

УДК 665.765.035

## СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ГРАФИТА В ОБЛАСТИ ЛАЗЕРНОГО НАГРЕВА, КАК СЛЕДСТВИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ГРАФИТ-КАРБИН

Д. В. Абрамов<sup>1</sup>, С. М. Аракелян<sup>1</sup>, И. И. Климовский<sup>2</sup>, М. А. Кононов<sup>3</sup>,  
А. О. Кучерик<sup>1</sup>, В. Г. Прокошев<sup>1</sup>, В. В. Савранский<sup>3</sup>

*С помощью лазерного и силового микроскопов проведено исследование области взаимодействия сконцентрированного излучения YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера мощностью 30 и 60 Вт с поверхностью графита. Установлено, что в области разогрева поверхности графита, заметно превосходящей размеры каверны, образующейся под действием лазерного излучения, меняется структура графита. В статье делается вывод о том, что отмеченное изменение структуры обусловлено твердофазными переходами графит-карбин и карбин-графит, имеющими место в области, прилегающей к каверне, соответственно при нагревании после включения лазерного излучения и охлаждения после его отключения.*

Синтез карбина методом лазерной абляции поверхности графитовых образцов (см., например, [1, 2]), а также наличие данных [3], подтверждающих существование области карбина на фазовой диаграмме углерода [4 – 7], актуализируют проблемы:

- поиска методов фиксации фазового перехода графит-карбин в реальном масштабе времени;
- регистрации структурных изменений, сопровождающих этот переход.

<sup>1</sup>Владимирский государственный университет, 600000 г. Владимир, ул. Горького, 87.

<sup>2</sup>Институт теплофизики экстремальных состояний Объединенного института высоких температур РАН, 127412 Москва, ул. Ижорская, 13/19.

<sup>3</sup>Центр естественно-научных исследований Института общей физики им. А.М.Прохорова РАН, 119991 Москва ГСП-1, ул. Вавилова, 38, корп. Л-2.

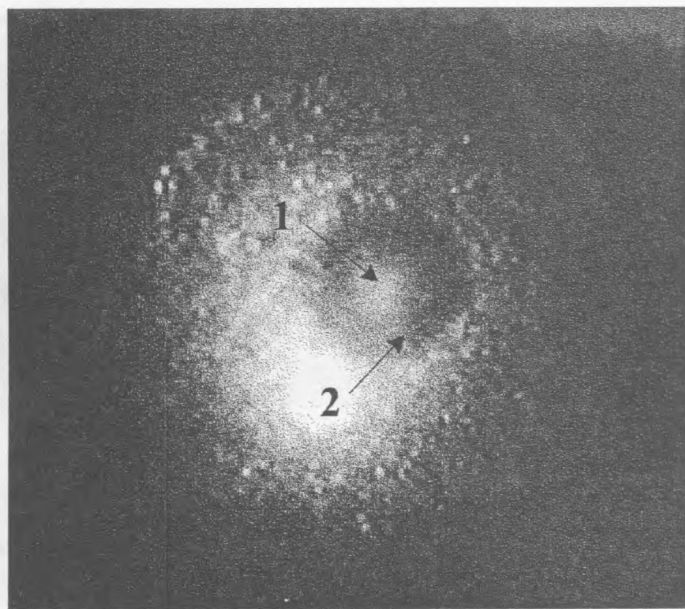


Рис. 1. Поверхность графитового катода во время горения слаботочной угольной дуги, наблюдаемой с помощью лазерного монитора. Ток дуги – 3 А. 1 – яркосветящаяся плазма над катодным кратером, плотность тока в котором составляет около  $5 \cdot 10^3$  А/см<sup>2</sup>. 2 – темное пятно, возникающее вокруг катодного кратера и перемещающееся по поверхности катода вместе с ним. Диаметр пятна – примерно 1.2 мм.

На рис. 1 представлено изображение графитового катода слаботочной угольной дуги во время ее горения, заимствованное из [8].

