

05.3

О механизме превращения графита в пироуглерод в приповерхностном слое чугуна при лазерном воздействии

© Г.И. Козлов

Институт проблем механики РАН, Москва

Поступило в Редакцию 11 марта 2001 г.

На основании собственных экспериментов и анализа литературных данных автор предлагает непротиворечивый вариант возможного механизма фазовых переходов углерода, происходящих в приповерхностном слое при специальной лазерной обработке поверхности чугуна и связанных с образованием карбина и его последующим разложением в ходе охлаждения и превращением в пироуглерод.

В предыдущих работах [1,2] было установлено образование сверхтвердых структур в приповерхностном слое чугуна при лазерной обработке поверхности серого чугуна, покрытой тонким слоем меди. Образование сверхтвердых структур сопровождается фазовыми переходами, в результате которых графит, содержащийся в чугуне, превращается в пироуглерод. При этом он имеет глобулярную форму, что позволяет предположить, что механизм образования пироуглерода связан с реализацией ряда фазовых переходов, включающих в себя переход графита в жидкое состояние. Но возникает вопрос: может ли существовать графитовая жидкость?

В настоящей работе впервые представлен анализ, позволяющий высказать некоторые соображения о механизме образования пироуглерода и возможных молекулярных структурах жидкого углерода при различных значениях термодинамических параметров.

Образование глобул в приповерхностном расплавленном слое чугуна при лазерной обработке, часть из которых имеет почти сферическую форму, как это видно из анализа микроструктуры зоны лазерного воздействия, приведенной на рис. 1, и в самом деле указывает на возможность существования жидкой фазы. Но прежде всего необходимо было удостовериться в элементном составе глобул. С этой целью был



Рис. 1. Фотография микроструктуры зоны лазерного воздействия с углеродными глобулами (увеличение 400).

проведен элементный анализ глобул на сканирующем электронном микроскопе CAMSKAN CS44C-100S со спектральным энергодисперсионным анализатором LINC ISIS-L200D. Анализ показал, что часть глобул состоит практически из чистого углерода, тогда как другая содержит примеси кремния (до 7.1%), хрома (до 4.5%) и железа (до 1.1%). Такая разница в элементном составе различных глобул связана, по всей вероятности, с динамикой развития всей совокупности фазовых и диффузионных процессов за время лазерного воздействия, с увеличением которого концентрация примесей будет, по-видимому, уменьшаться. Таким образом, можно считать глобулы углеродными структурами, образовавшимися из расплава.

Вопрос о существовании жидкого графита возникал не один раз, но до сих пор остается нерешенным. До недавнего времени считалось,

что графит при атмосферном давлении и нагреве свыше 3800 К, минуя жидкую фазу, сублимируется и переходит в парообразное состояние. Если же одновременно с нагревом графита до этих высоких температур повысить давление свыше 100 atm, то графит переходит в жидкое состояние и можно, таким образом, получить расплавленный графит. Следы оплава и в самом деле были зафиксированы рядом исследователей в экспериментах с лазерным нагревом графита при давлениях $p > 100$ atm. обстоятельный обзор этих работ можно найти, например, в [3]. В одной из последних работ [4] было высказано предположение, что оплав графита происходит и при $p < 100$ atm, но следы оплава просто не удается зарегистрировать, так как в этом случае пленка расплава очень тонкая и сразу же после эксперимента расплав полностью испаряется. Экстраполяцией кривых фазовых равновесий, соответствующих процессам плавления и кипения графита, авторам [4] недавно удалось определить для углерода параметры тройной точки твердое тело–жидкость–пар, которые оказались равными $p_+ = 1$ atm и $T_+ = 4000$ К. Следует подчеркнуть, что эти значения существенно отличаются от ранее установленных ($p_+ = 100$ atm, $T_+ = 5000$ К).

Однако в работе [4] не анализировался вопрос о возможном в ходе процесса разогрева графита фазовом переходе и превращении графита в карбин. Поэтому не совсем ясно, к какой кристаллической и соответственно жидкой фазам относится полученная в работе тройная точка и не является ли отмеченный выше значительный разброс в значениях параметров тройной точки следствием этих изменений в фазовом составе. В этой связи заметим, что при импульсном лазерном воздействии на поверхность графита фазовый переход графита в карбин за время воздействия может произойти лишь частично, и поэтому в зоне воздействия, вероятно, образуется графитокарбиновая смесь определенного состава, к которой собственно и следует отнести полученные значения параметров p_+ и T_+ . А поскольку в разных работах состав смеси, вероятно, был разный, то это обстоятельство, возможно, и явилось основной причиной, приводящей к столь значительному разбросу в значениях параметров p_+ и особенно T_+ .

Из диаграммы состояния углерода, приведенной на рис. 2, предложенной Уиттекером [5] и дополненной полученным в [4] значением тройной точки, следует, что при температурах выше 2600 К графит превращается в карбин и поэтому графитовой жидкости быть не может. Из диаграммы также видно, что карбин устойчив в диапазоне температур

