

Экспериментальное исследование состава пара при лазерно-индуцированной сублимации мелкокристаллического графита до 4200 К

А. М. Фролов, М. А. Шейндлин и А. А. Васин

Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

E-mail: matotz@gmail.com

Статья поступила в редакцию 4 декабря 2018 г.

Аннотация. С помощью времяпролетной масс-спектрометрии исследован состав пара при лазерно-индуцированном испарении искусственного мелкокристаллического графита МПГ-7 до 4200 К. Результаты экспериментов хорошо согласуются с ранее полученными данными по сублимации базисной плоскости пирографита и графита НОРГ с учетом значений коэффициентов испарения, представленных в литературе. Впервые представлены данные по энтальпиям сублимации и относительным давлениям компонентов пара изотропного графита при температуре до 4200 К. <https://doi.org/10.33849/2019109>

1. ВВЕДЕНИЕ

Состав пара при сублимации графита является предметом изучения на протяжении нескольких десятилетий, начиная с масс-спектрометрических исследований [1, 2], выполненных в конце 50-х годов. В обеих работах было показано, что молекулы от C_1 до C_3 составляют основную часть пара углерода при температурах до 2500 К. Измеренные в [1] и [2] при 2400 К энтальпии сублимации хорошо согласуются между собой и составляют $\Delta H(C_1) = \Delta H(C_3) = 744 \pm 42$ кДж/моль, $\Delta H(C_2) = 832 \pm 84$ кДж/моль.

В работах [3] и [4] были измерены коэффициенты испарения для молекул C_1 – C_3 для различных типов графита до 2500 К. Так в работе [3] исследовалась сублимация поликристаллического графита и измеренные коэффициенты испарения составили $\alpha(C_1) = 0.37$, $\alpha(C_2) = 0.34$, $\alpha(C_3) = 0.08$. В работе Барнса [4] были определены коэффициенты испарения базисной и призматической поверхностей пирографита. Полученное в [4] значение интегрального коэффициента испарения для призматической плоскости пирографита — 0.12 — оказалось немного меньше, чем измеренное в [3] значение ($\alpha = 0.15$) для мелкокристаллического графита. Барнс и соавторы [4] объясняли это отличие тем, что поликристаллический графит имеет более пористую структуру и шероховатую поверхность, чем пирографит. Также в [4] было обнаружено, что в температурном диапазоне 200 К коэффициенты испарения для базисной и призматической поверхностей пирографита не зависят от температуры.

Стационарные методы исследования испарения обладают ограничением по температуре — примерно 3200 К. Дальнейшее продвижение в область более высоких температур стало возможным с применением лазерного нагрева [5–8]. Однако в большинстве этих работ отсутствовали прямые измерения температуры, что существенно усложняет интерпретацию результатов. Более того, в случае, когда плотность мощности лазерного излучения значительно превышает 10^7 Вт/см², происходит низкопороговый пробой и состав пара определяется уже не только процессом испарения, но и взаимодействием лазерного излучения с образовавшейся плазмой (явление, наблюдаемое в работе [7]). В работе [8] были реализованы прямые измерения температу-

ры яркостным пирометром, а лазерный нагрев в течение нескольких миллисекунд позволил регистрировать состав паров высокоскоростным масс-спектрометром и, тем самым, получать температурные зависимости парциальных давлений отдельных компонентов до 4000 К. Использование умеренных плотностей мощности — до 10^6 Вт/см² — позволило избежать неконтролируемой ионизации частиц пара. Аррениусовский характер температурной зависимости парциальных давлений компонентов пара, измеренных в работе [8], свидетельствует о сохранении одного режима испарения в широком диапазоне температур. Значения относительных давлений из [8], скорректированные с учетом коэффициентов испарения, хорошо совпали с равновесными, что позволяет рассматривать режим испарения как близкий к свободномолекулярному.

