

Плавление углерода, нагреваемого сконцентрированным лазерным излучением в воздухе при атмосферном давлении и температуре, не превышающей 4000 К

Д. В. Абрамов, С. М. Аракелян, А. Ф. Галкин, Л. Д. Квачева⁺, И. И. Климовский*, М. А. Кононов[△],
Л. А. Михалицын⁺, А. О. Кучерик, В. Г. Прокошев, В. В. Савранский[△]

Владимирский государственный университет, Владимир, Россия

⁺Институт элементоорганических соединений РАН, Москва, Россия

*Институт теплофизики экстремальных состояний ОИВТ РАН, Москва, Россия

[△]Центр естественнонаучных исследований Института общей физики РАН, Москва, Россия

Поступила в редакцию 20 февраля 2006 г.

После переработки 20 июля 2006 г.

Осуществлено наблюдение плавления углерода при давлении около 1 атм. В результате экспериментов зафиксировано вытекание жидкого углерода из зоны нагрева и растекание его по поверхности образца. Структурные изменения графита, происходящие в зоне плавления, определялись по СТМ-изображениям, полученным с помощью атомно-силового микроскопа и по спектрам комбинационного рассеяния. СТМ-изображения показывают существенную перестройку структуры поверхности графита в области вытекания жидкого углерода. Спектры комбинационного рассеяния показывают, что в зоне вытекания жидкого углерода существенно увеличивается степень упорядоченности графита.

PACS: 81.05.Uw

1. Введение. До недавнего времени проблема существования карбина на фазовой диаграмме углерода находила свое отражение в существовании двух альтернативных фазовых диаграмм углерода. Согласно первой из них [1], в интервале температур 2600–3800 К существуют устойчивые фазы карбина. При полной конверсии графита в карбин реализуется карбиновая тройная точка твердое тело – жидкость – пар, давление и температура в которой соответственно равны $p_{c0} = 2 \cdot 10^4$ Па и $T_{c0} = 3800$ К. Согласно второй фазовой диаграмме [2], существует только графитовая тройная точка твердое тело – жидкость – пар с параметрами $p_{c0} \cong 10^7$ Па и $T_{c0} \cong 5000$ К. Существование области карбина ставится в этой диаграмме под сомнение.

Непротиворечивое согласование между собой фазовых диаграмм [1] и [2] предложено в работах [3, 4] на основе фазовой диаграммы, в которой для описания всех состояний углерода, проходимых им в процессе нагрева, наряду с давлением и температурой используется скорость нагрева u_h (производная температуры по времени). С помощью такой фазовой диаграммы углерода удается согласовать до того противоречивые данные многочисленных независимых измерений параметров тройных точек углерода твердое тело – жидкость – пар, кривых сублимации и кипения

углерода в окрестностях этих точек. Согласно фазовой диаграмме [3, 4], при $u_h < 10^2$ К/с, реализуется фазовая диаграмма, предложенная в [1]. Увеличение скорости u_h до значений порядка 10^7 К/с приводит к росту температуры твердофазного перехода графит – карбин, сужению области карбина и росту давления и температуры в карбиновой тройной точке твердое тело – жидкость – пар. При скоростях нагрева, превышающих 10^8 К/с, реализуется графитовая фазовая диаграмма [2] с ранее указанными значениями p_{c0} и T_{c0} в графитовой тройной точке.

Существование графитовой тройной точки подтверждается разумным согласием результатов расчетов (см., например, [5]) и экспериментов по импульсному нагреву графитовых образцов (см., например, [6, 7]).

Теоретические данные, подтверждающие существование тройной точки карбина, до сих пор отсутствуют. За период почти столетних исследований проведено значительное число независимых экспериментов (см., например, [8–12]), результаты которых свидетельствуют о плавлении углерода при давлениях порядка 1 бар и температурах около 3800 К и тем самым подтверждают реальность карбиновой тройной точки. Общим методическим недостатком практически всех названных исследований, позволяющим

усомниться в достоверности их результатов, является отсутствие регистрации процесса плавления в реальном масштабе времени.