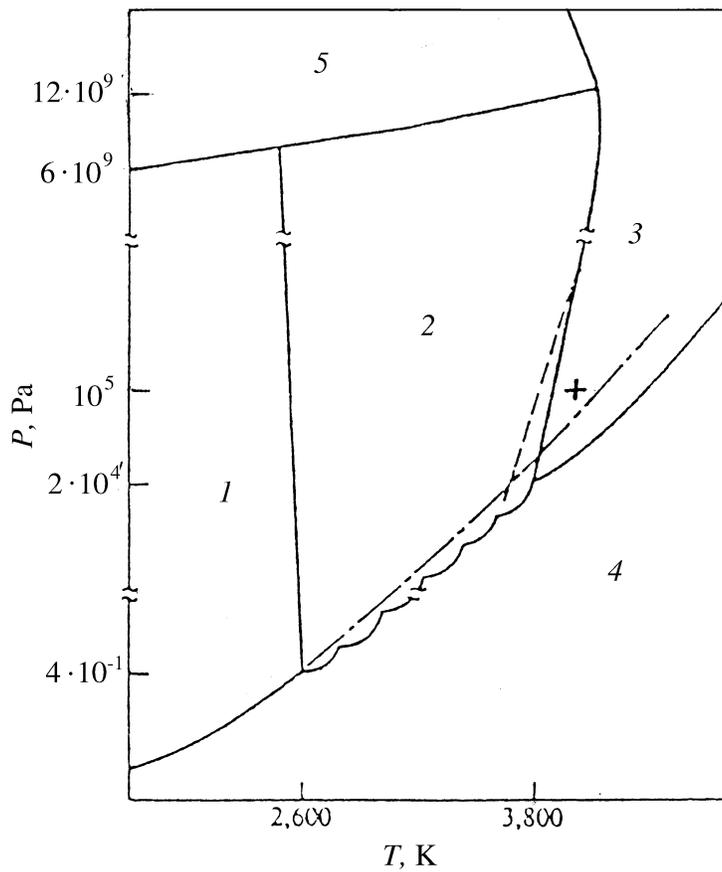


Рис. 2. Диаграмма состояния углерода, предложенная Уиттекером и дополненная значением тройной точки (+), полученным в работе [4]: 1 — графит, 2 — карбин, 3 — жидкость, 4 — пар, 5 — алмаз.

от 2600 до 3800 К и широком интервале давлений вплоть до границы алмазной области. При этом параметры тройной точки для карбиновой области несколько отличаются от приведенных выше и составляют $p_+ = 0.2 \text{ atm}$ и $T_+ = 3800 \text{ K}$. Следовательно, при нагреве выше 3800 К

карбин превращается в жидкость. В ряде работ отмечалось, что карбиновая жидкость должна быть прозрачной, бесцветной и обладать низкой эмиссионной способностью, что коррелирует с замечанием в работе [6] о том, что пленка расплава углерода "оказалась достаточно прозрачной". Отсюда можно сделать заключение, что, вероятно, значения параметров тройной точки, полученные в [4], также относятся к карбину. Таким образом, должна существовать не графитовая, а карбиновая жидкость! Точно так же, как при еще более высоких давлениях, на границе с алмазной областью должна существовать алмазная жидкость! Все эти рассуждения, разумеется, справедливы, если предположить, что гипотетическая диаграмма состояния углерода Уиттекера действительно отражает реальность и карбиновая область существует.

Следует подчеркнуть, что реальность существования карбина на сегодняшний день особого вопроса не вызывает. Его нашли в природных условиях и получают по определенной технологии в виде тонких пленок в лабораторных условиях. Из приведенной фазовой диаграммы углерода следует, что для получения карбина необходимо выполнить следующие два условия: во-первых, достичь области на диаграмме состояния углерода, в пределах которой карбин является термодинамически устойчивой фазой, и, во-вторых, сохранить его в процессе охлаждения до нормальных условий, т.е. осуществить относительно быструю закалку процесса, так как при постепенном снижении температуры идут обратные процессы и карбин легко разлагается, превращаясь в графит. Причем из данных работы [5] соотношение прямой и обратной реакций образования и разложения карбина составляет 1:500. Именно из-за высокой скорости разложения карбин удается получать пока только в виде тонких пленок на подложке.

Что касается молекулярной структуры карбина, заметим, что диссоциация графита при температурах выше 2600 К идет с разрывом одинарных связей и образованием цепей с тройной связью в виде длинных молекул. Эти цепочки могут различным образом группироваться в гексагональную структуру с образованием одной из модификаций карбина. Образование тройной связи приводит к сближению атомов в цепочке, и в результате плотность карбина существенно возрастает по сравнению с графитом. Так, плотность различных модификаций карбина колеблется в диапазоне 2.68–3.43 г/см³, тогда как плотность графита не превышает 2.25 г/см³. Образование тройной связи указывает на то, что жидкий карбин должен состоять из молекул полиинового типа ($-C \equiv C-$)_n, устойчивых при высоких температурах.

Из всей совокупности приведенных данных следует, что в условиях нашего эксперимента при лазерной обработке поверхности чугуна графит, находящийся в приповерхностном слое, нагревается и превращается в глобулах в карбин (или карбиновую жидкость, если температура достаточно высока) и при последующем быстром самоохлаждении приповерхностного слоя карбин, разлагаясь, превращается в непрозрачный пироуглерод, который, возможно, представляет собой карбино-графитовую структуру.

Эксперименты продолжаются, и более обстоятельно результаты этой работы предполагается опубликовать в ЖТФ.

Работа частично поддержана РФФИ (грант № 00-01-00212).

Список литературы

- [1] Козлов Г.И. // Письма в ЖТФ. 1999. Т. 25. В. 24. С. 61–65.
- [2] Козлов Г.И. // Письма в ЖТФ. 2000. Т. 26. В. 11. С. 84–89.
- [3] Шейндлин М.А. // ТВТ. 1981. Т. 10. № 3. С. 630.
- [4] Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В. // ТВТ. 1997. Т. 35. № 5. С. 716–721.
- [5] Whittaker A.G. // Nature. 1978. V. 276. P. 695–696.
- [6] Асиновский Э.И., Кириллин А.В., Костановский А.В., Фортков В.Е. // ТВТ. 1998. Т. 36. № 5. С. 740–745.