

УДК 544.313.2.031

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ И ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ЛАЗЕРНОМ ОБЛУЧЕНИИ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ
СПЛАВОВ НА ВОЗДУХЕ МЕТОДАМИ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ****В.П. Вейко, А.А. Слободов, Г.В. Одинцова**

Предложен расчетный термодинамический метод определения фазово-химического состава поверхности металлов и сплавов, формируемых при лазерном воздействии в атмосфере, в зависимости от их компонентного состава, условий лазерного облучения и состава атмосферы. На примере лазерного нагрева на воздухе легированной стали показано, что из множества различных возможных реакций взаимодействия железа, никеля или хрома с компонентами воздуха (кислородом, азотом, углеродом, их соединениями, атмосферной влагой и др.) реализуются строго определенные. В первую очередь, это процессы окисления металлов с образованием оксидной пленки, фазовый и химический состав которой определяется температурой и временем нагревания. Результаты расчетов экспериментально подтверждены методом энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии.

Ключевые слова: лазерные технологии, физическая химия, тонкие пленки, лазерное облучение металлов, термодинамика, расчет.

Введение

Известно, что при нагревании металлов и сплавов на воздухе за счет химического взаимодействия с атмосферой на их поверхности образуются тонкие цветные интерференционные пленки [1]. При лазерном воздействии этот эффект может быть локализован в пределах зоны облучения, что позволяет, например, создать технологию цветной лазерной маркировки [2–3]. Главной проблемой, препятствующей внедрению этой технологии в промышленность, является сложность воспроизведения цветов при смене облучаемых материалов, а также параметров и условий воздействия. Для реализации возможности «лазерного управления» интерференционными цветами требуется детальная информация о физико-химических процессах на поверхности, в том числе, определение типов протекающих реакций, а также химического и фазового состава полученных пленок.

Заметим, что задача выявления фазово-химических изменений поверхности при лазерном облучении выходит на первый план и во многих других приложениях – например, в методе лазерного формирования дифракционных оптических элементов на пленках хрома [4], при лазерном структурировании поверхности кремния для повышения его поглощательной способности с целью интенсификации теплового воздействия лазерного излучения [5] и пр.

Однако экспериментальные методы исследования, такие как рамановская спектроскопия, электронная или рентгеновская спектроскопия соответствующих вторичных излучений при электронной бомбардировке объекта, не только дороги и трудоемки, но и не всегда приводят к желаемому результату. Расшифровка рамановских спектров и идентификация химических соединений по ним, а также идентификация химических соединений по данным электронной или рентгеновской спектроскопии, особенно в случае лазерного облучения многокомпонентных сплавов на воздухе, – это весьма трудоемкая задача [6, 7].

Качественный анализ ситуации

Теоретическое рассмотрение этих процессов было проведено в ряде работ для гетерогенных процессов, когда их лимитирующей стадией является диффузия (например, [8]). В случае лазерного окисления хрома и некоторых других металлов (никель, алюминий и др.), когда образуется плотная оксидная пленка (на основе Cr_2O_3 , NiO , Al_2O_3), пленка предохраняет нижележащие слои от непосредственного взаимодействия с атмосферой. Тогда, как известно, диффузия через слой окисла действительно является лимитирующей стадией гетерогенного процесса окисления, и эта теория достаточно хорошо описывает эксперименты при милли-, микро- и наносекундных длительностях лазерного воздействия. При более коротких воздействиях лимитирующей стадией процесса может стать диффузия атомов кислорода из газовой среды к поверхности. Однако, как можно показать, это ограничение становится существенным при переходе к еще более коротким длительностям воздействия (~10 нс и менее).

Если образующийся оксид – дефектный, пористый или недостаточно плотный и не предохраняет лежащие под ним слои металла от дальнейшего окисления, складывается иная ситуация. В этом случае процесс протекает в кинетической области, т.е. лимитирующей стадией, определяющей общую скорость гетерогенного окисления, является чисто химическая кинетика – электронные явления, которые гораздо менее инерционны, чем диффузионные, а эффективная скорость реакции существенно зависит от температуры согласно уравнению Аррениуса. При воздействии лазерных импульсов с длительностью ~100 нс

и частотами следования $\sim 10^4\text{--}10^5$ Гц на сплавы железа с углеродом, т.е. стали, как раз реализуется ситуация пористых окислов, в которых окисление не лимитируется процессами диффузии в слое окисла и в воздухе.