В работе [9] темная область 2 (рис. 1) интерпретируется как жидкая пленка углерода, образующаяся частично за счет плавления и частично за счет вытекания углерода из кратера. Однако более корректным представляется вывод работы [8] о том, что темная область является областью фазового перехода графит-карбин, сопровождающегося увеличением излучательной способности поверхности до значений, близких к единице. В [8] не обсуждается вопрос о температуре поверхности, соответствующей границе темного пятна на графитовом катоде угольной дуги (рис. 1). Тем не менее, учитывая, что на фазовой диаграмме углерода область карбина располагается в интервале температур от 2600 до 3800 К, следует ожидать, что температура поверхности графита на границе темного пятна лежит в указанном диапазоне температур. Следовательно, во всех случаях нестационарного нагрева поверхности графитовых образцов до температур около 3800 К вокруг зоны нагрева должна образовываться область фазового

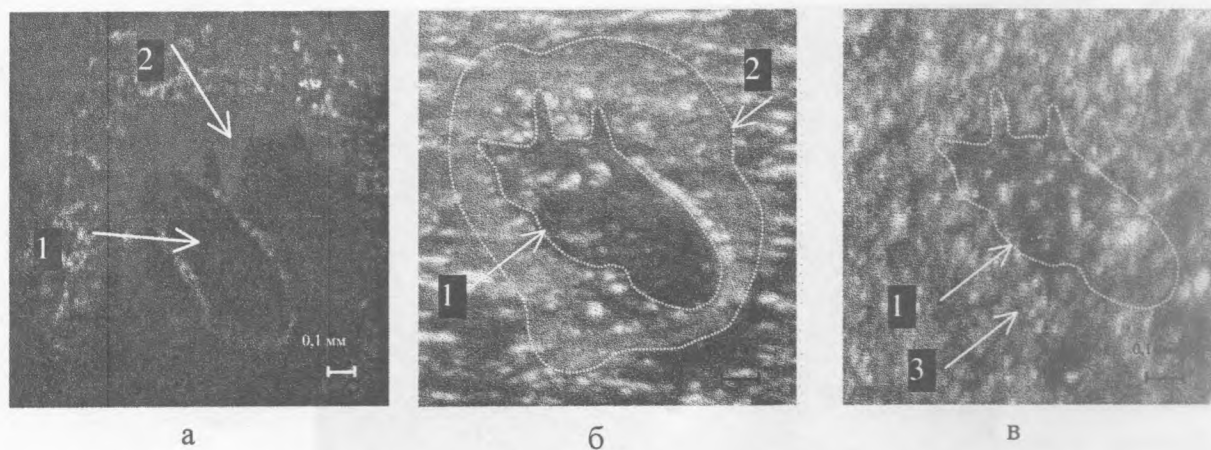


Рис. 2. Изображение поверхности графитового образца во время ее нагрева сконцентрированным лазерным излучением (а), после охлаждения (б) и после полировки (в) поверхности образца. а: время нагрева  $t=184$  мс, 1 – каверна, 2 – темное пятно; б: 1 – граница каверны, 2 – граница поверхности, модифицированной в результате нагрева; в: 1 – граница каверны, 3 – зоны, в которых проводилось исследования поверхности образца с помощью атомно-силового микроскопа.

перехода графит-карбин, излучательная способность которой должна возрастет до значений, близких к единице. То есть вокруг зоны нестационарного нагрева поверхности графитовых образцов должно образовываться темное пятно, подобное изображенному на рис. 1.

Более того, если в области темного пятна при нагревании происходит частичный переход графита в карбин, а при охлаждении обратный переход образовавшегося карбина в графит, то структура, образовавшаяся в результате такого двойного перехода, может заметным образом отличаться от структуры исходного графита.

Одним из видов нестационарного нагрева графитовых образцов является лазерный нагрев [10]. Цель данной работы заключалась в изучении изменения излучательной способности поверхности графитовых образцов во время ее нагрева сконцентрированным лазерным излучением и в сравнении исходных (перед нагревом) и конечных (после нагрева и охлаждения) свойств нагреваемой поверхности графита, регистрируемых с помощью оптического и атомно-силового микроскопов.

