

**Жидкий углерод - при температурах ~ 30
тысяч К и при давлениях до 100 кбар**

Савватимский А.И., Коробенко В.Н.

Лаб.16 ОИВТ РАН

(руководитель лаб. К.В. Хищенко)

Сергей Владимирович Лебедев(1913 – 1990) «пионер исследования электровзрыва проводников»



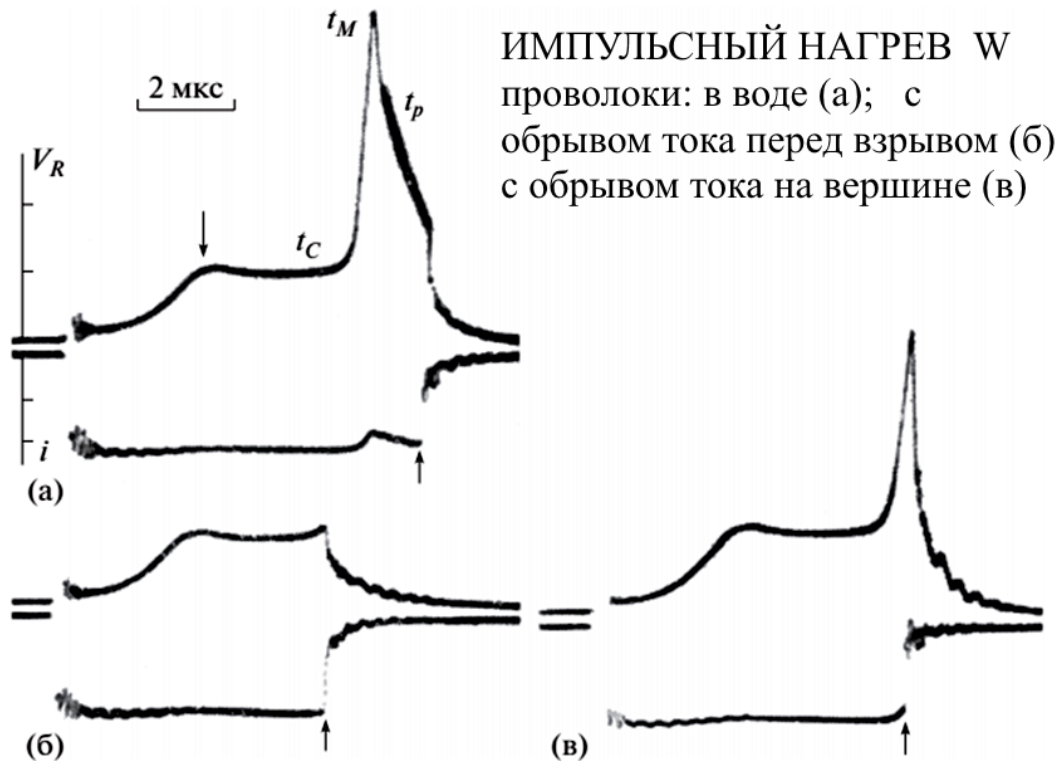
Рис.1. С.В. Лебедев в годы научной деятельности в МГУ им. М.В. Ломоносова (довоенный снимок).



Рис.2. С.В. Лебедев во время работы в Институте высоких температур (ИВТАН), 1986(примерно)
С.В.Лебедев начинал научную работу в ФИАН (в 1950-х), а в 1968 году (по приглашению академика А.Е. Шейндлина) продолжил – в ОИВТ РАН

Что такое – “электрический взрыв”

(фактически «взрыв» - это потеря проводимости)



Жидкий металл флуктуирует и образуются частицы при расширении (дырочная теория жидкости, по Френкелю).

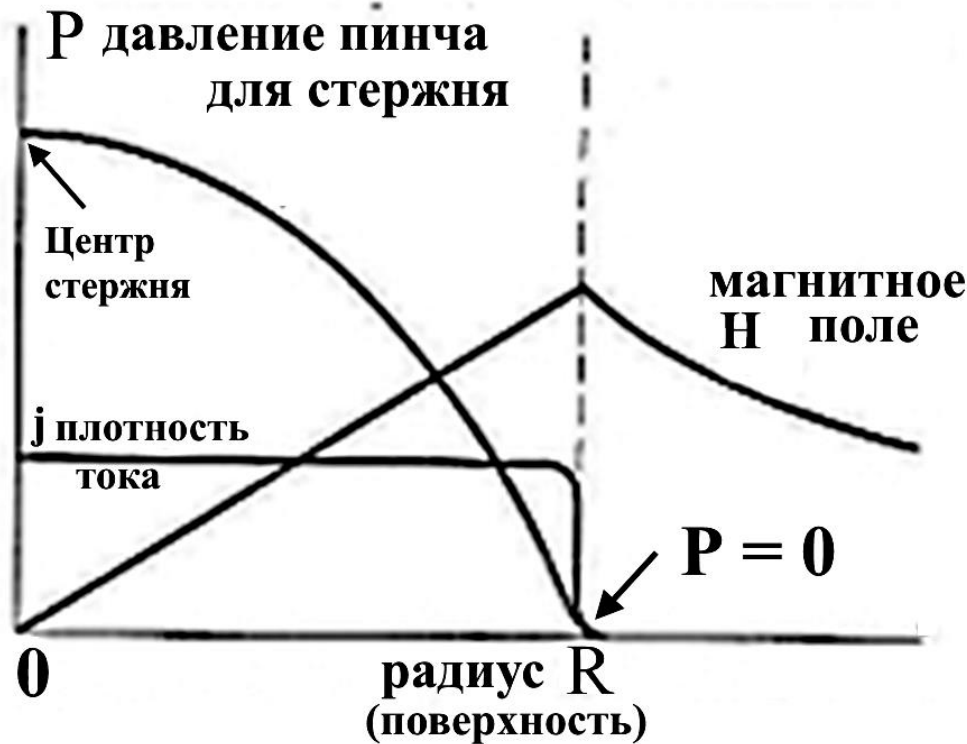
Если расстояния между поверхностями разрыва становятся порядка **длины пробега электрона** (λ) в жидком металле (при больших расширениях), то следует ожидать **исчезновения металлической проводимости** ($t_c - t_M$)

↑ Размер частиц – 200
↑ Ангстрем

↑ Размер частиц – 100
↑ Ангстрем

Начало взрыва – это \approx
8000 К для вольфрама W

С. В. Лебедев, А. И. Савватимский, Об исчезновении электропроводности металла *Теплофизика высоких температур*, 1970, том 8, выпуск 3, 524



Pinch pressure in the specimen was calculated by the formula:

$$\bar{P} = I^2 / 2\pi R^2 C^2$$

where \bar{P} - average pressure, ; I - current, CGS; R - radius, (0.03cm); C - 3×10^{10} cm/s.