Анализ протекающих при нагревании металлов и сплавов фазовых и химических превращений на их поверхности и условий формирования интерференционных пленок позволяет заключить, что интегрально они, как правило, подчиняются законам термодинамики. Современный же уровень развития теории и методов химической термодинамики и практика их применения в физико-химических исследованиях позволяют решать задачи определения искомого продукта взаимодействия для разнообразных, в том числе и достаточно сложных многокомпонентных гетерогенных систем и процессов.

При лазерных воздействиях область возможного приложения термодинамических методов могут быть непрерывные или импульсно-частотные процессы. Конечно, точность определения выхода реакции при этом может ограничиваться временными и пространственными колебаниями температуры в реакционном пространстве. Наиболее благоприятными с этой точки зрения являются режимы с большой частотой следования импульсов и большим пространственным перекрытием облучаемых зон на поверхности, когда распределение температур можно считать квазистационарным.

Это обстоятельство должно существенно отодвигать границу нестационарности процессов лазерного нагревания в область кратковременных воздействий из-за того, что собственные времена химических взаимодействий весьма малы. Таким образом, рассматриваемая ситуация представляется весьма интересной для проверки применимости методов химической термодинамики и кинетики при импульсных лазерных воздействиях.

Цель настоящего исследования заключается в том, чтобы показать возможность и разработать методику применения термодинамических методов в процессах лазерной термохимии, а также подтвердить результаты расчета экспериментом.

Термодинамический метод исследования химических аспектов воздействия лазерного излучения на поверхность металлов и их сплавов. Исходные теоретические положения

Как отмечалось, корректным и потенциально весьма эффективным подходом к выявлению возможных и реализуемых взаимодействий и их количественному описанию является термодинамический метод. При изобарно-изотермических условиях протекающие процессы целесообразно описывать с помощью энергии Гиббса системы: $G \equiv G_{P,T}(x)$, где x – искомый фазово-химический состав системы [9].

Как известно [10, 11], физико-химические процессы в системе протекают в направлении уменьшения ее соответствующего термодинамического потенциала, в данном случае энергии Гиббса $G_{P,T}(x)$. При этом конечное, равновесное состояние соответствует достижению минимума этого потенциала, $G_{P,T}(x) \rightarrow \min_x$, к нахождению условий реализации которого и сводится, по существу, рассматриваемая задача.

Требование, обеспечивающее корректность применения термодинамического подхода, заключается в том, чтобы скорости всех протекающих самопроизвольных процессов были существенно выше скорости (вынужденной, задаваемой внешним воздействием) изменения состояния системы.

Суть используемого расчета заключается в следующем. Рассчитывается энергия Гиббса G и ее изменение ΔG как для каждого из компонентов-участников термодинамического процесса (реакции), так и для системы в целом – обычно через изменения энтальпии H и энтропии S (ΔH и ΔS) [12]. В частности, для изотермического процесса имеем: $\Delta G_T = \Delta H_T - T\Delta S_T$, где T – неизменная температура окружающей среды; индекс « P » давления здесь опущен.

Тепловые эффекты процессов зависят, в первую очередь, от температуры, при которой они происходят, поэтому для их вычисления при произвольных температурах необходимо знать температурные зависимости стандартных изобарных теплоемкостей реагирующих веществ $C_j^0(P_0, t)$, а также температуры T_j и тепловые эффекты (энтальпии) фазовых (структурных, агрегатных) превращений $\Delta H_j^0(P_0, T_j)$.

Тогда расчет стандартной энергии Гиббса $\Delta G_{P,T}^0$ химической реакции (т.е. разность суммарных энергий Гиббса продуктов и реагентов) осуществляется следующим образом [13]:

$$\Delta G_T = \Delta_f H^0(P_0, T_0) - TS^0(P_0, T_0) + \int_{P_0}^P V^0(p, T) dp - \sum_{j=1}^k \left[T \int_{T_{j-1}}^{T_j} \frac{C_j^0(P_0, t)}{t} dt - \int_{T_{j-1}}^{T_j} C_j^0(P_0, t) dt + \Delta H_j^0(P_0, T_j) \left(\frac{T}{T_j} - 1 \right) \right], \quad (1)$$