Исследования нагреваемой поверхности графита с помощью лазерного монитора и оптического микроскопа. Нагрев поверхности графитовых образцов осуществлялся аналогично [10] с помощью излучения YAG:Nd<sup>3+</sup>-лазера. Лазер работает в импульсно-

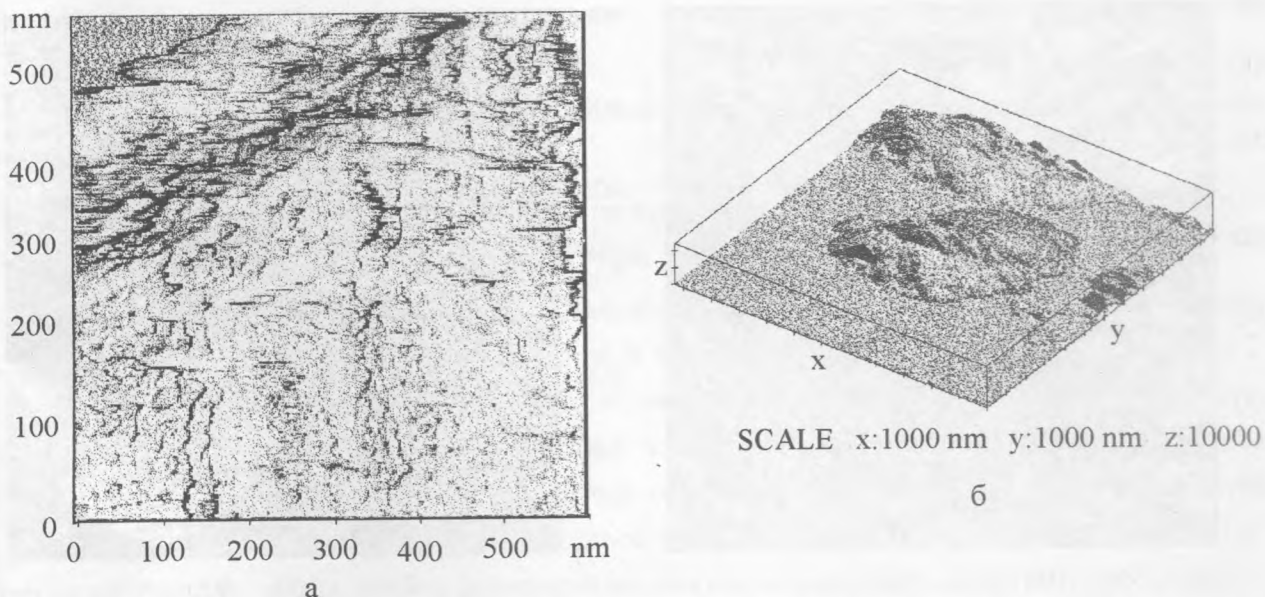


Рис. 3. СТМ-изображения части областей взаимодействия лазерного излучения с образцом при мощностях лазерного излучения 30 (а) и 60 (б) Вт.

периодическом режиме с частотой импульсов 150 Гц и длительностью импульса 2.5 мс. Средняя мощность излучения изменялась в пределах от 20 до 65 Вт. Угол падения лазерного излучения на образец составлял 30°. Наблюдение зоны взаимодействия лазерного излучения с поверхностью графитового образца осуществляется с помощью лазерного монитора, основой которого является лазерный усилитель на парах меди. Изображение зоны воздействия, получаемое с помощью лазерного монитора, регистрируется цифровой видеокамерой.

На рис. 2 представлены три изображения поверхности графитового образца. Первое (рис. 2а) получено с помощью лазерного монитора во время воздействия лазерного излучения. Второе (рис. 2б) и третье (рис. 2в) получены с помощью оптического микроскопа соответственно после охлаждения образца и после полировки поверхности.

