

Оценки теплот фазовых переходов в сталях и керамиках при нагреве лазерным излучением

О.Г.Царькова, С.В.Гарнов

На основе измеренных высокотемпературных зависимостей теплоемкостей твердых тел при их нагреве мощным лазерным излучением и модели образования структурных точечных дефектов (вакансий) оценены теплоты сублимации, испарения, плавления, а также энтальпии фазовых переходов для широко используемых в современных технологиях сталей и керамики.

Ключевые слова: теплоемкость, вакансии, фазовые переходы, взаимодействие излучения с веществом.

1. Введение

Развитие физики и техники высоких температур, разработка современных лазерных технологий и создание новых высокотемпературных материалов определяют важное научное и практическое значение экспериментальных и теоретических исследований теплофизических свойств веществ в широком температурном интервале [1–4].

При оптимизации ряда технологических процессов (например, абляции, сварки, резки и т.п.) решающую роль играет характер температурной зависимости теплоемкости $C_p(T)$. Действительно, наличие различных фазовых переходов приводит к резкому изменению теплоемкости материала. Некоторые тепловые процессы требуют соблюдения режимов нагрева, в частности постоянства скорости изменения температуры объекта dT/dt . В таких случаях необходимо соблюдать точное соответствие между T и C_p , т.к. небольшая погрешность в определении температуры фазового перехода может привести к весьма значительному изменению скорости нагрева/охлаждения, что негативно скажется на самом технологическом процессе [1–4]. Поскольку резкое изменение теплоемкости связано с изменением внутреннего состояния вещества, то, моделируя внутренние «микрпроцессы» с учетом температурной зависимости $C_p(T)$, можно определить некоторые «макрохарактеристики» материала.

В данной статье в качестве причины экспоненциального роста зависимости $C_p(T)$ рассматривается возможность экспоненциального роста числа термически равновесных вакансий по Шоттки (незаполненных узлов кристаллической решетки) с приближением к точке фазового перехода [1, 5–6]. Прежде аналогичное поведение зависимости $C_p(T)$ наблюдалось в экспериментах с вольфрамом, нагреваемым электрическим током в интервале температур 1900–3500 К, и приписывалось эффекту

преобразования вакансий в материале перед плавлением [5]. Описываемая нами модель позволяет оценить теплоты фазовых переходов (плавления, испарения и т.п.) при лазерном нагреве образцов до температур, немного меньших температур перехода.

2. Эффект преобразования вакансий в металле перед его плавлением

Характерным примером экспоненциального роста $C_p(T)$ в окрестности точек плавления могут служить полученные нами с помощью метода, разработанного в [1–4], экспериментальные зависимости $C_p(T)$ для образцов сталей 16MnCr5S и Sd (см. рис. 1). Соответствующие экспоненциальные аппроксимации указаны сплошными линиями.

Источниками вакансий могут быть поры и трещины, границы зерен, некоторые типы дислокаций. Рассматривая модель высокотемпературного образования вакансий именно данного типа (вакансий по Шоттки), мы опирались на неоспоримый факт испарения некоторого количества вещества при его нагреве, когда естественным образом появляются дополнительные «вакантные места» в узлах решетки. Как будет показано ниже, такая модель позволяет получать оценки, хорошо согласующиеся со справочными данными.

Поскольку любой источник вакансий одновременно является и их стоком, то между источниками и стоками происходит непрерывный обмен вакансиями, в результате чего в кристалле устанавливается равновесная концентрация вакансий, отвечающая термодинамическому равновесию системы источник–сток с ансамблем вакантных узлов кристаллической решетки. Переход от одной температуры к другой связан с изменением равновесной концентрации вакансий; образование новых вакансий при повышении температуры требует затрат энергии, в силу чего теплоемкость увеличивается. В соответствии с этим величину дополнительной теплоемкости можно выразить через энергию образования вакансий E и равновесную концентрацию вакансий n следующим образом [7]:

$$C_{\text{vac}} = E \delta n / \delta T. \quad (1)$$

О.Г.Царькова, С.В.Гарнов. Институт общей физики им. А.М.Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: olga@kapella.gpi.ru; garnov@kapella.gpi.ru

При этом n определяется как статистическая величина:

$$n = K \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (2)$$

где K – константа.