где $\Delta_f H^0(P_0, T_0)$, $S_0(P_0, T_0)$ – соответственно энтальпия образования и энтропия вещества при стандартных ($P_0 = 1$ бар, $T_0 = 298,15$ К) условиях; $V^0(P, T)$ – барическая зависимость стандартного мольного объема на интервале $[P_0, P]$ при температуре T . Поскольку условием самопроизвольности изобарно-изотермического процесса является уменьшение энергии Гиббса системы в ходе процесса, $\Delta G_{P,T}^0 < 0$, то о разрешенности реакции в пределах соответствующего температурного диапазона свидетельствует отрицательный знак изменения энергии Гиббса.

Помимо термической нестационарности процесса превращений и образования соответствующего продукта, имеется еще одна особенность – кинетическая (временная), обусловленная следующим: даже если процесс и продукт (т.е. искомое равновесное состояние исследуемой системы) для заданных условий определены термодинамически корректно, то это еще не дает ответ на вопрос, пройдет ли за время лазерного воздействия данный процесс до конца и, тем самым, успеет ли образоваться соответствующий продукт взаимодействия. Таким образом, встает задача определения времени, затрачиваемого на достижение искомого равновесного (или квазиравновесного) состояния, необходимого для получения ожидаемого продукта взаимодействия. Исходя из этого, целесообразно привлечение опытных данных в целях сопоставления и сравнительного анализа с расчетными данными по химическому и фазовому составу пленок, образующихся в результате нагрева на поверхности образца.

Термодинамический расчет процесса взаимодействия стали с атмосферой при лазерном нагревании

Процесс взаимодействия лазерного излучения с поверхностью нержавеющей стали с энергетической и химической точек зрения порождает комплекс фазовых и химических превращений. Если процесс лазерной обработки осуществляется на воздухе, то на поверхности нержавеющей стали марки 12X18H10T (содержащей 71% Fe; 0,12% C; 18% Cr; 10% Ni, а также незначительное количество легирующих элементов) наиболее вероятно протекание реакций взаимодействия основных компонентов стали и воздуха между собой. Определим возможность протекания этих реакций путем расчета энергии Гиббса $\Delta G_{P,T}^0$ по выражению (1). Исходные термодинамические данные для расчета взяты из [13].

На рис. 1 приведены примеры рассчитанных зависимостей энергии Гиббса образования реакций от температуры, полученные на основе уравнения энергии Гиббса химической реакции (1). Для каждой реакции образования расчет энергии Гиббса осуществлялся в температурном диапазоне 298–1000 К.

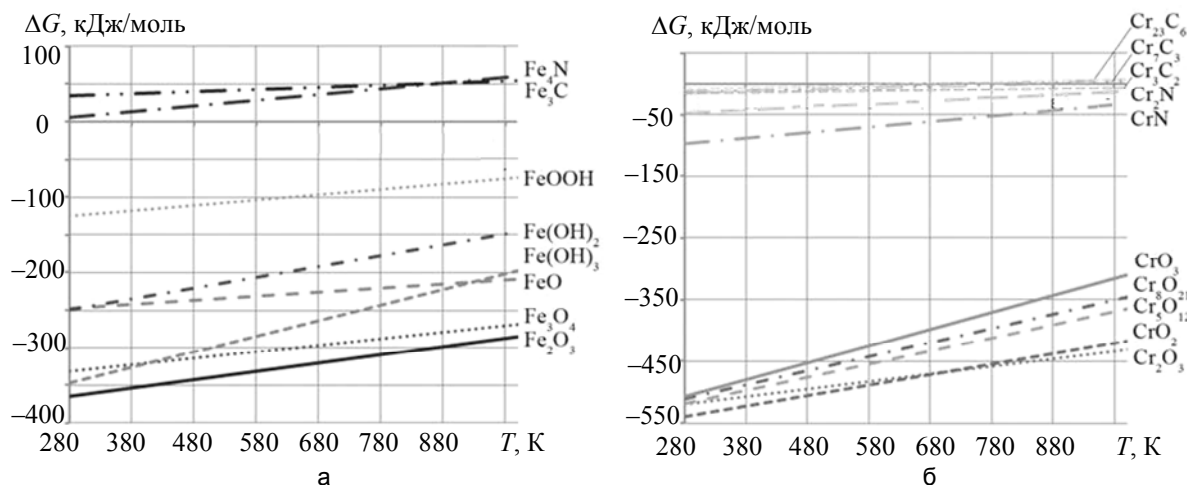


Рис. 1. Зависимость энергии Гиббса образования оксидов, гидроксидов, карбидов и нитридов компонентов стали от температуры: железо (а), хром (б)