В качестве полирующего элемента использовалась стеклянная или металлическая поверхность, обработанная по 14 классу точности. Полировка осуществлялась круговыми движениями вдоль поверхности при слабом давлении на образец. Полировка проводилась до тех пор, пока через лупу кратности 4х регистрировалось отсутствие следов предыдущей шлифовки, проявлявшееся в том, что поверхность образца становилась равномерно матовой. После этого на полированную поверхность наклеивался скотч и тут же снимался с приклеившимися микрочастицами, слабо связанными с поверхностью.

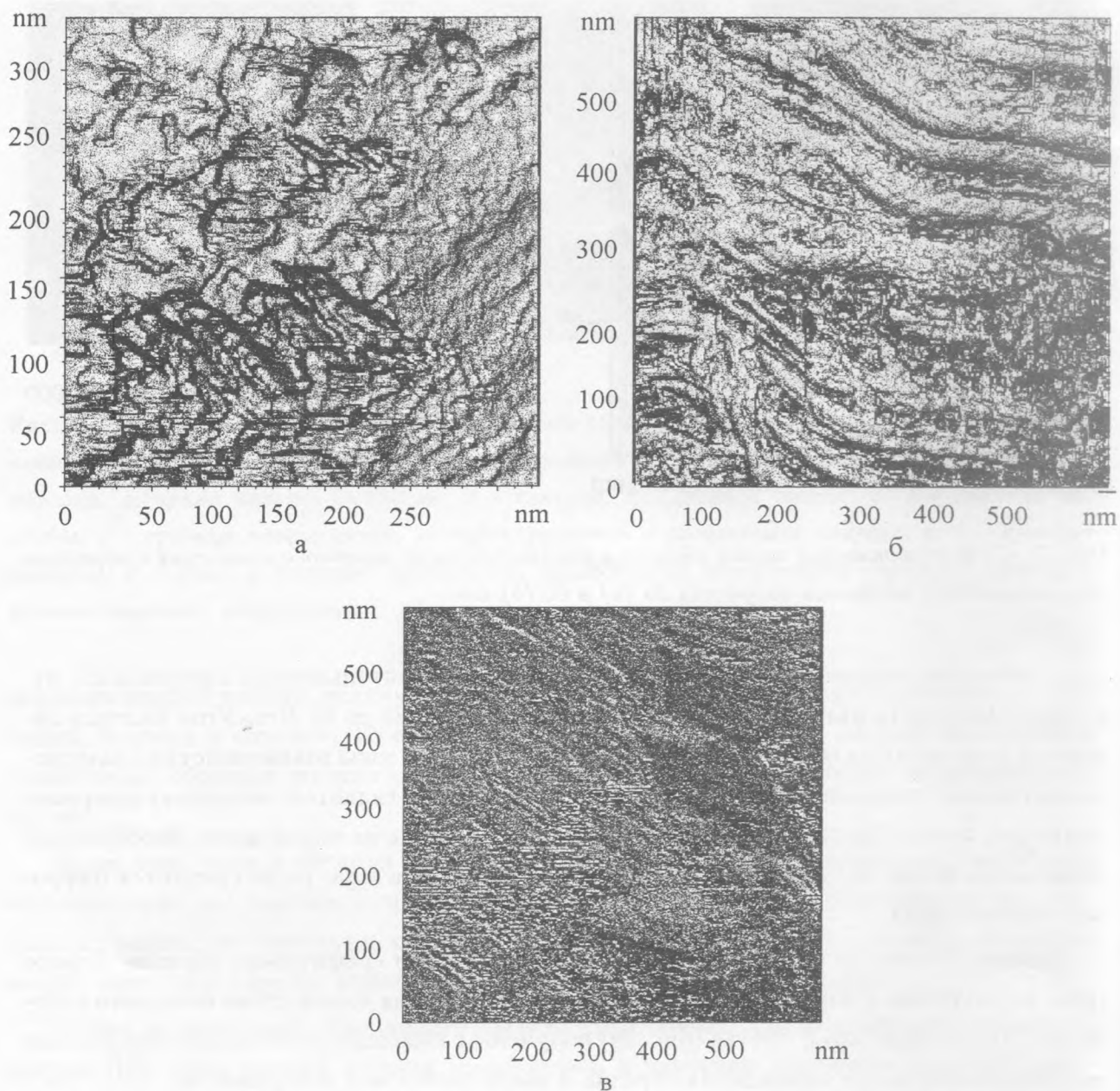


Рис. 4. СТМ-изображения исходной поверхности образца и различных частей части области взаимодействия лазерного излучения с образцом при мощности лазерного излучения 60 Вт. а – исходная поверхность, б – модифицированная поверхность в зоне нагрева (область 2 на рис. 3в), в – модифицированная поверхность в зоне выноса углерода (область 3 на рис. 3в).

Из изображений, представленных на рис. 2, видно, что первые два характеризуются рядом общих признаков и прежде всего:

– наличием каверны (углубления), возникшей в результате кипения или сублимации углерода;

– бортика, отчетливо наблюдаемого по краю части каверны, образующегося вокруг области концентрации лазерного излучения.

Более того, на рис. 2а отчетливо наблюдается увеличение излучательной способности поверхности графита, прилежащей к каверне 1, и образование темного пятна 2, подобного существующему на рис. 1. Рисунок 2б свидетельствует о том, что в области темного пятна имеют место заметные изменения оптических свойств поверхности графитового образца, возможно связанные со структурными изменениями приповерхностных слоев графита. Сходство контуров (обозначенных на рис. 2а и 2б стрелками) границ темного пятна и зоны с измененными (модифицированными) оптическими характеристиками (пунктирная линия) наглядно свидетельствует о том, что изменение оптических свойств поверхности имеет место только в пределах темного пятна.