Из (1) и (2) следует, что

$$C_{\text{vac}} = \frac{E^2}{kT^2} n = \frac{KE^2}{kT^2} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right). \quad (3)$$

Следует отметить, что выражение (3) получено в предположении, что градиент температуры в системе невелик, а стационарное распределение вакансий в образце устанавливается быстрее, чем происходят характерные изменения его температуры. При температурах, близких к температуре плавления, типичные значения диффузионного времени обмена вакансиями между источниками и стоками τ для многих металлов составляют $\sim 10^{-4}$ с [6]. При характерных для наших экспериментов скоростях нагрева образцов непосредственно перед плавлением $\sim 10^3$ К/с температура образца в области в течение времени τ практически остается постоянной, т. е. дополнительная концентрационная степень свободы на динамику лазерного нагрева заметно не влияет и поэтому ее можно не учитывать.

Сопоставление соотношения (3) с экспериментальными результатами (рис.1) позволяет оценить как энергию образования вакансий, так и их равновесную концентрацию при температурах, близких к температурам плавления материалов.

Для такого расчета теплоемкость следует представить в виде суммы:

$$C_p = C_{p0} + C_{p\text{vac}}, \quad (4)$$

где C_{p0} – значение теплоемкости до проявления высокотемпературных вакансионных эффектов. Тогда, используя две точки экспериментальной зависимости (T_1, C_{p1}) и (T_2, C_{p2}) , наиболее близкие к моменту плавления материала (штриховые вертикальные прямые на рис. 1), подставляя их значения в (4) и учитывая (3), получаем соответствующую систему уравнений, решение которой будет иметь следующий вид:

$$E = \frac{k}{1/T_2 - 1/T_1} \ln \frac{(C_{p1} - C_{p0})T_1^2}{(C_{p2} - C_{p0})T_2^2}. \quad (5)$$

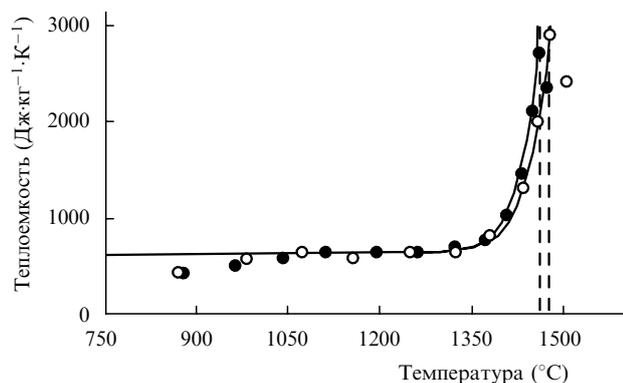


Рис.1. Температурные зависимости теплоемкости сталей 16MnCr5S (●) и Sd (○).

Таким образом, энергия образования вакансий, рассчитанная для данных сталей, оказывается ~ 8 эВ. Сплошными линиями на рис.1 показаны функциональные зависимости вида (4) с энергией E , равной 7.5 и 8 эВ. Как видно из рис.1, даже незначительные изменения величины E (а также n) ведут к заметным отклонениям рассчитанных кривых от экспериментальных точек, определяя тем самым погрешность подобной аппроксимации. На рис.2 подобные линии (штриховые) ограничивают оценочную область расчетов для образца керамики. В пределах погрешности существует единственная пара параметров (E, n) , однозначно определяющих форму зависимости $C_p(T)$, которая проходит через экспериментальные полученные точки.

Вычисленная энергия образования вакансий E позволяет легко найти из соотношения (2) равновесную концентрацию вакансий n (константа K определяется из системы уравнений (5)). Расчеты показывают, что число вакансий по отношению к общему количеству атомов для температур, близких к температурам плавления сталей $T = 1400 - 1480$ °С, сильно растет: $n \approx 0.01\% - 0.6\%$. Анализ значения энергии образования вакансий показывает, что данные дефекты «оседают» на дислокациях кристаллитов и межзеренных границах [6], которые, взаимодействуя с дефектами, препятствуют их свободной диффузии внутри металла (аналогично облакам Коттрелла в прозрачных материалах [8]).

Экспоненциальная аппроксимация зависимости $C_p(T)$ с известной энергией образования вакансий позволяет оценить как теплоту плавления, так и теплоту парообразования материала.

Поскольку образование данных вакансий подразумевает испарение атомов материала, то теплоту парообразования вещества можно вычислить следующим образом:

$$\Delta H_{\text{evap}} = E_{\text{vac}} N_A = (750 \pm 30) \text{ кДж/моль}, \quad (6)$$

где N_A – число Авогадро.