Положительные значения энергии Гиббса ($\Delta G > 0$) на графиках рис. 1 свидетельствуют о «запрещенности» соответствующих реакций, в то время как отрицательные – об их «разрешенности», при этом чем меньше энергия Гиббса, тем более вероятна соответствующая реакция.

Экспериментальные результаты

Процессы лазерного воздействия изучались на образцах нержавеющей стали марки 12X18H10T в виде шлифованных пластин толщиной 2 мм. Облучение образцов проводилось путем экспонирования поверхности размерами 5×5 см сканирующим пучком волоконного лазера на длине волны $\lambda = 1,07$ мкм со средней мощностью 1–10 Вт, длительностью импульсов $\tau = 100$ нс, частотой следования $f = (10–100)$ кГц при плотности мощности $q = (0,1–1,8) \cdot 10^8$ Вт/см². Целью облучения было формирование на поверхности

цветных пленок, которые могут быть использованы для технологии цветной лазерной маркировки металлических поверхностей. На рис. 2 представлены примеры изображений, полученных при помощи данной технологии. Для формирования элемента изображения применялось построчное сканирование поверхности образца пучком лазерного излучения со скоростью $V = (1-250)$ мм/с и шагом строк сканирования $N = (0-50)$ мкм. Облучение проводилось в нормальных лабораторных условиях в воздушной атмосфере.

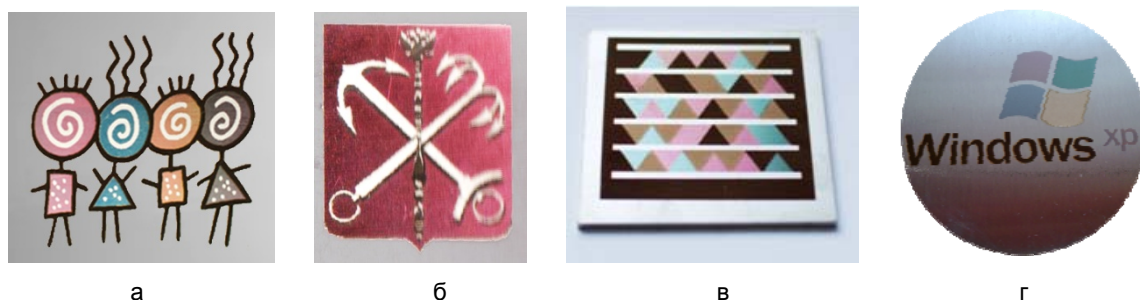


Рис. 2. Примеры изображений (а–г), полученных методом цветной лазерной маркировки поверхности нержавеющей стали марки 12Х18Н10Т толщиной 2 мм

Для определения элементного состава полученных пленок использовался метод энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии, реализованный на базе растрового электронного микроскопа Inspect FEICompany. Данные таблицы показывают массовую долю каждого компонента из смеси ($\omega(X)$) для необработанной поверхности нержавеющей стали и на цветных пленках после лазерного нагрева до определенной температуры.

Температура образцов в процессе облучения определялась с помощью инфракрасной камеры FLIR Titanium 520 M, время интегрирования – от 3 мкс, максимальная частота обновления полных кадров – от 380 Гц до 20 кГц, точность измерений $\pm 1\%$, коэффициент серости $0,87 \pm 0,13$ (получен путем калибровки измерений ИК-камеры с помощью термопар). Измеренные значения температур, при которых формировались соответствующие цветные пленки, указаны в таблице.