На полированной поверхности каверна наблюдается также отчетливо, а ее контуры достаточно хорошо повторяют контуры каверны, образовавшейся в результате нагрева (рис. 2б), с учетом того, что исчезли участки каверны, глубина которых меньше, чем толщина удаленного при полировке слоя. Какие-либо отчетливые признаки области с модифицированной поверхностью на рис. 2в отсутствуют. Однако это не означает, что структурные изменения поверхности графитового образца, вызванные последовательными твердофазными переходами графит-карбин (при нагревании) и карбин-графит (при охлаждении) отсутствуют. Для окончательного ответа на вопрос о наличии структурных перестроек в зоне нагрева графитовых образцов сконцентрированным лазерным излучением были проведены исследования зоны нагрева с помощью атомно-силового микроскопа.

*Результаты исследований с помощью атомно-силового микроскопа.* Исследования проводились с помощью атомно-силового микроскопа P4-SPM-MDT. На рис. 3 представлены полученные в режиме туннельного сканирования СТМ-изображения части областей взаимодействия лазерного излучения с образцом при мощностях лазерного излучения 30 (рис. 3а) и 60 (рис. 3б) Вт. При меньшей мощности генерации неровности рельефа внутри каверны (выпуклости, впадины) с нехарактерным размером меньше поперечного размера каверны отсутствуют. При большей мощности реализуется существенно неоднородный (волнообразный) рельеф дна каверны. Этот факт согласуется с

тем обстоятельством, что при мощности лазерного излучения 30 Вт плавления углерода в каверне не происходит, а ее дно формируется в результате сублимации твердого углерода. При мощности лазерного излучения 60 Вт внутри каверны образуется жидкий углерод, гидродинамические возмущения которого способны привести к образованию неровностей поверхности дна каверны, наблюдаемых на рис. 3б.

