ 1200 эрг/см² при $p = 0$ до ~ 150 эрг/см² при $p = 50$ ГПа, рис. 5).

Размер критического зародыша ($r_{кр} = 2\sigma_{г-а}/\Delta\Phi$). По найденным величинам $\sigma_{г-а}$ и $\Delta\Phi$ получена зависимость $r_{кр} = f(p, T)$. При $p > 20$ ГПа $r_{кр}$ уменьшается настолько, что зародыш состоит из нескольких атомов. С другой стороны, с ростом p должна увеличиваться толщина поверхностного слоя (ширина межфазовой границы) $\delta_{г-а} = \sigma_{г-а}/\Delta\rho$ (здесь $\Delta\rho$ — разность плотностей фаз). При $\delta_{г-а} = r_{кр}$ превращение получает характер критического перехода, при котором невозможно получить устойчивые объемные кристаллы алмаза.

С этих позиций можно объяснить резкое различие между данными газодинамических измерений, свидетельствующих (по форме ударной адиабаты) о полном превращении графита в алмаз при $p \geq 40$ ГПа [25], с результатами анализа сохраненного после обжатия графита, в котором алмаза всего 1—2%. Сказанным не отрицается роль быстрой графитизации мелких кристаллов алмаза как в процессе быстрого снятия давления (при воздействии растягивающих и сдвиговых напряжений, уменьшающих метастабильность алмаза), так и после снятия давления. Сделанные оценки могут быть полезны при анализе условий и результатов динамического синтеза алмаза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rossini F. D., Jessup R. S. J. Research Natl. Bur. Standards, 1938, 21, 491.
2. Лейпунский О. И. Усп. химии, 1939, 8, 10.
3. Reman R., Simon F. Z. Electrochem., 1955, 59, 333.
4. Liljeblad R. Arkiv f. kemi, 1955, 8, 432.
5. Neuhans A., Meyer H. J. Angewandte Chem., 1957, 69, 17.
6. Губин С. А., Одинцов Р. В., Пепекли Р. И. Тез. докл. I Всесоюз. симпозиума по макроскопической кинетике и хим. газодинамике.— Черноголовка, 1984.
7. Cowan R. D., Fickett W. J. Chem. Phys., 1956, 24, 5.
8. Coleburn N. L. J. Chem. Phys., 1964, 40, 71.
9. Рябинин Ю. Н., Родионов К. П., Алексеев Е. С. ЖТФ, 1964, 34, 11.
10. Рябинин Ю. Н., Родионов К. П., Алексеев Е. С. ФММ, 1960, 10, 1.
11. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник.— М.: Изд-во АН СССР, 1962.
12. Crishan K. A. Proc. Ind. Acad. Sci., 1946, 24A, 33.
13. Desorbo W., Tyler W. W. J. Chem. Phys., 1957, 26, 2.

14. **Ubbelohde A. R., Lewis F. A.** Graphite and its crystal compounds.— Oxford, 1960.
15. **Bundy F. P.** J. Chem. Phys., 1963, 38, 3.
16. **Bundy F. P.** Ibid.
17. ФЭС. Т. 2.— М., 1962, с. 513.
18. **Bundy F. P.** J. Chem. Phys., 1964, 41, 12.
19. **Layaramon A., Klement W., Kennedy L. C.** Phys. Rev. Ser. II, 1963, 130, 2.
20. **DeCarli P. J., Jamisson A. C.** Science, 1961, 133, 3467.
21. **Bridgmen P. W.** J. Chem. Phys., 1947, 15, 2.
22. **Задумкин С. Н.** Докл. АН СССР, 1960, 130, 4.
23. **Аншелес О. М.** Уч. зап. ЛГУ. Сер. геол., 1957, 215, 3.
24. **Задумкин С. Н.** ФТТ, 1960, 11, 5.
25. **Alder B. A., Cristian R. H.** Phys. Rev. Let., 1961, 7, 10.

*Поступила в редакцию 4/II 1987,
после доработки — 5/VI 1987*