Цвет стали после лазерного нагрева	Температура образца при лазерном нагреве, К	$\omega(X)$, %						
		Fe	Cr	Ni	O	Ti	Si	Mn
исходный состав (до лазерного воздействия)	293	70,76	17,53	8,44		0,49	0,89	1,89
 Голубой	604–609	64,13	15,26	7,74	10,3	0,41	0,75	1,41
 Красный	658–667	59,71	13,3	7,49	17,78	0,52	0,4	0,8
 Зеленый	694–717	59,57	12,04	7,64	18,89	0,46	0,48	0,92

Таблица. Результаты рентгеновской энерго-дисперсионной спектроскопии поверхности

В связи с многокомпонентностью стали определение точного фазового состава образовавшейся пленки этим методом невозможно, однако химический состав поверхностных соединений может быть уверенно выявлен. В результате энерго-дисперсионного анализа в составе полученных в результате лазерного воздействия соединений из атмосферных газов обнаружен только кислород, таким образом, можно считать доказанным образование на поверхности легированной стали лишь оксидов металлов. Видно также, что различным цветам соответствует различное содержание кислорода и при увеличении температуры нагрева содержание кислорода в пленке увеличивается.

Анализ результатов расчета и их обсуждение

Из графиков (рис. 1) видно, что, согласно расчету, наиболее вероятным является образование соединений железа и хрома с кислородом, так как величина энергии Гиббса для них во всем диапазоне температур значительно меньше, чем для соединений с азотом, углеродом или водой. Это подтверждается и результатами энерго-дисперсионной рентгеновской спектроскопии, где из компонентов атмосферы обнаружен только кислород. Согласно результатам расчетов, при нагревании поверхности нержавеющей стали до температуры 700 К в атмосфере образуется многокомпонентная пленка со следующим фазовым составом: Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO . При температурах 700–1000 К Cr_2O_3 частично восстанавливается до Cr_2O_3 , фазовый состав пленки становится другим: Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , NiO . Данные энерго-дисперсионного анализа (процентный состав химических элементов) и экспериментальные данные лазерного воздействия [14, 15] и традиционного нагрева [16] подтверждают полученные теоретические результаты.

При недостатке кислорода, когда вероятность образования FeO и NiO велика, наиболее вероятно образование двойных оксидов: при температурах ниже 1000 К это FeCr_2O_4 . Так как процентное содержание железа в стали больше, чем остальных элементов, то его избыток будет связываться в простой оксид Fe_2O_3 . Экспериментальные данные [17] подтверждают возможность образования двойного оксида FeCr_2O_4 на внутреннем слое (подложка–пленка) с увеличением количества проходов и образования простых оксидов железа на внешнем слое (пленка–воздух).

Таким образом, сопоставление результатов расчета с экспериментом показывает их хорошее качественное совпадение. Кроме того, расчет термодинамическим методом позволяет получить важную дополнительную информацию о химических реакциях при лазерном нагревании среды в химически активной атмосфере.

Заключение

В результате проведенных расчетов и исследований можно сделать выводы, что методы химической термодинамики с учетом кинетических ограничений применимы для определения состава «продуктов» при лазерных воздействиях на металлы и сплавы в химически активной атмосфере для импульсно-частотных процессов. Есть все основания полагать, что такой подход можно использовать и при собственно кратковременных импульсных воздействиях вплоть до пико- и наносекундных (например, [18]).

В работе установлен фазово-химический состав пленок, полученных при взаимодействии лазерного излучения с поверхностью стали в атмосфере, который определяется температурой и скоростью нагревания поверхности. С помощью предложенного метода возможно определение продуктов взаимодействия с участием других легирующих элементов, входящих в состав стали. Приведенные экспериментальные данные подтверждают полученный фазово-химический состав пленок.

Авторы выражают благодарность А.И. Денисюку и Т.Б. Пришибилович за определение состава образцов; аспирантам кафедры ЛТиЭП НИУ ИТМО А.Д. Кочетову и В.А. Кочетовой за помощь в проведении тепловизионных исследований.

Работа выполнена при поддержке государственного контракта № 14.В37.21.0144, государственного контракта № 11.519.11.4017, гранта Президента РФ для ведущей научной школы 619.2012.2, гранта РФФИ 12–02–01194а.