In CGS system 1 bar $\sim 10^6$. If current $I \sim$

5 kA, it gives $5000 \times 3 \cdot 10^9$ in CGS. Substitute numerals to formula (1) we have get : $\bar{P} = 44$ bar

Thus, average pinch pressure equals 44 bar. Maximum pinch pressure – twice more than average pressure $P_{\max} = 88$ bar (in the center of a specimen).

If $I = 10$ kA, then $\bar{P} = 176$ bar

$$P_{\max} = 352 \text{ bar.}$$

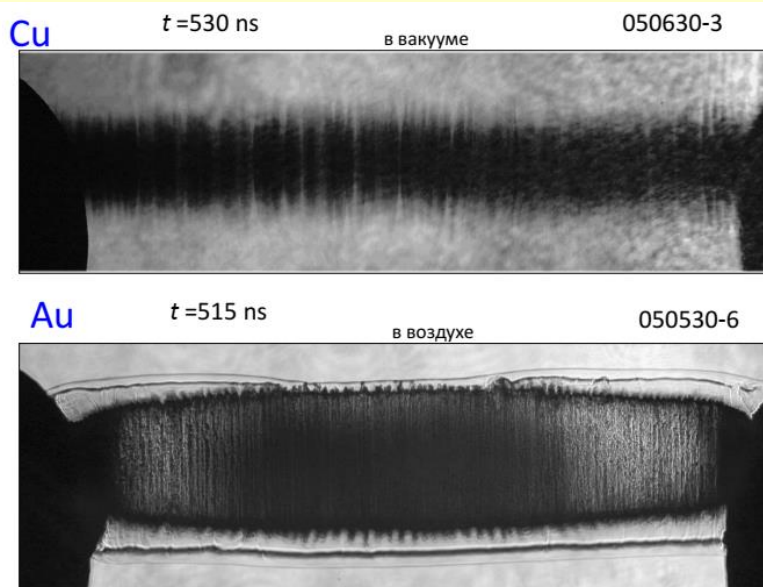
If $I = 20$ kA, then $\bar{P} = 704$ bar,

$$P_{\max} = 1408 \text{ bar.}$$

(для диаметра 0.3 мм)

1. As a pressure at the surface equals zero, – nothing is against evaporation of carbon from the surface. **На поверхности давление = 0**
2. Graphite surface does not melted under any high pinch pressure value. Out of that we are forced to use inertia properties of thick glass or sapphire plates ! It ensures high pressure appeared at the surface and pyrometer will see melting at the specimen surface.

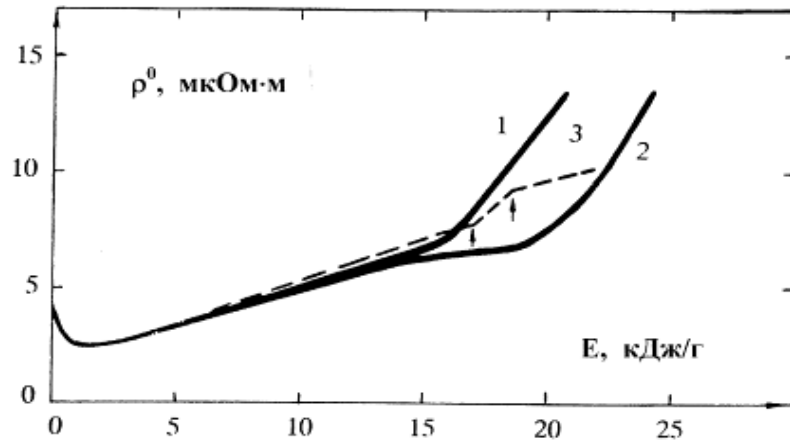
Электрический взрыв (ограничения расширения нет), - возникают поперечные страты (фото из доклада С.А. Пикуза, ФИАН)



Наш комментарий

Импульсный токовый нагрев (при зажатых торцах) – это как удар по двум торцам, генерирующий две встречные одинаковые волны вдоль образца. **Это приводит к возникновению стоячей волны по длине образца.** При этом: мелкая золь, в которую превратился жидкий образец, распределяется согласно провалам и пучностям (- в этом причина образования страт).
НЕОБХОДИМО - ОГРАНИЧЕНИЕ СТЕНКОЙ !

Расширение графита при плавлении (1986, 2019), эксперимент



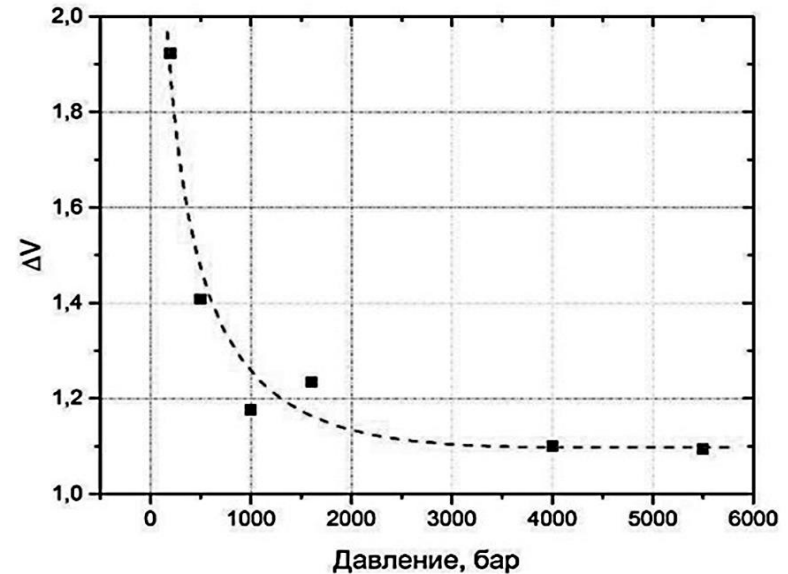
Лебедев С.В. 1986

Электросопротивление пирографита при быстром нагреве в кипяченой воде (1), канифоли (2) и капилляре (3).