Единственной работой, в которой плавление углерода при давлении около 1 бар и температуре около 3800 К зафиксировано с помощью скоростной кино съемки по отрыву капель жидкого углерода от зоны нагрева, создаваемой сконцентрированным лазерным излучением на боковой поверхности вращающегося с большой скоростью пирографитового цилиндра, является работа [10]. До сих пор результаты [10] никем не повторены, что, по-видимому, и служит главной причиной сомнений в их надежности.

По-видимому, главная причина сомнений в достоверности результатов [8, 9, 11, 12] заключается в отсутствии однозначных свидетельств плавления углерода, будь то непосредственное детектирование процесса плавления в реальном масштабе времени или наличие заметных количеств карбина в переплавленном графите. Поэтому имеются попытки объяснить следы оплава на графите, подвергнутом электрическому нагреву до температур около 3800 К [9], следствием, например, размягчения графита при указанных температурах.

Цель данной работы заключалась в непосредственной регистрации плавления углерода, нагреваемого сфокусированным лазерным излучением при давлении порядка 1 бар, в реальном масштабе времени и в дальнейшем исследовании структуры переплавленного таким образом графита.

2. Эксперимент. Экспериментальные исследования проводились на установке, аналогичной использованной нами в работе [13]. Графитовый образец нагревался сфокусированным излучением импульсно-периодического YAG:Nd³⁺-лазера (частота повторения импульсов 150 Гц, длина волны излучения 1.06 мкм, длительность импульса излучения 3 мс). Средняя мощность излучения P регулировалась в пределах от 20 до 80 Вт. Наблюдение зоны взаимодействия лазерного излучения с поверхностью графита осуществлялось с помощью усилителя яркости на основе лазера на парах меди (ЛПМ). В отличие от установки, использованной в работе [13], использовалась наклонная геометрия, когда излучение YAG:Nd³⁺-лазера направлялось под углом 60° к поверхности образца, а излучение ЛПМ – под углом 90° к ней. Излучение YAG:Nd³⁺-лазера фокусировалось на поверхности графитового образца в пятно, имеющее форму неправильного эллипса с поперечными размерами около 0.15 мм и 0.7 мм. Поперечные размеры зоны наблюдения с помощью ЛПМ составляли примерно 1.4 мм. Регистрация оптических изобра-

жений нагреваемой поверхности образца осуществлялась с помощью цифровой камеры с частотой съемки 500 кадров в секунду.

В работе в качестве исследуемого образца был выбран графит, который является чистым в аспекте проведенных спектральных измерений и применяется в лабораторных угольных дугах с целью использования анодного пятна в качестве эталона яркостной температуры (3800 К) на длине волны 0.65 мкм. Содержание примесей в материале образцов: Fe – $9 \cdot 10^{-5}\%$, Mg – $3 \cdot 10^{-5}\%$, Mn – $8 \cdot 10^{-5}\%$, Al – $1 \cdot 10^{-3}\%$, Si – $5 \cdot 10^{-4}\%$, Cu – $1 \cdot 10^{-4}\%$, B – $2 \cdot 10^{-4}\%$. Такой же графит использовался в работе [14], в которой был осуществлен поиск признаков плавления углерода в катодном и анодном пятнах угольной дуги. При этом основным средством наблюдения служил лазерный усилитель яркости, аналогичный использованному в данной работе. В работе [14] не было получено однозначных наглядных свидетельств плавления углерода на графитовых электродах. Однако было установлено наличие катодного кратера, и в результате анализа всей совокупности экспериментальных данных был сделан вывод о том, что в катодном кратере стабилизация плотности тока на уровне $5 \cdot 10^3$ А/см² осуществляется при температуре около 4000 К в результате плавления карбина, которое одновременно является не только фазовым переходом твердое тело – жидкость, но и фазовым переходом проводник – диэлектрик. В данной работе осуществлено развитие исследований по регистрации плавления графита, но в условиях лазерного нагрева.