Метод, аналогичный предложенному в работе [8], использован в настоящей работе для изучения состава пара изотропного графита, испарение которого в свободномолекулярном режиме существенно отличается от испарения базисной поверхности пирографита.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

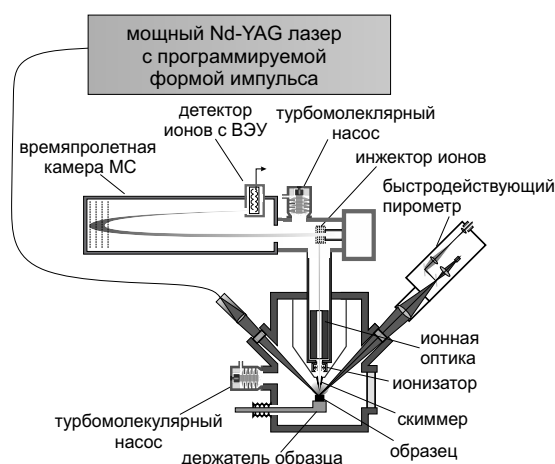


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки.

В настоящей работе сублимация углерода изучалась с помощью времяпролетного масс-спектрометра,

позволяющего регистрировать масс-спектры с частотой 50 кГц, а нагрев поверхности графита осуществлялся импульсами дискового лазера непрерывного действия мощностью до 5 кВт (длина волны 1030 нм). Схема соответствующей экспериментальной установки представлена на рисунке 1. Используемый лазер позволял генерировать импульсы произвольно программируемой формы. На рисунке 2 представлены характерная форма лазерного импульса, которая выбиралась для получения оптимальной скорости нарастания температуры, и соответствующая ей термограмма. Лазерное излучение транспортировалось к фокусирующей системе по световоду и фокусировалось в пятно диаметром около 400 мкм с однородным распределением мощности.

Исследуемый образец помещался в аналитической вакуумной камере экспериментальной установки. При воздействии лазерного излучения часть молекулярного потока, проходя через скиммер с отверстием около 1 мм в диаметре, попадало в камеру времяпролетного масс-анализатора. Далее происходила ионизация нейтральных компонентов пара электронным ударом с энергией электронов 16 эВ в кольцевом ионизаторе. Как показано в работе [8], данный уровень энергий достаточен для ионизации всех составляющих паров углерода, при этом молекулы C_2 – C_5 не фрагментируются. Полученные ионы фокусировались в область инжектора ионов, из которой они выталкивались во времяпролетную зону высоковольтным импульсом. Далее происходило разделение ионов по соотношению масса/заряд и попадание их на детектор ионов — вторично-электронный умножитель (ВЭУ). Сигнал с детектора усиливался, и регистрировался с помощью 12-битного АЦП (3 ГГц) с буфером, позволяющим непрерывно записывать масс-спектры в течении времени действия лазерного импульса.

Для измерений температуры использовался яркостный пирометр с эффективной длиной волны 905 нм и с быстродействием менее 1 мкс. Пирометр калибровался по модели черного тела до 3200 К, затем полученная калибровка экстраполировалась в область высоких температур. При этом высокая линейность оптико-электронной системы пирометра обеспечивалась до 4800 К, что проверялось с использованием отдельных тестов. Для расчета истинной температуры использовалось значение излучательной способности графита $\varepsilon = 0.85$ по данным из [9]. Из-за сублимации углерода может незначительно повышаться излучательная способность поверхности (на $\Delta\varepsilon = 0.05$ по данным из работы [10]), однако в данном эксперименте это изменение не приводило к существенной ошибке в измерениях температуры и не влияло на основные результаты эксперимента.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

На рисунке 3 представлен масс-спектр, полученный в эксперименте. В связи с тем, что стояла задача регистрировать спектры в широком температурном диапазоне, было выбрано оптимальное значение усиления детектора, при котором уверенно детектировались частицы C_1 – C_3 , а частицы C_4 и C_5 видны в небольшом количестве только при температурах выше 3900 К. Относительные парциальные давления p_i рассчитывались согласно рекомендациям ИЮПАК (IUPAC, [11]) как произведение интенсивностей отдельных молекулярных