Для кривой 3: графит сечением $0,22 \times 0,26 \text{ мм}$ в стеклянном капилляре внутренним диаметром $d = 0,349 \text{ мм}$, внешний диаметр $D = 5,2 \text{ мм}$, длина $l = 13,7 \text{ мм}$.

$\Delta V = V_k / V_0 \sim 1,7$ где V_k – внутренний объем капилляра; V_0 – начальный объем графитового образца.

Лебедев С В Савватимский А И, ТВТ, т. 24 892 (1986)



Зависимость расширения углерода при плавлении от стационарного давления внешней среды. Расширение $\Delta V \sim 1.8$ для 200 бар

Вервикишко П С Шейндлин М. А. 2019
Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии»
ЛаПлаз-2019: Сб. научных трудов. Ч.1. М.: НИЯУ МИФИ (2019) ISBN 978-5-7262-2544-9

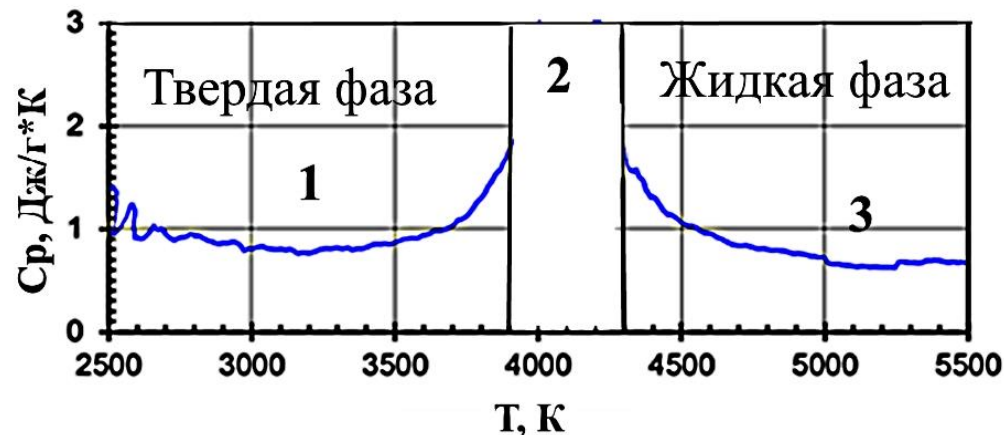
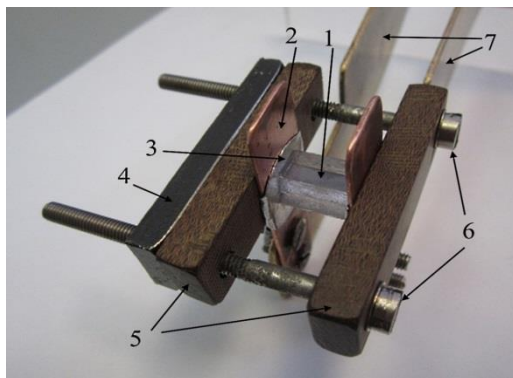
Вблизи 200 бар, (т.е. выше тройной точки) ничто не мешает графиту расширяться вплоть до двукратного объема

Теплофизические свойства высокоэнтропийного карбида

(HfTaTiNbZr)C (твердый раствор 5 карбидов)

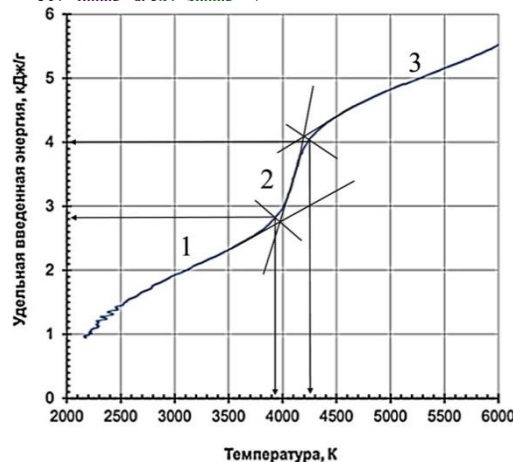
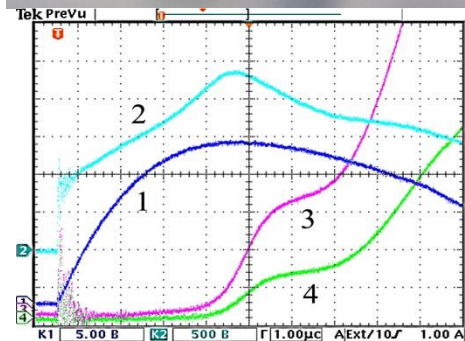
от 2500 до 5500 К