Литература

1. Арзуов М.И., Барчуков А.И., Бункин Ф.В., Кириченко Н.А., Конов В.И., Лукьянчук Б.С. Особенности лазерного нагрева окисляющихся металлов в воздухе при наклонном падении излучения // Квантовая электроника. – 1979. – Т. 6. – № 3. – С. 466–472.
2. Odintsova G.V., Gorny S.G., Veiko V.P., Otkeeva A.V. Laser induced multicolor image formation on metal surfaces // Proc. of SPIE. – 2011. – V. 7996. – P. 799605-1–7.
3. Вейко В.П., Горный С.Г., Одинцова Г.В., Патров М.И., Юдин К.В. Формирование многоцветного изображения при лазерном окислении металлов // Изв. вузов. Приборостроение. – 2011. – Т. 54. – № 2. – С. 47–53.
4. Veiko V.P., Shakhno E.A., Poleshchuk A.G., Korolkov V.P., Matyzhonok V. Local laser oxidation of thin metal films: ultra-resolution in theory and in practice // J. of Laser Micro/Nanoengineering. – 2008. – V. 3. – P. 201–205.
5. Бонч-Бруевич А.М., Либенсон М.Н., Макин В.С., Пудков Д.С. О совместном действии импульсного и непрерывного оптического излучения на металлы // Письма в ЖТФ. – 1977. – Т. 3. – № 5. – С. 193–197.
6. Veiko V.P., Baranov A.V., Bogdanov K.V., Fedorov A.V., Yarchuk M.V., Ivanov A.I., Berwick K. Laser-induced thermo-oxidation of thin chromium films: micro-Raman characterization // J. of Raman spectrosc. – 2011. – V. 42. – № 9. – P. 1780–1783.
7. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ. – М.: Металлургия, 1970. – 366 с.

8. Либенсон М.Н. Лазерно-индуцированные оптические и термические процессы в конденсированных средах и их взаимное влияние. – М.: Наука, 2007. – 424 с.
9. Гиббс Д.В. Термодинамика. – М.: Наука, 1982. – 584 с.
10. Пригожин И., Дефэй Р. Химическая термодинамика. – Новосибирск: Наука, 1966. – 509 с.
11. Суворов С.А., Слободов А.А., Мусевич В.А., Иксанов Ф.Р. Термодинамический анализ химических и фазовых равновесий в системе $MgO-C-Al-Al_2O_3-Al_2B_4C_7-Al_4O_4C-Al_2O_3-Al_4C_3$ -воздух // Новые огнеупоры. – 2007. – № 10. – С. 44–50.
12. Слободов А.А., Кремнев Д.В., Мищенко А.В., Качер Е.Б., Наймушин А.Б. Возможности и эффективность термодинамического физико-химического моделирования химико-технологических систем и процессов // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2009. – № 5 (31). – С. 26–31.
13. Yokokawa H., Fujishige M., Ujiiie S., Dokiya M. CTC: Chemical thermodynamic computation system // J. Nat. Chem. Lab. Ind. – 1988. – V. 83. – P. 1–122.
14. Козаков А.Т., Яресько С.И. Исследование методом оже-спектроскопии состава поверхности многокомпонентных сплавов при импульсном лазерном воздействии // Физика и химия обработки материалов. – 2010. – № 3. – С. 67–73.
15. Li Z.L., Zheng H.Y., The K.M., Liu Y.C., Lim G.C., Seng H.L., Yakovlev N.L. Analysis of oxide formation induced by UV laser coloration of stainless steel // Appl. Surf. Sci. – 1999. – V. 256. – P. 1582–1588.
16. Xu J., Bai X., He F., Fan Y. The growth mechanism of the colored film on the stainless steel studied by 180 tracing and nuclear reaction analysis // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B. – 1999. – V. 149. – P. 147–152.
17. Jervisa T.R., Williamson D.L., Hirvonena J.P. Characterization of the surface oxide formed by excimer laser surface processing of AISI 304 stainless steel // Mater. Lett. – 1990. – V. 9. – P. 379–383.
18. Veiko V.P., Yarchuk M.V., Ivanov A.I. Diffusionless Oxidation and Structure Modification of Thin Cr Films by the Action of Ultrashort Laser Pulses // Laser Physics. – 2012. – V. 22. – № 8. – P. 1310–1316.

- Вейко Вадим Павлович** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор технических наук, профессор, зав. кафедрой, veiko@lastech.ifmo.ru
- Слободов Александр Арсеньевич** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, доктор химических наук, профессор, aslobd@gmail.com
- Одинцова Галина Васильевна** – Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, аспирант, ogv-g@yandex.ru