На рис. 4 представлены СТМ-изображения трех поверхностей: исходной (рис. 4а), модифицированной (рис. 4б) в зоне нагрева (зона 1 на рис. 2в) и поверхности (рис. 4в) зоны выноса жидкого углерода (зона 3 на рис. 2в). Видно, что рельефы (структуры) всех трех поверхностей существенно отличаются друг от друга, свидетельствуя об изменении структуры графита в зонах нагрева и выноса жидкого углерода. Этот факт хорошо согласуется с данными КР-спектроскопии [11], согласно которым степень графитизации углерода в зоне нагрева и выноса жидкого углерода заметно выше степени его графитизации в исходном материале. Завершая анализ СТМ-изображений, представленных на рис. 4, необходимо отметить, что найти объяснение волнообразному характеру модифицированной поверхности (рис. 4б) в зоне нагрева не удалось. Возможно, что на структуру этой поверхности оказали влияние какие-нибудь редко встречающиеся и поэтому не обнаруженные особенности структуры исходной поверхности образца.

Итак, результаты исследований зоны нагрева графита лазерным излучением с помощью оптического и атомно-силового микроскопа хорошо согласуются не только друг с другом, но и с результатами исследования зоны нагрева методом КР-спектроскопии [11] и свидетельствуют о том, что темная область (рис. 2а) является областью структурной перестройки графита. Таким образом, увеличение излучательной способности области поверхности графитовых образцов, прилегающей к каверне, образующейся в результате воздействия сконцентрированного лазерного излучения на поверхность графитовых образцов, является следствием твердофазного перехода графит-карбин.

Работа поддержана грантом РФФИ N 05-08-33410а.

#### ЛИТЕРАТУРА

- [1] К а с а т о ч к и н В. И., К а з а к о в М. Е., С а в р а н с к и й В. В. и др. Докл. АН СССР, **201**, N 5, 1145 (1971).
- [2] К а с а т о ч к и н В. И., С а в р а н с к и й В. В., С м и р н о в Б. Н., М е л ь н и ч е н к о В. М. Докл. АН СССР, **217**, N 4, 796 (1974).
- [3] К л и м о в с к и й И. И., М а р к о в е ц В. В. Физические явления, сопровождающие твердофазный переход графит → карбин при нагревании графита

- // В сб.: Тезисы докладов 2-й Международной конференции “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”, г. Москва, Россия, 15-17 октября 2003 г., с. 119.
- [4] Whittaker A. G. Science, **200**, N 4343, 763 (1978).
- [5] Whittaker A. G. Nature, **276**, N 5689, 695 (1978).
- [6] Климовский И. И., Марковец В. В. К вопросу о фазовой диаграмме углерода в окрестности тройной точки твердое тело–жидкость–пар // В сб.: 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.
- [7] Климовский И. И., Марковец В. В. Фазовая диаграмма углерода в окрестности тройной точки твердое тело–жидкость–пар. // В сб.: Научные труды Института теплофизики экстремальных состояний ОИВТ РАН. Выпуск 6- 2003 / Под ред. В.Е. Фортова и А.П. Лихачева. М., ОИВТ РАН, 2004, с. 73.
- [8] Климовский И. И., Марковец В. В. К вопросу о несоответствии излучательной и поглощательной способностей поверхности графитовых образцов, нагреваемых со скоростями более  $10^2$  К/с. // В сб.: Научные труды Института теплофизики экстремальных состояний ОИВТ РАН. Выпуск 7- 2004 / Под ред. В.Е. Фортова и А.П. Лихачева. М., ОИВТ РАН, 2004.
- [9] Асиновский Э. И., Батенин В. М., Климовский И. И., Марковец В. В. ТВТ, **39**, N 5, 794 (2001).
- [10] Абрамов Д. В., Аракелян С. М., Галкин А. Ф. и др. Лазерная диагностика эволюции поверхности углерода, происходящей под воздействием сконцентрированных потоков энергии // Тезисы докладов X Всероссийской конференции “Диагностика высокотемпературной плазмы”. 13-18 июня 2005 г. Троицк Московской области, с. 73.
- [11] Климовский И. И., Абрамов Д. В., Аракелян С. М. и др. Плавление углерода при давлении порядка атмосферы и температуре, не превышающей 4000 К // В Сб.: Тезисы докладов 4-ой Международной конференции “Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология”, г. Москва, МГУ им. Ломоносова, Россия, 26-28 октября 2005 г., с. 120.