(ОИВТ + МИСИС) статья в ТВТ 2022, том 60, № 5



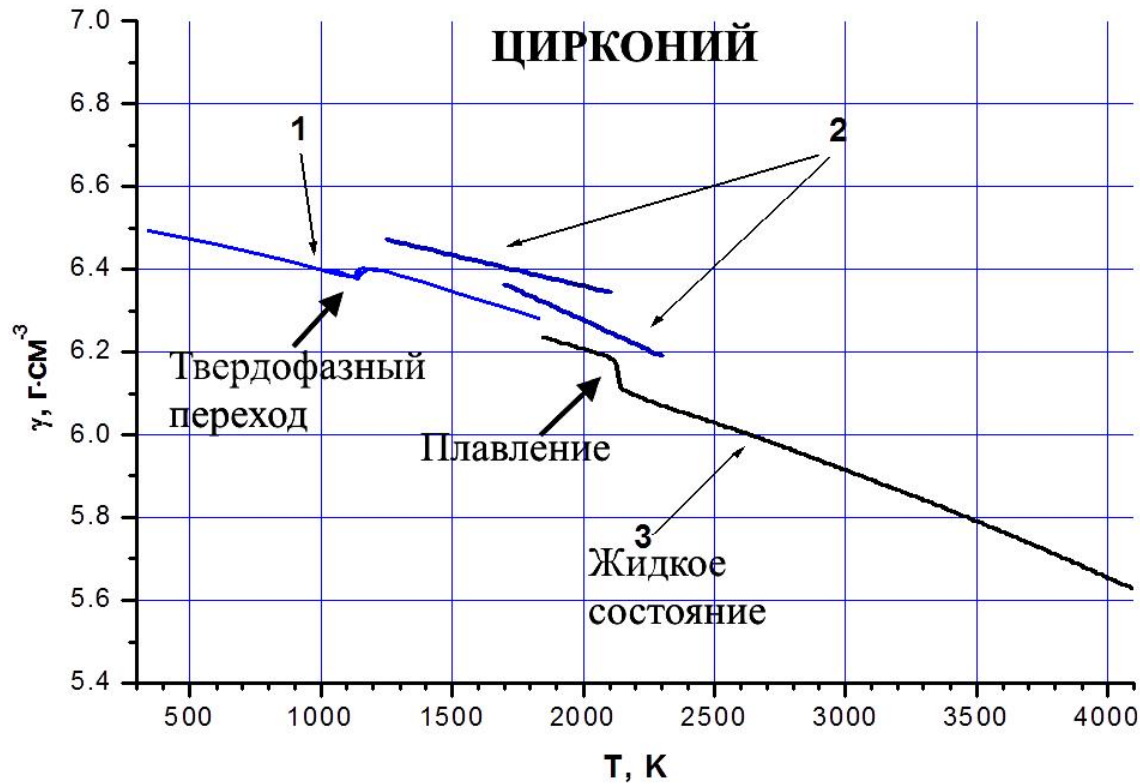
При быстром импульсном нагреве током всегда наблюдается крутой рост теплоемкости перед плавлением вещества (дефекты Френкеля)

Плавление **3900 – 4300 К**



Высокая термодинамическая стабильность таких многокомпонентных карбидов, высокая тугоплавкость и коррозионная стойкость – привлекательны для создания эффективной тепловой защиты в атомной энергетике и в ракетно-космической отрасли

Возможности импульсного нагрева током при исследовании свойств веществ при высоких Т



Несовпадение результатов стационарных исследований 1 и результатов импульсного нагрева 3 (вблизи стыковки в твердой фазе) – менее 5%.

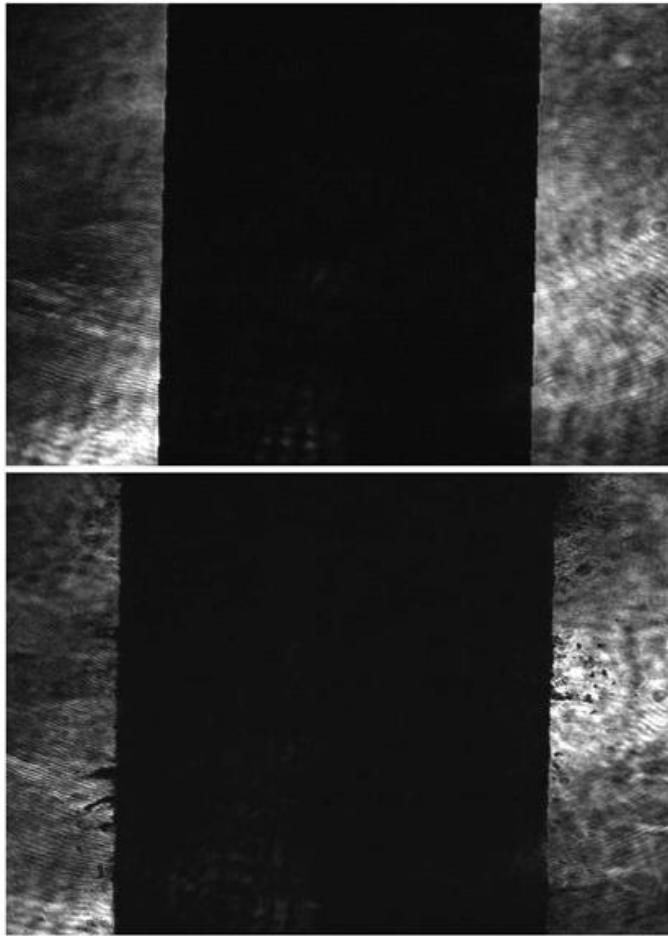
[1] **Фортов В.Е., Петухов В.А.** // «Теплофизические свойства циркония в твердом состоянии», исследовательский контракт № 10391, представлен на сессии МАГАТЭ, 16-19 июля, **2001**, Вена.

[2] *Paradis P-F., Rhim W-K.* Thermophysical Properties of Zirconium at High Temperature // <http://lucy.mrs.org/publications/jmra/jmra/1999/sep/032.html>). **1999**.

[3] **Коробенко, Савватимский,** Свойства жидкого циркония до 4100 К, Журнал физической химии, Т.77, №10, С.1742-1747, **2003**.

Наши результаты по теплоемкости жидкого Zr внесены в данные МАГАТЭ

ЖИДКИЙ ГАФНИЙ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 5750 К (пример лазерной подсветки)



КИПЯЩИЙ ГАФНИЙ

Тепловое расширение жидкого Hf при температуре выше 5000.

Фотографии одного и того же проволочного образца, полученные лазерной подсветкой (в течение 7 нс).

В исходном состоянии, т.е. до нагрева (верхнее фото).

Во время нагрева (нижнее фото), при удельной введенной энергии 1.62 кДж/г, что соответствует температуре **5750 К**. (Т кипения Hf = **4876 К** справочник.)

