

## ОБРАЗОВАНИЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ФАЗ УГЛЕРОДА ПРИ БЫСТРОМ ОХЛАЖДЕНИИ ГРАФИТА

*Д.В.Федосеев, И.Г.Варшавская, А.В.Лаврентьев,  
Б.В.Дерягин*

Экспериментально обнаружен переход графит – алмаз при быстром охлаждении поликристаллического графита, нагретого с помощью инфракрасного лазера. Результаты объясняются как "замораживанием" структуры, так и напряжениями, возникающими в графитовом монокристалле при быстром охлаждении.

Прямой твердофазный переход графита в алмаз при высоких статических давлениях был осуществлен Верещагиным с сотрудниками [1] и при больших динамических давлениях Де Карли и Джемисоном [2]. В то же время известно [3], что при больших скоростях охлаждения (до  $10^7$  –  $10^8$  К/сек) конденсированных фаз возможно образование метастабильных и замороженных состояний. Целью настоящей работы было исследование фазовых превращений нагретого до высоких температур графита при быстром охлаждении. Для этого использовался нагрев спектрально чистого графита сфокусированным излучением инфракрасного ла-

Зера до температур около 3000K и последующее охлаждение жидким азотом.

С подвергнутых нагреву и охлаждению образцов графита снимался тонкий слой, в котором предполагались фазовые превращения. Набранный таким образом в десятках экспериментах материал подвергался избирательной газификации в воздушной плазме тлеющего разряда. В этой методике [4] газифицируется практически только графит, поскольку удельная скорость газификации алмаза на пять – шесть порядков меньше удельной скорости газификации графита. Одновременно газифицировались образцы графита, нагретые до той же температуры, но охлажденные медленно на воздухе. По прошествии 10 часов последний образец полностью газифицировался, а в подвергнутом быстрой закалке образце оставалось около 2% (0,4 мг) белого порошка. Этот оставшийся продукт исследовался в просвечивающем микроскопе. Было установлено, что порошок состоит из отдельных частиц размером от 100 Å до долей микрона. Методом дифракции электронов на прохождение была изучена структура этих частиц. По дифракционным картинам было установлено образование алмаза, лонсдейлита, альфа- и бета-карбинов. Все частицы давали монокристалльную дифракционную картину. Отметим, что частицы, лонсдейлита и бета-карбина встречались при исследовании дифракции значительно реже, чем алмаз и альфа-карбин. Чем выше температура нагрева, тем чаще встречаются частицы алмаза. Напротив, при снижении максимальной температуры нагрева чаще встречаются частицы альфа-карбина.

Спектрально чистый графит состоит из маленьких кристаллов графита. Для прямого перехода графита в алмаз структура частиц графита должна быть монокристалльной. Так из сажи и стеклоуглерода, не имеющих упорядоченной графитовой структуры, с трудом синтезируется алмаз даже с применением катализаторов в области высоких давлений и температур (области термодинамической стабильности алмаза). Это связано с необходимостью полной перестройки структуры этих материалов и разрывом связи между атомами углерода. Напротив, хорошо структурированный графит легче переходит в алмаз, поскольку необходима лишь гофрировка связей в плоскости гравитовых колец и сближение базисных плоскостей, что достаточно легко осуществляется приложенным давлением. Поэтому в наших экспериментах также желательно иметь частицы графита совершенной структуры.

Следует обратить внимание на существенную анизотропность свойств графита. В направлении вдоль базисных плоскостей (в направлении  $x$ ) коэффициент температуропроводности почти на три порядка выше аналогичной величины в поперечном направлении (направление  $z$ ). Поэтому частица графита достаточно малого размера будет охлаждаться в основном вследствие теплопроводности в направлении  $x$ .

Учитывая, что при температуре выше 670 K коэффициенты термического расширения  $\alpha_z \gg \alpha_x$ , а при более низких температурах  $\alpha_x < 0$ , получим, что монокристалл графита сначала сожмется в направлении  $x$ , а затем расширится в том же направлении. Это приведет к возникновению термических напряжений. В направлении  $x$  пройдет как бы волна сжатия в частице графита, что может способствовать гофрировке плос-

кости графитового кольца. Отметим также, что амплитуда колебаний атомов при высоких температурах в плоскости  $x$  достаточно велика. Так при 2500 К она равна  $0,17 \text{ \AA}$  [5], что превышает разницу в длинах связей между атомами углерода в алмазе ( $1,54 \text{ \AA}$ ) и графите ( $1,42 \text{ \AA}$ ). Быстрая закалка может способствовать сохранению связей, характерных для метастабильных фаз.

Институт физической химии  
Академии наук СССР

Поступила в редакцию  
10 марта 1981 г.

### Литература

- [1] Л.Ф.Верещагин, Я.А.Калашников, Е.М.Фекличев и др. ДАН СССР, **162**, 1027, 1965.
  - [2] F.S.De Carly, I.L.Jamieson. Science, **133**, 1821, 1961.
  - [3] Дж.Мартин, Р.Дозрти. Стабильность микроструктуры металлических систем. М., Атомиздат, 1978.
  - [4] Д.В.Федосеев, Ю.Н.Толмачев, В.Л.Буховец. ДАН СССР, **247**, 1427, 1979.
  - [5] E.Fitzer, M.Heyt. High Temperature – High Pressure. **10**, 29, 1978.
-