Теплоту плавления можно оценить, рассчитав изменение энтальпии материала ΔH в диапазоне температур от T_0 (начало экспоненциального роста зависимости $C_p(T)$) до температуры плавления T_{melt} . Для этого воспользуемся определением теплоемкости через энтальпию:

$$\Delta H = \int_{T_0}^{T_{\text{melt}}} C_p dT = \int_{T_0}^{T_{\text{melt}}} (C_{p0} + C_{p\text{vac}}) dT =$$

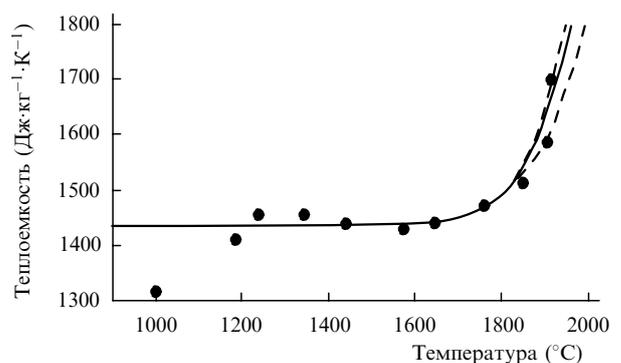


Рис.2. Температурная зависимость теплоемкости и ее экспоненциальная аппроксимация в области перед сублимацией керамики Si_3N_4 при ее нагреве в атмосфере аргона при давлении 0.5 Тор.

$$\begin{aligned}
 &= \int_{T_0}^{T_{\text{melt}}} \left[C_{p0} + \frac{KE^2}{kT^2} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \right] dT \\
 &= C_{p0} \int_{T_0}^{T_{\text{melt}}} dT + \frac{KE^2}{k} \int_{T_0}^{T_{\text{melt}}} \frac{1}{T^2} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) dT \\
 &= C_{p0} T \Big|_{T_0}^{T_{\text{melt}}} + KE \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \Big|_{T_0}^{T_{\text{melt}}}. \quad (7)
 \end{aligned}$$

Подставляя соответствующие значения в соотношение (7), находим теплоту плавления данных сталей $\Delta H = (10 \pm 0.5)$ кДж/моль. Такая оценка хорошо согласуется с теплотой плавления железа, значение которой приведено, например, в [9–11].

3. Керамики

Как известно, ощутимый вклад в теплоемкость керамик (например, AlN) дает развитый поверхностный слой, свойства которого отличаются от свойств основного материала [8]. Этот вклад определяется тем, что концентрация точечных дефектов на свободной поверхности увеличивается за счет так называемых химических дефектов, обусловленных взаимной диффузией атомов компонентов и наличием сил взаимодействия между свободной поверхностью и точечными дефектами. Для ряда керамик влияние таких дефектов на теплоемкость становится настолько значительным, что его легко определить по зависимости $C_p(T)$ и, следовательно, вычислить энергию их образования, концентрацию, а также теплоту сублимации материала.

3.1. Керамика Si_3N_4 . Образование вакансий в керамике перед ее сублимацией

Зависимость $C_p(T)$ для одной из разновидностей керамики Si_3N_4 – керамики черного цвета (рис.2) – очень хорошо аппроксимируется экспоненциальной зависимостью (3), (4). Это позволяет при температуре, близкой к температуре сублимации материала, оценить энергию образования равновесных вакансий в соответствии с (5): $E_{\text{vac}} = 5 \pm 0.5$ эВ, концентрацию вакансий в соответствии с (2): $n = 1.3 \% \pm 0.3 \%$ и теплоту сублимации керамики в соответствии с (6): $\Delta H_{\text{subl}} = 70 \pm 10$ кДж/моль. На рис.2 приведены аппроксимационная кривая (сплошная линия) и штриховые линии, ограничивающие оценочную область при определении вышеназванных величин (см. выше).

3.2. Керамика AlN. Температурное изменение состава керамики

Сложная зависимость $C_p(T)$, измеренная в атмосфере аргона при давлении 0.5 Тор (рис.3), указывает на существенные изменения состава и структуры материала в диапазоне 800–2000 °С. Данная керамика содержит N_2 в газовой фазе и 4 % Y_2O_3 , при этом кристаллиты состоят из AlN, $\text{Al}_{2.7+0.33x}\text{O}_{4-x}\text{N}_x$, $\text{Y}_3\text{Al}_2(\text{AlO}_4)_3$, $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$. Понятно, что разложение компонентов, их плавление, испарение, дегазация могут повлечь за собой изменение состава керамики [1, 2] и, как следствие, изменение ее физических свойств (рис.3).