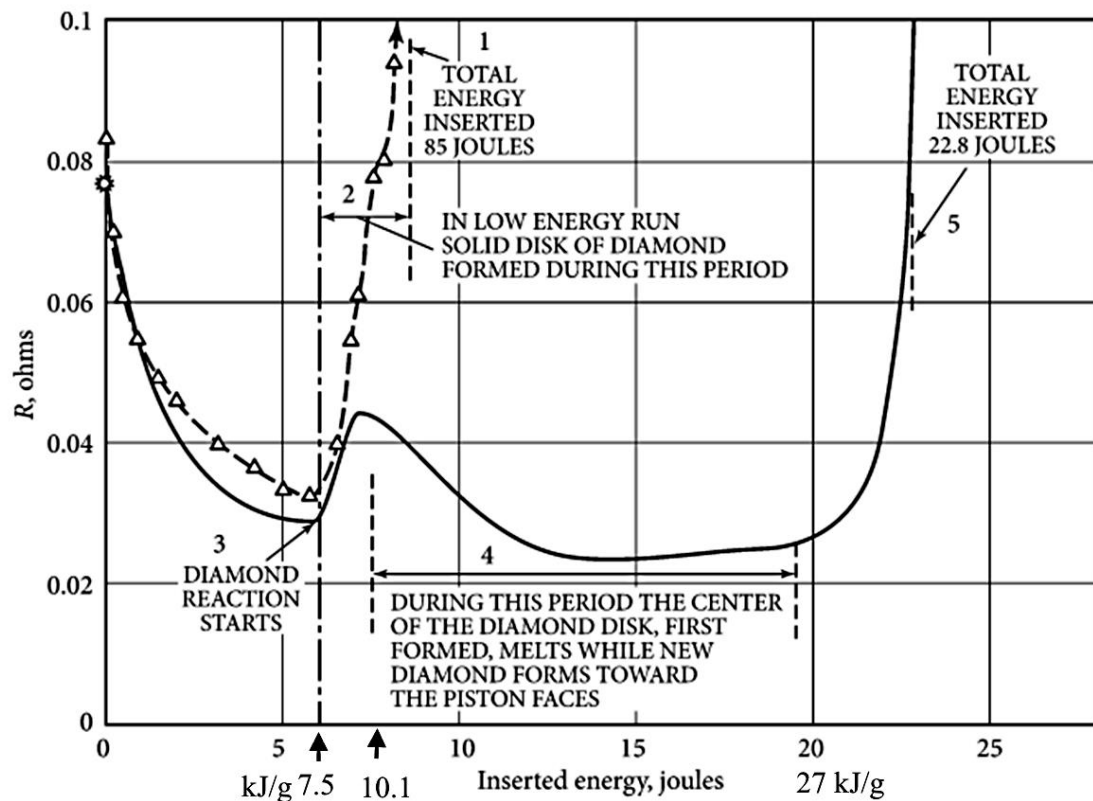
Коробенко В.Н., Савватимский А.И. Плотность жидкого гафния от точки плавления до точки кипения, ТВТ, 2007, Т.45, №2, С. 187-192

Итоги исследования карбидов в ОИВТ РАН

Состав карбида	$H_{ТВ}$ кДж/Г	$H_{Ж}$ кДж/Г	$\Delta H = H_{Ж} - H_{ТВ}$ кДж/Г	T_{so}/T_{liq} К
Напыленный ZrC+C	2.35 При 3150 К	5.55 При 3640 К	3.2	3150/3640
Спеченный ZrC	2.2 При 3450 К	3.3 При 3850 К	1.1	3450/3850
Спеченный HfC	2.6 При 4100 К	3.4 При 4200 К	0.8	4100/4200
Спеченный TaC	1.55 При 4100 К	2.1 При 4300 К	0.55	4100/4300
Напыленный Ta_{0.8}Hf_{0.2}C	1.88 При 4300 К	2.42 При ~ 4300 К	0.54	4300/4300
Спеченный высокоэнтропийный (HfTaTiNbZr)C	2.8 При 3900 К	4.2 При 4300 К	1.4	3900/4300 Начало жидкого состояния



«Для плавления графита
требуется гораздо больше
энергии, чем для
образования алмаза»
(Фрэнсис Банди)
1910-2008



Алмазы ювелирного качества – можно получать
токовым импульсом (пока это не реализовано)

Изменение сопротивления R в зависимости от подведенной энергии для графита с добавкой бора.

Давление для этого эксперимента – **140 кбар**. Общее время нагрева – около **6 миллисекунд**.

Цифровые обозначения:

1 – общая введенная энергия 8,5 Дж (до пунктирной вертикали);

2 – в опыте с низкой введенной энергией плотный диск алмаза образовался в течение этого периода;

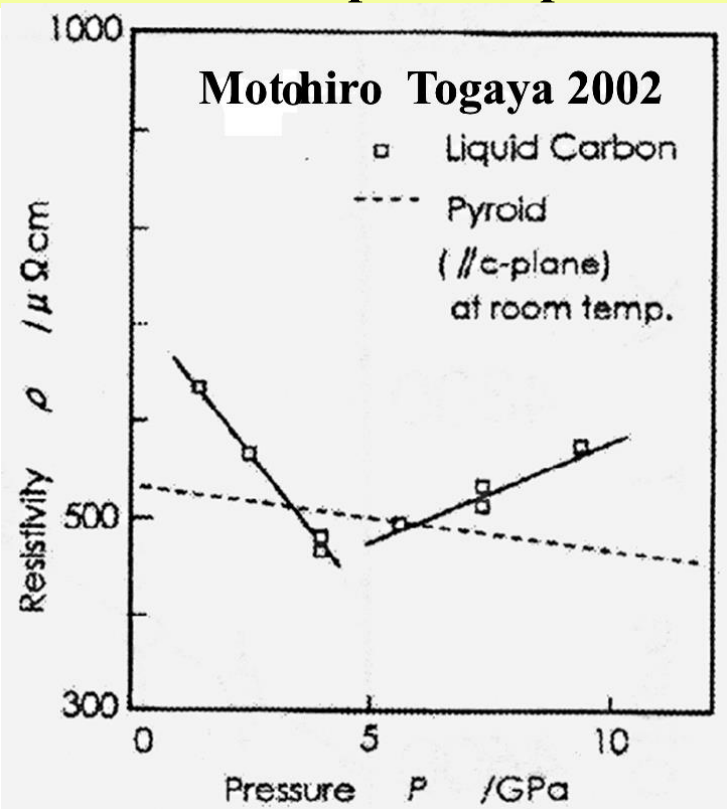
3 – начало алмазной реакции;

