

Восьмая международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология» была организована при поддержке Министерства образования и науки РФ и Российского фонда фундаментальных исследований и проведена в соответствии с программой конференции с 25 по 28 сентября 2012 г. в г. Троицк Федеральным государственным бюджетным научным учреждением «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов» (ФГБНУ ТИСНУМ) совместно с ОАО «НИИГрафит», ЗАО «Институт новых углеродных материалов и технологий» и Общероссийской общественной организацией специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество» (УГО).

В работе конференции приняло участие 252 человека, в том числе 238 представителей из 27 регионов России, а также из Украины, Белоруссии, Болгарии и Великобритании.

В целях ознакомления студентов и молодых ученых и специалистов с достижениями отечественной и зарубежной науки, вовлечения их в систему информационного обмена и развития научных исследований, было обеспечено широкое участие в работе конференции студентов, молодых ученых и специалистов – 102 человека, (более 40 % от общего количества участников конференции) в том числе 64 студента и 22 аспиранта.

На обсуждение конференции было представлено 73 пленарных и 91 стендовый доклад. Проведен круглый стол, посвященный тематике фундаментальных исследований и технологиям создания углеродных материалов.

Круглый стол и дискуссия по тематике конференции показывают, что выбранная тематика конференции представила значительный интерес для большинства ее участников. Участники конференции отметили хороший уровень организации проведения данной конференции. По сравнению с прошлой конференцией заметно вырос уровень докладов и расширилась сфера проводимых и освещаемых в докладах исследований. Значительное внимание уделялось вопросам практического применения получаемых результатов.

Из 73-х пленарных и устных докладов, представленных на конференции, молодыми участниками было выделено, как наиболее интересные, 35 докладов, а из 91 стендового доклада ими отмечено 42. На основе этих докладов авторами были подготовлены научные статьи, которые предлагаются Вашему вниманию на страницах данного журнала в выпусках №5 и 7.

**Президент Общероссийской общественной организацией специалистов в области углерода и углеродных материалов «Углеродное общество», д.ф-м.н., профессор В.Д. Бланк**

УДК 536.421.48:546.26-162

А.Ю. Башарин\*, И.Ю. Лысенко\*, Б.В. Спицын\*\*

**ПЕРЕХОД ПЕРЕОХЛАЖДЕННОГО ЖИДКОГО УГЛЕРОДА В МЕТАСТАБИЛЬНЫЙ ТВЕРДЫЙ УГЛЕРОД: ЭКСПЕРИМЕНТ, ТЕРМОДИНАМИКА И МЕХАНИЗМЫ, ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗА**

(\*Объединенный институт высоких температур РАН,

\*\* Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН)

e-mail: ayb@iht.mpei.ac.ru, iul87@mail.ru, spitsyn@phych.ea.ru

*Представлен обзор работ, связанных с проблемой получения алмаза из переохлажденного жидкого углерода с давлением, близким к давлению в тройной точке углерода графит-жидкость-пар. Рассмотрены термодинамика и кинетика такого перехода, критически оценены результаты определения параметров тройной точки углерода, результаты определения алмаза в веществе переплавленного локально импульсом лазера графита. Приведены новые результаты определения алмаза и наноалмаза в веществе переплавленных островков дисперсного графита, нанесенных на подложку из природного алмаза, которые могут служить основой будущих технологий лазерной жидкофазной наплавки алмаза.*

**Ключевые слова:** метастабильные состояния, переохлажденный жидкий углерод, алмаз, наноалмаз, фазовая диаграмма углерода

**ВВЕДЕНИЕ**

Прогресс в исследовании углеродных материалов связан с постоянным поиском новых методов синтеза различных форм углерода. Единственной стабильной формой углерода при нормальных условиях является графит. Все другие формы углерода, включая алмаз, карбин, молекулярные структуры (фуллерены, нанотрубки, графен и др.) метастабильны при нормальных условиях.

Общеизвестным, но нетрадиционным для углерода процессом получения метастабильной твердой фазы является затвердевание расплава, переохлажденного ниже температуры плавления метастабильной фазы. Именно таким образом получены метастабильные фазы олова, серы, фосфора, некоторых сплавов и других веществ. В экспериментах с капельными трубами фаза высокого давления висмута  $\text{Bi(II)}$  была получена из расплава с давлением, при котором с жидкостью должна сосуществовать фаза низкого давления  $\text{Bi(I)}$ . Все это заставляет предпринять усилия для получения алмаза путем переохлаждения жидкого углерода с давлением существенно ниже 12 ГПа (тройная точка графит-алмаз-жидкость).

Метод получения может быть пояснен на основе представлений классической теории нуклеации. Избыточная энергия  $\Delta G(r)$  зародыша кристаллической фазы (C) в расплаве (L) складывается из изменения объемной свободной энергии (потенциала Гиббса) при фазовом переходе  $\Delta G_V(r)$  и работы образования поверхности (поверхностной свободной энергии)  $\Delta G_S(r)$ :

$$\begin{cases} \Delta G(r) = \Delta G_V(r) + \Delta G_S(r) \\ \Delta G_V(r) = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho_C}{\rho_L} \frac{\Delta H}{T_M} \\ \Delta G_S(r) = 4\pi r^2 \gamma_{L,C} \end{cases}, \quad (1)$$

$$r^* = \frac{2\gamma_{L,C} T_M \mu}{H \Delta T \rho_S}, \quad (2)$$

$$\Delta G^* = \frac{16\pi \gamma_{L,C}^2 T_M^2 \mu^2}{3H^2 \Delta T^2 \rho_S^2}, \quad (3)$$

где  $r$  – радиус зародыша;  $\gamma_{L,C}$  – средняя по поверхности удельная свободная поверхностная энергия границы раздела зародыш–расплав;  $\rho_C$  –

плотность твердой фазы;  $\mu$  – молярная масса углерода;  $H$  – скрытая теплота плавления;  $T_M$  – температура плавления;  $\Delta T$  – переохлаждение. Максимум  $\Delta G^*$  этой функции имеет смысл потенциального барьера образования зародыша, а его положение соответствует радиусу критического зародыша  $r^*$ .