В частности, пик в области $T \approx 1370$ °С на рис.3, 4 соответствует при данном давлении температуре насыщенных паров алюминия, испарение которого, по всей

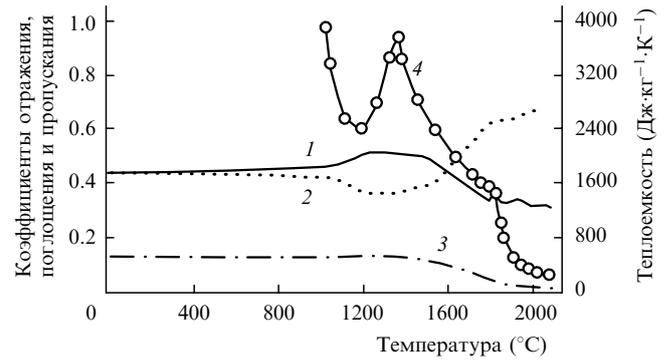


Рис.3. Температурные зависимости коэффициентов отражения (1), поглощения (2) и пропускания (3), а также теплоемкости (4) керамики AlN (без добавок) в атмосфере аргона при давлении 0.5 Тор.

видимости, вызывает значительный рост числа вакансий на свободных границах. Энергия образования вакансий, рассчитанная по формуле (5), для данной температуры составляет 3.4 ± 0.4 эВ, а концентрация равновесных вакансий – $0.2 \% \pm 0.03 \%$ (соотношение (2)). Подставляя найденную E_{vac} в (6) находим $\Delta H_{\text{evap}} = 330 \pm 40$ кДж/моль. Поскольку причина данного фазового перехода заключается в испарении алюминия из керамики, то ΔH_{evap} является фактически теплотой парообразования Al из керамики AlN. Полученное значение хорошо коррелирует с величиной теплоты парообразования чистого алюминия [10, 11]. Энтальпия фазового перехода ΔH_{trans} данной керамики, рассчитанная по соотношению (7), оказывается равной 21 ± 0.5 кДж/моль.

Из рис.3 видно, что при температурах, близких к температуре насыщенных паров алюминия при давлении 0.5 Тор, коэффициент отражения керамики несколько растет. Это происходит, по-видимому, из-за того, что испарение алюминия из керамики в вакууме влечет за собой осаждение атомов Al на поверхность облучаемого образца и рост отражения (как известно, алюминий хорошо отражает излучение с длиной волны 1 мкм, на которой определяется коэффициент отражения в данном случае). Осажденный слой хорошо заметен визуально. Испарение атомов алюминия с поверхности образца при дальнейшем повышении температуры очевидным образом приводит к некоторому падению величины R . Из рис.3 следует, что в интервале температур, где происходит сильная модификация керамики [1, 2], AlN становится практически непрозрачным при температурах выше

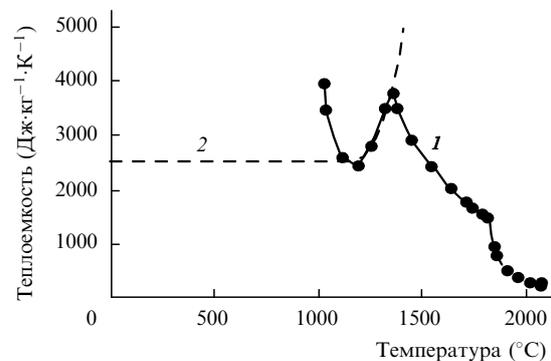


Рис.4. Температурная зависимость теплоемкости керамики AlN в атмосфере аргона при давлении 0.5 Тор (1) и ее аппроксимационная кривая в области температур 1200–1370 °С (2). Экспоненциальный рост C_p связан с увеличением числа вакансий, обусловленным испарением атомов алюминия.

1800 °С, при этом его коэффициент поглощения значительно растет (почти в 2 раза), начиная с 1400 °С, а теплоемкость падает более чем в 15 раз.

4. Заключение

Таким образом, показано, что сильное нелинейное увеличение зависимости $C_p(T)$ с приближением к точке фазового перехода исследованных материалов может быть связано с экспоненциальным ростом числа термически равновесных вакансий. Рассмотренная модель позволяет не только определить некоторую эффективную энергию образований модельных вакансий E и их равновесную концентрацию n , но и на основе полученных температурных зависимостей теплоемкостей $C_p(T)$ быстро и эффективно оценить теплоты фазовых переходов сложных многокомпонентных веществ (в том числе теплоты плавления и парообразования) при температурах, меньших, чем температуры этих фазовых переходов. Такие оценки были сделаны для сталей 16MnCrS5 и Sd, керамик Si_3N_4 и AlN. Сравнение со справочными данными для близких по химическому составу материалов демонстрирует обоснованность данного подхода.