4 – в течение этого периода центральная часть алмазного диска, сначала образовавшегося, плавится, тогда как новый алмаз образуется в направлении к торцам поршней;

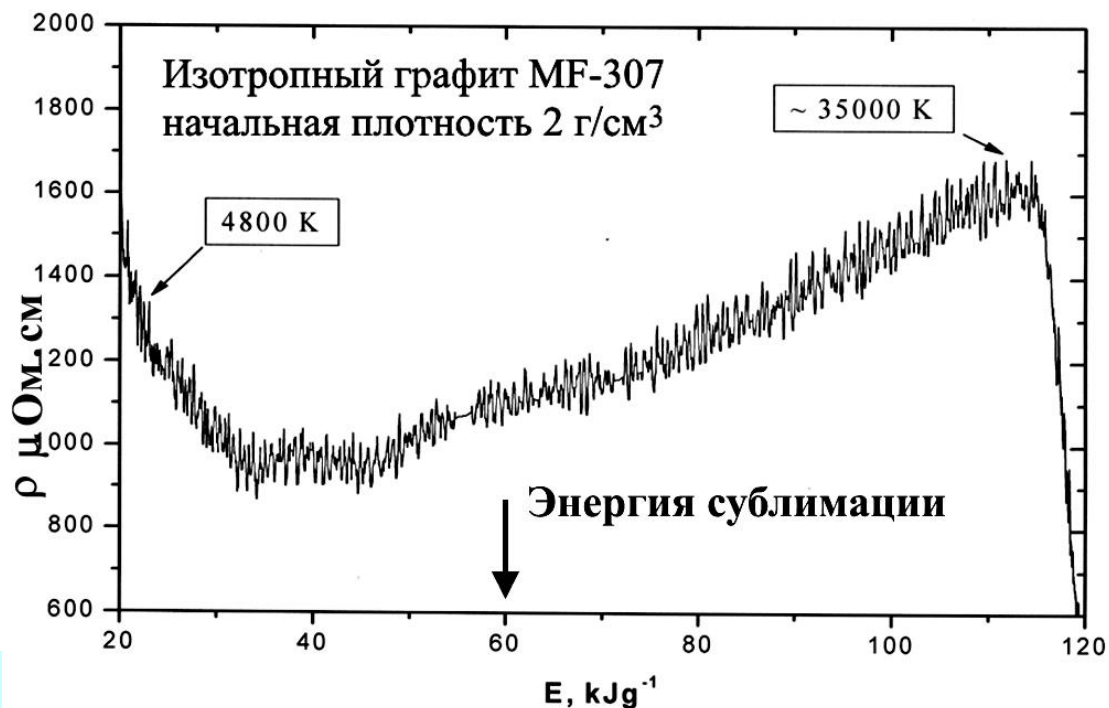
5 – общая введенная энергия 22,8 Дж.

Bundy F P *Journal of Chemical Physics* **38** 631 (1963)

Электросопротивление изотропного углерода MF-307 (плотность 2 г/см.куб.) при быстром нагреве в сапфировой трубке (справа)



Ось ординат – начало жидкого состояния (4800 К); $V/V_0 = 1.45$ Диаметр **0.797** мм, длина 15.2 мм Сапфир: $\varnothing = 0.96$ мм, D внешний = 10.8 мм



Static pressure: M.Togaya, Behaviors of liquid carbon at high pressure.
Published in: VV. Brazhkin et al. (eds.),
New Kinds of Phase Transitions:
Transformations in Disordered
Substances, **2002**; 255-66., Kluwer
Academic Publishers

Введенная энергия E для углерода плотностью $\gamma = 1.38$ г/см³ достигает энергий - выше E субл.)

Импульсный нагрев плотного анизотропного (цилиндр !) графита в сапфировой капиллярной трубке (В.Коробенко)

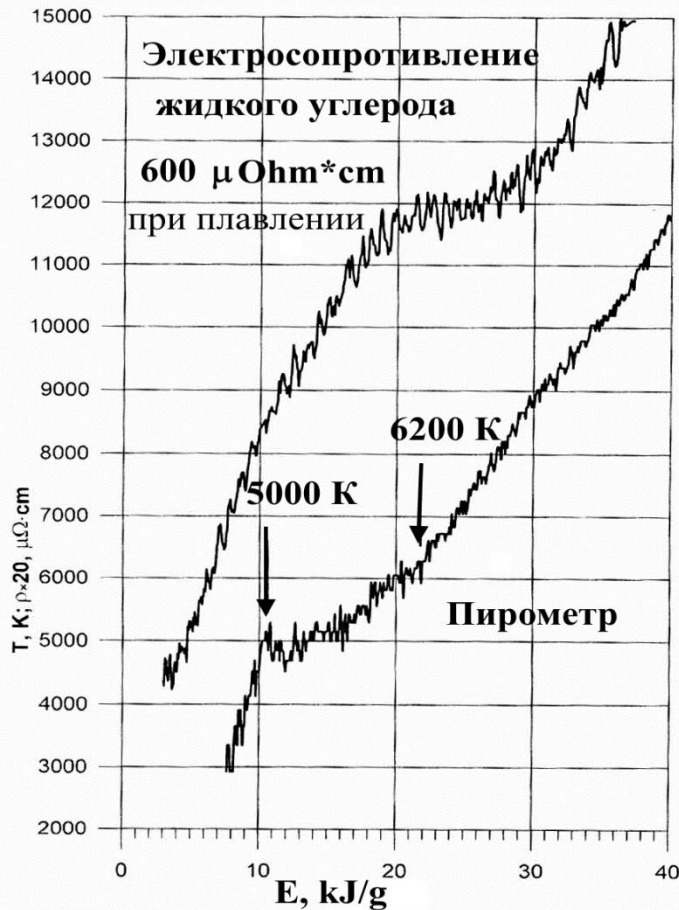
Estimation of temperature $\Delta E = C_V \Delta T$ C_V was obtained from the experiment $C_V = (3 \text{ J/g}\cdot\text{K})$