На рис.1 приведены три (а), (б), (с) видеокадра, иллюстрирующие эволюцию поверхности графитового образца в реальном масштабе времени под действием лазерного излучения. Четвертое изображение (d) получено после процесса лазерного воздействия с помощью оптического микроскопа. Видно, что первоначально на поверхности образца образуется продолговатая каверна. Со временем происходит увеличение ее размеров и формирование ободка, расположенного по границе каверны и выступающего над поверхностью графита. Затем в головной части каверны, образующейся вокруг области фокусировки излучения YAG:Nd³⁺-лазера, происходит вытекание жидкого углерода, приводящее к разрушению соответствующей части ободка (место разрушения обозначено стрелкой) и к растеканию жидкого углерода по поверхности образца на расстояние около 0.2 мм от ободка каверны. Время, в течение которого происходит вынос жидкого углерода за пределы каверны, не превышает 0.3 с. В дальнейшем движение расплава по поверхности прекращается, он кристаллизуется.

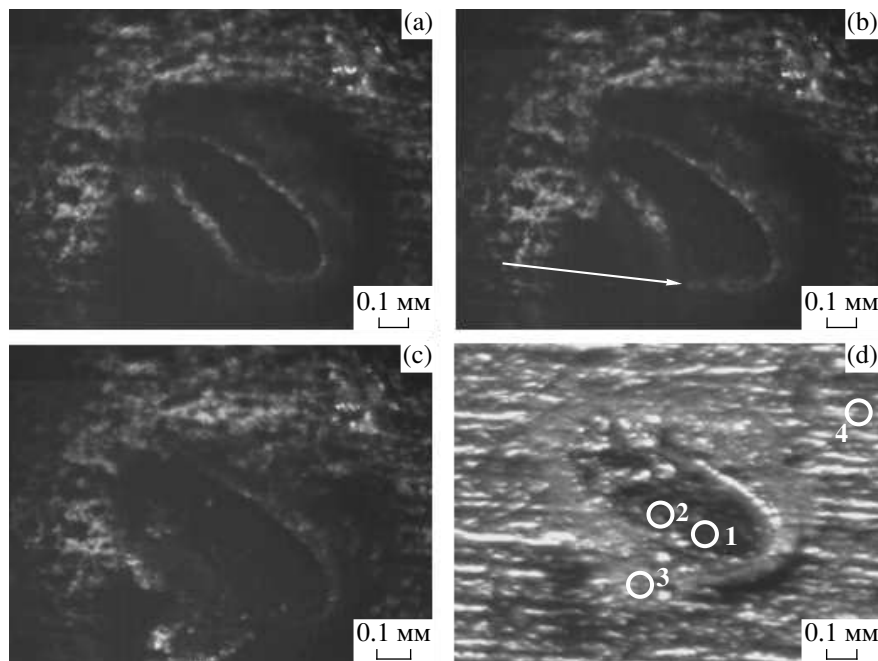


Рис.1. Изображения поверхности графита, эволюционирующей под действием лазерного излучения (a, b, c), и после окончания эксперимента (d): (a) время взаимодействия $t = 184$ мс; (b) $t = 258$ мс; (c) $t = 534$ мс. Кружочки обозначают зоны, от которых получены спектры КР

После этого внешний вид каверны мало меняется и хорошо сохраняется после охлаждения образца (см. рис.1d).

3. Результаты исследования структурных изменений поверхности графита в области взаимодействия ее с лазерным излучением. Структура переплавленного углерода по сравнению с начальной структурой графита исследовалась методом атомно-силовой микроскопии в режиме туннельного сканирования. На рис.2 представлены полученные с помощью атомно-силового микроскопа

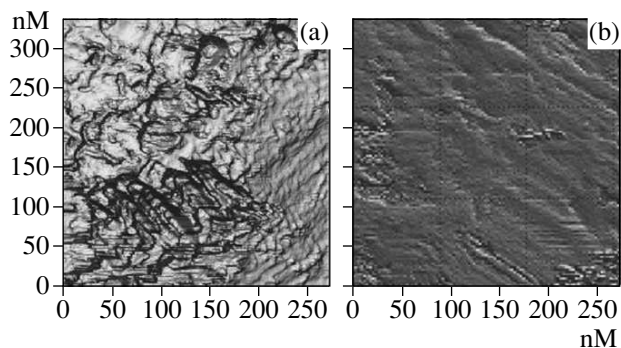


Рис.2. СТМ-изображения, полученные от разных зон (см. рис.1d) поверхности образца графита: (a) исходный образец (4), (b) зона “выноса” (3)