Оценка эффективной энергии образования модельных вакансий для сталей 16MnCrS5 и Sd показывает, что, по всей видимости, данные вакансии сгруппированы с дислокациями.

В работе оценена энергия образования равновесных вакансий, их концентрация и теплота фазового перехода для керамики AlN при температуре ~ 1370 °С. Энергия образования вакансий соответствует теплоте парообразования алюминия в керамике. При этом полученная оценка совпадает (в пределах ошибки) с табличным значением теплоты парообразования чистого алюминия.

Оценены энергия образования равновесных вакансий и их концентрация для керамики Si_3N_4 при температуре, близкой к температуре сублимации материала, а также теплота сублимации керамики.

Результаты проведенных исследований имеют большую научную и практическую ценность и могут быть использованы при моделировании взаимодействия мощного непрерывного лазерного излучения с веществом и для оптимизации процессов лазерной обработки материалов, создания высокотемпературных материалов с заданными свойствами и построения теоретических моделей, описывающих структуру и свойства твердых тел в области высоких температур (в том числе при их нагреве лазерным излучением).

1. Царькова О.Г. *Оптические и теплофизические свойства металлов, керамик и алмазных пленок при высокотемпературном лазерном нагреве. Канд. дисс.* (М., ИОФ РАН, 2001).
2. Tsarkova O.G., Garnov S.V., Konov V.I., Lubnin E.N., Dausinger F. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **3618**, 198 (1999).
3. Царькова О.Г., Гарнов С.В., Конов В.И., Лубнин Е.Н., Образцова Е.Д., Даусингер Ф. *Квантовая электроника*, **27** (3), 257 (1999).
4. Garnov S.V., Konov V.I., Silenok A.S., Tsarkova O.G., Tokarev V.N., Dausinger F. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, **3093**, 160 (1997).
5. Якункин М.М. *ТВТ*, **21**, 1115 (1983).
6. Киттель Ч. *Введение в физику твердого тела* (М.: Наука, 1978).
7. Зиновьев В.Е. *Теплофизические свойства металлов при высоких температурах. Справочник* (М.: Металлургия, 1989, с. 383).
8. Кузнецов В. Д. *Поверхностная энергия твердых тел* (М.: ГИТТЛ, 1954).
9. *Физические величины. Справочник.* Под ред. И.С.Григорьева, Е.З.Мейлихова (М.: Энергоатомиздат, 1991).
10. *Таблицы физических величин. Справочник.* Под ред. И.К.Кикоина (М.: Атомиздат, 1976).
11. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* (М.: Наука, 1981, т.3, кн.1).

ПОПРАВКИ

В.Т.Карпухин, М.М.Маликов. Лазерный усилитель на самоограниченных переходах с повышенной пиковой мощностью импульса излучения («Квантовая электроника», 2003, т. 33, № 5, с. 411–415).

В статье допущены следующие опечатки:

1. На с. 412 формулы (7), (8) соответственно вместо

$$\tau_p \geq \max \left[\left(\frac{2L_g}{2} + \tau_2 \right), \left(\frac{2L_g}{2} + \tau_1 \right) \right] \text{ и } \tau_i \geq \left(\frac{2L_g}{2} + \tau_1 + \tau_2 \right) \text{ должны иметь следующий вид:}$$

$$\tau_p \geq \max \left[\left(\frac{2L_g}{c} + \tau_2 \right), \left(\frac{2L_g}{c} + \tau_1 \right) \right] \text{ и } \tau_p \geq \left(\frac{2L_g}{c} + \tau_1 + \tau_2 \right).$$

2. На рис.7 две нижних точки должны отсутствовать.

В.Т.Карпухин, М.М.Маликов. Генерация УФ излучения по схеме многопроходный лазерный усилитель на парах меди – нелинейный кристалл («Квантовая электроника», 2003, т. 33, № 5, с. 416–418).

В статье допущены следующие опечатки:

1. На с. 416 (левая колонка, 2-й абзац, 4-я строка сверху) вместо «В случае же использования лазеров...» следует читать «Кроме того, в случае использования лазеров...».

2. На рис.2 буквы λ_1 и λ_2 у кривых следует поменять местами.

А.А.Белевцев, С.Ю.Казанцев, А.В.Сайфуллин, К.Н.Фирсов. Самоиницирующий объемный разряд в иодидах, используемый для наработки атомарного иода в импульсных химических кислородно-иодных лазерах («Квантовая электроника», 2003, т. 33, № 6, с. 489–492).

В статье допущены следующие опечатки:

- На с.490 (левая колонка, 1-й абзац, 10 строка сверху) вместо « \varnothing 2 см» следует читать « \varnothing 12 см».