$C_V = 3.1 \text{ J/gK}$ was obtained for liquid carbon under diamond strip melting ($P \sim 10\text{Mbar}$; $T \sim 9000 \text{ K}$)

Fast (ns) loading of 500μ diamond strip; J.H. Eggert et al.,

NATURE PHYSICS, VOL 6 JANUARY 2010

www.nature.com/naturephysics



Diameter of the specimen **0.7 mm**

Sapphire thick tube ($d/D = 0.97\text{mm} / 12 \text{ mm}$), therefore

$V_{\text{tube}}/V_{\text{graphite}}$ is lower 1.24.

Inclined temperature plateau is marked with the vertical lines.

The start of melting is at 10.5 kJ/g.

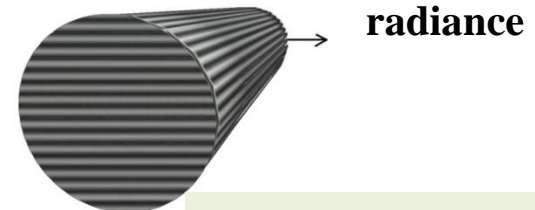
Линия плавления по Гоксену ($dP/dT = 27 \text{ бар/К}$;

давление для температуры 6200 К составит:

$$27\text{бар/К} \times (\Delta T = 6200 - 5000) = \mathbf{32 \text{ кбар}}$$

Направление температурных измерений

$$V/V_0 < 1.24$$



**Цилиндрический
анизотропный**

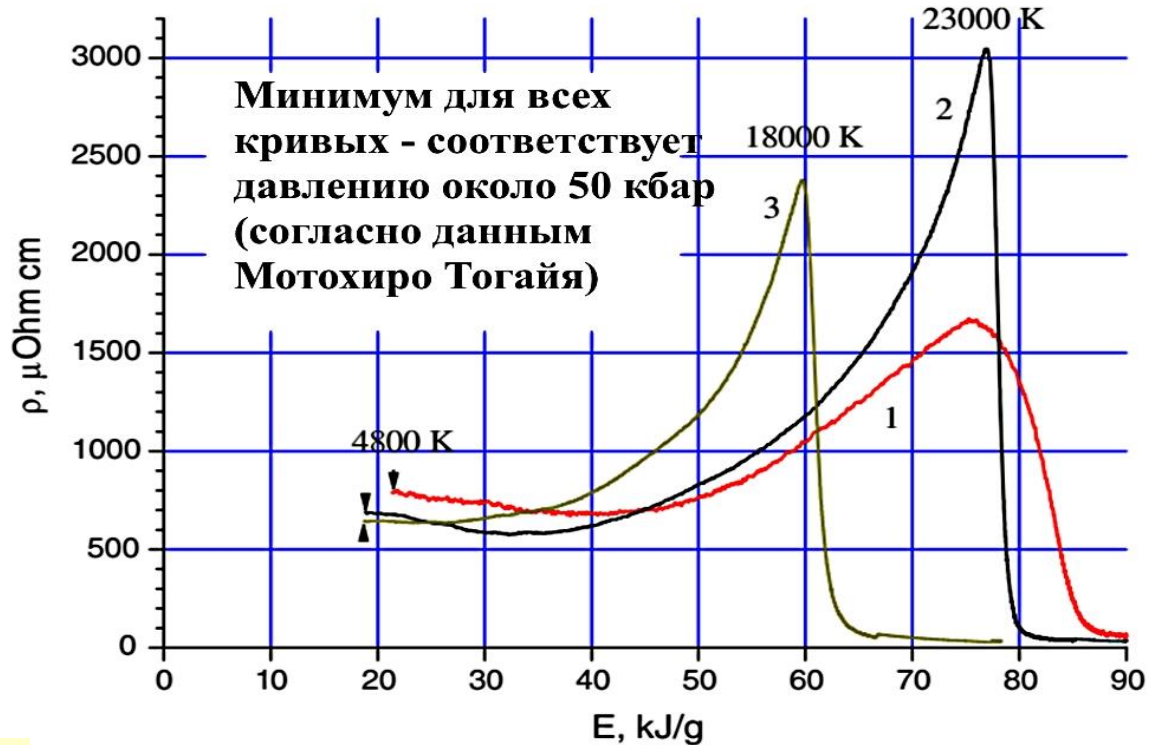
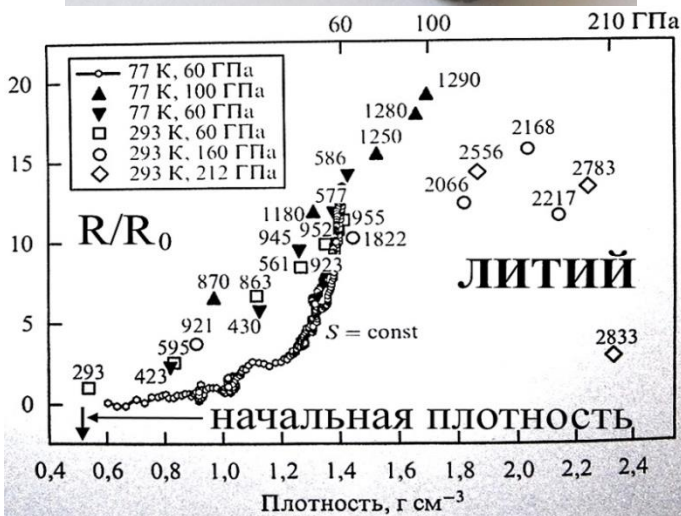
Korobenko V.N., Savvatimski A.I., and Cheret R., Graphite melting and properties of liquid carbon, Int. J. Thermophys., 1999, V. 20 (4), P. 1247-1256 **1999**

Жидкий углерод в сапфировых толстостенных капиллярных трубках

A.I. Savvatimskiy, C A R B O N, v. 4 7 (2009) 2322 – 2328 (В.Н.Коробенко)



Расчет Температуры: $T = \Delta E / C_V$ ($C_V = 3$ Дж/гК)



Данные для **лития** из работы Максимов, Магницкая, Фортов УФН, 2005, том 175, номер 8 Давления **600 кбар** и выше.