P4-SPM-MDT в режиме туннельного сканирования СТМ-изображения исходной поверхности (рис.2a) и поверхности в зоне выноса жидкого углерода (рис.2b). Видно, что рельефы (структуры) поверхностей существенно отличаются друг от друга, свидетельствуя об изменении структуры графита в зоне выноса жидкого углерода. Структура поверхности в зоне выноса значительно более однородная.

Для исследования изменений структуры переплавленного углерода относительно начальной структуры графита использовалась спектроскопия комбинационного рассеяния (КР) света. Регистрация спектров КР осуществлялась на лазерном КР спектрометре Labram, оснащённом охлаждаемым ССД детектором и микроскопом. В качестве источника возбуждения рассеяния использовался He-Ne-лазер с длиной волны 632.8 нм и мощностью излучения порядка нескольких милливатт.

На спектрах КР (рис.3), полученных от различных участков образца графита, подвергнутого лазерному воздействию и показанных на рис.1d, присутствуют только интенсивные так называемые D (от англ. *disorder*) и G (от англ. *graphite*) линии КР графита в областях частот 1333 и 1581 см^{-1} . Эти линии относятся к колебаниям типа A_{1g} и B_{2g} , соответственно. Присутствие линии D в спектре графита указывает на структурное разупорядочение [15].

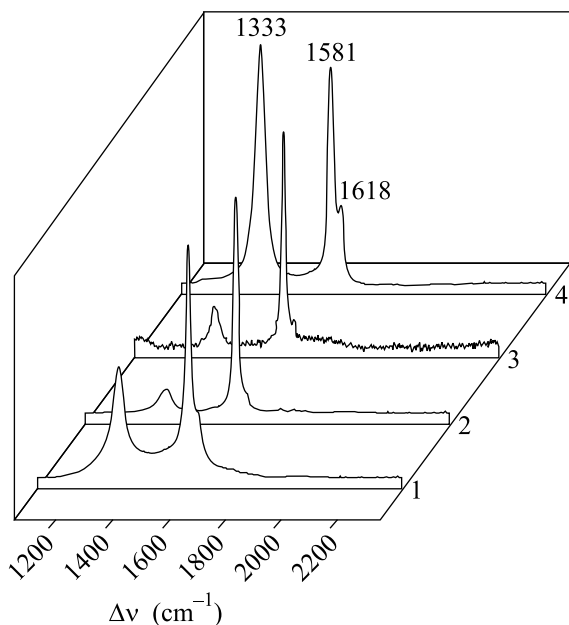


Рис.3. Спектры КР, полученные от разных зон (см. рис.1d) поверхности образца графита, подвергнутого обработке лазерным излучением: 1, 2 – внутренняя часть каверны, 3 – зона “выноса”, 4 – исходный образец

Кроме того, у линии G имеется тонкая структура при 1620 см^{-1} (полоса D').

Спектры, полученные от разных участков образца вне зоны лазерного воздействия, практически совпадают, а интенсивность полосы D по сравнению с интенсивностью полосы G несколько больше. Это указывает на то, что исходный образец представляет собой достаточно сильно разупорядоченный графит. Спектры, зарегистрированные от “зоны выноса”, близки к спектрам областей внутри каверны, однако отношение интенсивностей линий G и D на спектрах, полученных от различных областей каверны, несколько меняется от точки к точке, а в зоне выноса остается практически постоянным. Таким образом, внутренняя часть каверны более гетерогенна, чем “зона выноса”. Важно отметить, что интенсивность линии D на спектрах исходного графита заметно больше, чем на спектрах от зоны, обработанной лазером. Это свидетельствует о том, что степень упорядоченности графита в исходном образце заметно ниже, чем в зонах, подвергшихся лазерному воздействию.

Таким образом данные КР-спектроскопии хорошо коррелируют с результатами исследований с помощью атомно-силовой микроскопии.