Кинетика перехода определяется тем, что при больших  $r^*$  (микроны)  $\Delta G^*$  определяется  $\Delta G_V$ . Для стабильной фазы (SC) и метастабильной фазы (MC) справедливо  $\Delta G_{SC}^* < \Delta G_{MC}^*$  за счет  $\Delta G_{V,SC} < \Delta G_{V,MC}$ . Однако для  $r^*$  определяющим является соотношение  $\gamma_{L,SC}$  и  $\gamma_{L,MC}$ . В случае  $\gamma_{L,SC} > \gamma_{L,MC}$  при определенных  $\Delta G_{V,SC}$  и  $\Delta G_{V,MC}$ , и возможно  $\Delta G_{MC}^* < \Delta G_{SC}^*$ , и образование критического зародыша со структурой метастабильной фазы может оказаться энергетически предпочтительней. Поскольку  $r^*$  уменьшается с переохлаждением расплава (2), для достижения эффекта расплав должен быть охлажден за время, меньшее ожидаемого времени появления зародыша микронных размеров.

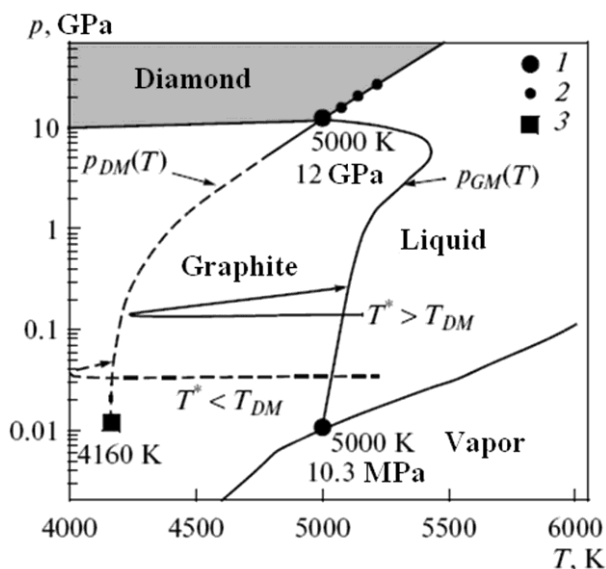


Рис. 1. Фазовая диаграмма углерода с линией сосуществования метастабильного алмаза и переохлажденной жидкости (пунктирная линия) из работы [1]

Fig. 1. Carbon phase diagram including coexistence line of metastable diamond and undercooled liquid carbon (dotted line) from [1]

Основополагающей характеристикой процесса является температура плавления метастабильной фазы  $T_{DM}$ , поскольку такая фаза может быть получена только, если жидкость кристаллизуется при температуре ниже  $T_{DM}$ . Эта величина была оценена в [1] для алмаза при давлении кристаллизации около  $p = 10$  МПа величиной  $T_{DM} = 4160 \pm 50$  К в рамках термодинамического подхода. Была построена линия плавления метаста-

бильного алмаза в виде двухпараметрического уравнения Симона. Она представлена на рис. 1 пунктирной линией. Как видим, минимальное переохлаждение  $T_{GM}(P) - T_{DM}(P)$ , необходимое для закалки жидкости в алмазную фазу, ведет себя немонотонно и существенно уменьшается только при  $p > 0,3$  ГПа.

Детализация процессов зародышеобразования и роста должна включать рассмотрение процесса рекалесценции – адиабатического процесса образования двухфазной (в общем случае – многофазной) смеси жидкости и твердых зародышей, сопровождающегося возвратом температуры переохлажденного до температуры  $T^*$  расплава к температуре плавления за счет выделения скрытой теплоты кристаллизации. При переохлаждении  $\Delta T = T_{GM} - T^* < T_{GM} - T_{DM}$  температура такой смеси возвращается к температуре плавления  $T_{GM} = 4800$  К, а двухфазная смесь состоит из жидкого углерода и частиц графита.

При переохлаждении расплава до температуры  $T^* < T_{DM}$  в результате рекалесценции температура может установиться на значении  $T_{DM} = 4160$  К, а одним из компонентов многофазной смеси должны быть алмазные зародыши критического размера  $r^*$ , которые затем вырастают в кристаллы за счет присоединения частиц из жидкости.

Траектории обоих изобарных процессов в  $P - T$  координатах на рис. 1 условно представлены криволинейными стрелками: сплошной для переохлаждения жидкости до  $T^* > T_{DM}$ , и пунктирной – для  $T^* < T_{DM}$ .

Представляется перспективным использовать закалку жидкого углерода для получения именно алмаза. Это связано с тем, что энергия образования алмаза превышает энергию образования графита всего на 2,52 кДж/моль [2], и в то время как получение большинства других метастабильных форм углерода требует введения в графит теплоты сублимации 780 кДж/моль, для получения алмаза достаточно сообщить графиту теплоту его плавления 120 кДж/моль.

Исследования, направленные на жидкофазный синтез алмаза, имеют как фундаментальное, так и практическое значение. В настоящей работе исследуются возможности применения для решения этой задачи локального лазерного импульсного плавления графита с длительностью импульса 1 мс. На основе единого подхода обсуждаются как опубликованные результаты синтеза алмаза при локальном плавлении графита, так и новые результаты массовой кристаллизации алмаза и наноалмаза при переплаве островков дисперсного графита на подложке из природного алмаза.