Плотность 1 – 1.1 г/см³ ; 2 – 1.76; 3 – 1.88
От жидкого углерода – к “жидкому алмазу”
Проводник теряет проводимость

Новый физический эффект:

Жидкий углерод более высокой плотности имеет большее электросопротивление

ЗАМЕЧАНИЯ ПО ГРАФИТУ (Тройная точка – 120 бар)

Первый важный результат:

Уход от эксперимента к расчетам - это общемировая тенденция. **Мы отдаем предпочтение эксперименту**, чтобы учесть новые физические эффекты (кто бы мог предположить, что рыхлый графит при нагреве сжимается, а перед плавлением образуются дефекты Френкеля при быстром нагреве!). Кроме того, расчет (даже профессиональный) не дает возможности в полной мере **оценить погрешность**, (только в «рамках подхода»).

Второй важный результат: Углерод – уникальный материал – но не все свойства жидкого углерода известны (например, молекулярный состав). Теория – молчит. **Нужна поддержка эксперимента**. Выдающиеся результаты Фрэнсиса Банди по углероду и алмазу были получены при прямой поддержке фирмы General Electric. Такого у нас не наблюдается.

В методе нагрева С.В. Лебедева наблюдается новый физический эффект (рост C_p), связанный с появлением дефектов Френкеля

- Обоснованно предполагается возникновение неравновесных парных дефектов Френкеля **при быстром нагреве твердого тела перед плавлением.**
- На образование дефектов затрачивается некоторая энергия (рост C_p !), которая идет не в повышение температуры плавления, а аккумулируется в решетке. **Эта неравновесность (возбужденная решетка) может приводить к снижению энергии Ферми (предположение) и регистрации повышенной электронной эмиссии перед плавлением вещества.** (которую регистрировал С.В.Лебедев)
- Время «высвечивания» (или время жизни **после плавления**) этих дефектов составляет порядка **2** микросекунд, что \gg наносекундных времен. Именно поэтому при наносекундных временах сохраняется аномально высокая электронная эмиссия.
- Таким образом, эти дефекты могут играть ключевую роль во всех наносекундных нагревах, в том числе и при взрывной эмиссии электронов Г.А. Месяца (наносекунды).

Подробности – в обзоре УФН, Т.190, №10, 2020 год

Савватимский, Онуфриев «Исследование физических свойств углерода при высоких температурах (по материалам экспериментальных работ)»

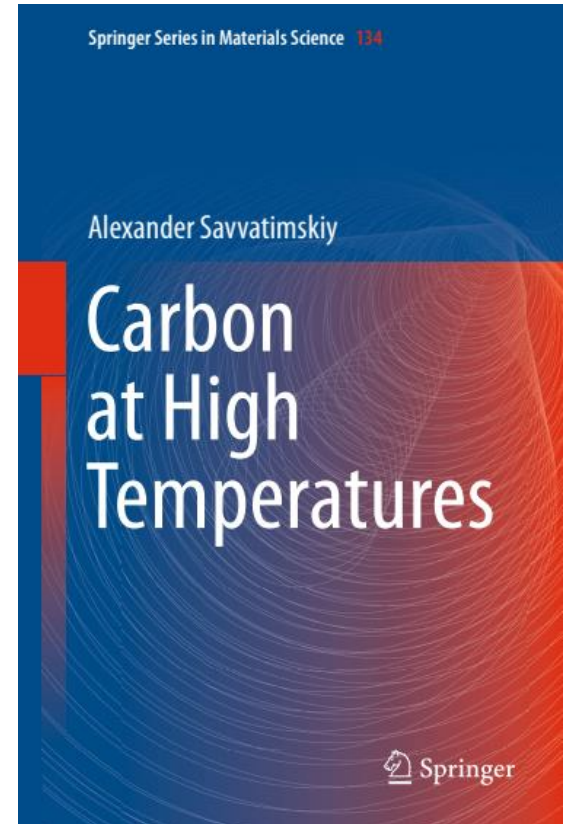
Свойства металлов и свойства жидкого углерода



2012 год
(Издание РФФИ)
215 страниц



2013 (за личный счет)
2014(Издание РФФИ)
(257 страниц)



2015 год
Издание Springer
(246 страниц)

**Президент РАН
Владимир Фортов
(1946-2020)**



Срок президентства 2013-2017
Один из организаторов фонда
РФФИ, который недавно был
закрыт.

**Вице-президент РАН
Геннадий Месяц
(ФИАН)**



Руководитель
гранта РФ
№ 19-79-30086-П
(наша поддержка)

**Д. ф-м.н.
Владимир Лебедев
(ФИАН)**



Руководитель отделения
Оптики ФИАН
(наша поддержка)

Успех в науке формируют личности, а не организации

СПАСИБО ЗА ВНИМАНИЕ

Преимущества методики С.В. Лебедева

1. Дорогое оборудование для длительного поддержания высокой температуры - **Не требуется**;
2. Температура может быть измерена вплоть до ~ 8000 К (углерод до 12000 К);
3. Сразу **несколько свойств** (Энтальпия, Теплоемкость, Электрическое сопротивление, Фазовые переходы и диапазон температур) **могут быть измерены в едином акте нагрева**;
4. За короткое время эксперимента (микросекунды) все типы тепловых потерь - менее 2%;
5. Погрешности измерений не превышают соответствующих стационарных измерений;
6. Малый расход материала (образцы – это тонкие пластинки, либо напыления микронной толщины);
7. Вы можете **получить результат быстро**, в случае готовых образцов.

Образцы – это проблема №1 на сегодня (в связи с ликвидацией всей структуры снабжения в РАН)