4. Заключение. Согласно данным о температуре углерода в областях замыкания тока на катодах сильноточных угольных дуг в свободном возду-

хе [16], существует предельная температура 4000 К, которая достигается при токе дуги 400 А и не изменяется с его дальнейшим ростом. В [16] эта температура отождествляется с температурой кипения углерода. Однако независимо от того, определяется это значение температуры кипением или сублимацией углерода, ее достижение должно сопровождаться сильной эрозией поверхности. В нашем эксперименте какие-либо признаки эрозии поверхности углерода в зоне “выноса” отсутствуют; это означает, что температура углерода в названной зоне во время ее формирования не превышает 4000 К.

Далее, по данным [16], горение угольной дуги в воздухе сопровождается обгоранием ее электродов, то есть превращением углерода в летучие окислы. Очевидно, что процессы взаимодействия углерода с воздухом на электродах угольной дуги и в зоне нагрева углерода лазерным излучением принципиально не различаются. Поэтому в зоне нагрева углерода лазерным излучением должно происходить окисление углерода, исключающее возможность конденсации его паров на поверхность этой зоны после прекращения нагрева.

Таким образом, исследования процесса взаимодействия лазерного излучения с графитом в реальном масштабе времени с использованием лазерного монитора позволили зарегистрировать образование жидкой фазы графита при давлении порядка 1 бар, экспериментально подтвердив тем самым реальность существования карбиновой тройной точки твердое тело – жидкость – пар.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований # 05-08-33410-а.

1. A. G. Whittaker, Science **200**, 763 (1978).
2. F. P. Bundy, W. A. Basset, M. S. Weathers et al., Carbon **34**, 141 (1996).
3. И. И. Климовский, В. В. Марковец, Тезисы докладов Всероссийского симпозиума *Современные проблемы неравновесной термодинамики и эволюции сложных систем*, посвященного памяти лауреата Нобелевской премии И. Р. Пригожина (I. Prigogine) (25.01.1917-28.05.2003), г. Москва, 13-24 апреля 2004 г., с. 17.
4. И. И. Климовский, В. В. Марковец, Научные труды Института теплофизики экстремальных состояний ОИВТ РАН, под ред. В. Е. Фортова и А. П. Лихачева, вып. 6, 2003, М.: ОИВТ РАН, 2004, с. 73.
5. H. R. Leider, O. N. Krikorian, and D. A. Young, Carbon **11**, 555 (1973).
6. В. Н. Евсеев, А. В. Кириллин, М. А. Шейндлин, Промышленная теплотехника, **4**, №3, 87 (1982).

7. А. В. Кириллин, М. Д. Коваленко, М. А. Шейндлин, В. С. Живописцев, ТВТ **23**, 699 (1985).
8. O. Lummer, *Verflüssung der Kohle und Herstellung der Sonnentemperatur*, Druck und Verlag von Friedr. Vieweg und Sohn, Braunschweig, 1914.
9. H. Alterhum, W. Fehse, and M. Pirani, *Zeitschrift für Elektrochemie* **31**, 313 (1925).
10. A. G. Whittaker and P. L. Kintner, *Carbon* **23**, 255 (1985).
11. Э. И. Асиновский, А. В. Кириллин, А. В. Костановский, В. Е. Фортов, ТВТ **36**, 740 (1998).
12. Э. И. Асиновский, В. М. Батенин, И. И. Климовский, В. В. Марковец, Докл. РАН **369**, 614 (1999).
13. В. Г. Прокошев, И. И. Климовский, А. Ф. Галкин и др., Известия РАН, серия физ. **61**, 1560 (1997).
14. Э. И. Асиновский, В. М. Батенин, И. И. Климовский, В. В. Марковец, ТВТ **39**, 794 (2001).
15. F. Tuinstra and J. L. Koenig, *J. Chem. Phys.* **53**, 1126 (1970).
16. В. Финкельбург, Г. Меккер, *Электрические дуги и термическая плазма*, пер. с нем. под ред. В. А. Фабриканта, М.: ИИЛ, 1961.