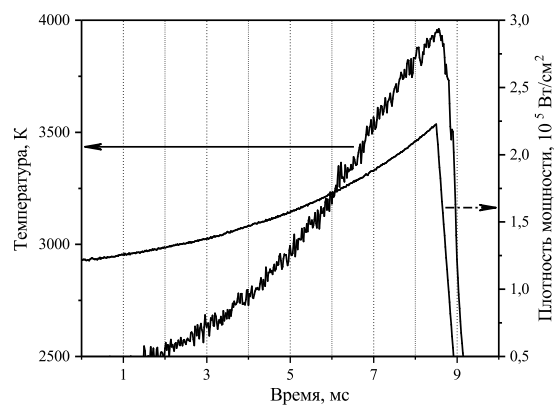


Рисунок 2. Форма лазерного импульса и термограмма.

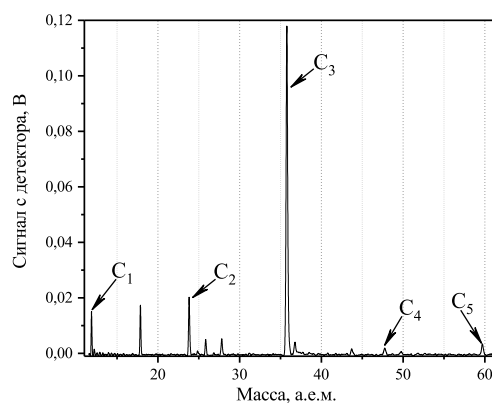


Рисунок 3. Характерный масс-спектр паров изотропного графита.

компонентов в масс-спектрах I_i и температуры T :

$$p_i \sim I_i \times T \quad (1)$$

На рисунке 4 представлена температурная зависимость относительного парциального давления молекулы C_3 в аррениусовских координатах. Результаты измерений показывают, что зависимость парциального давления от температуры совпадает как на участке подъема температуры, где выполняются основные измерения, так и на участке охлаждения поверхности после выключения лазера, то есть отсутствует гистерезис.

Несмотря на то, что число измерений на участке охлаждения значительно меньше, совпадение значений свидетельствует о выраженной температурной зависимости парциального давления C_3 и отсутствии вклада каких-либо других факторов. Кроме того, значения энтальпий сублимации, рассчитанные из полученных температурных зависимостей относительных парциальных давлений C_1 – C_3 , составившие $\Delta H(C_1) = 732 \pm 56$ кДж/моль, $\Delta H(C_2) = 631 \pm 80$ кДж/моль, $\Delta H(C_3) = 747 \pm 30$ кДж/моль, находятся в хорошем соответствии с данными работы [8]. Расчет относительных давлений молекулярных компо-

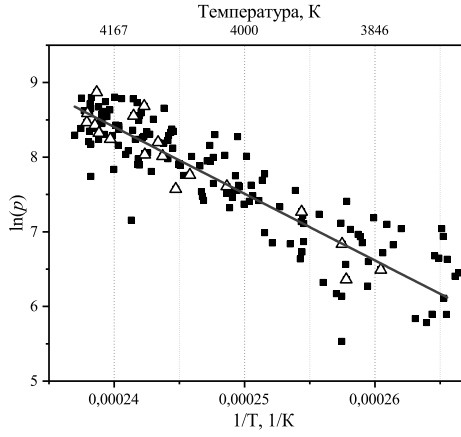


Рисунок 4. Относительное парциальное давление C_3 в паре изотропного графита: ■ — нагрев, Δ — охлаждение.

нент $p(C_i)/p(C_3)$ ($i = 1, 2$) выполнялся по формуле из [11]:

$$\frac{p(C_i)}{p(C_3)} = \frac{I(C_i)}{I(C_3)} \cdot \frac{\sigma_{max}(C_3)}{\sigma_{max}(C_i)} \cdot \frac{\Delta E(C_3)}{\Delta E(C_i)} \cdot \frac{\gamma(C_3)}{\gamma(C_i)} \cdot \frac{\beta(C_3)}{\beta(C_i)} \quad (2)$$

где $p(C_3)$, $p(C_i)$ — парциальные давления компонентов C_3 и C_i соответственно; $I(C_3)$, $I(C_i)$ — интенсивности их линий в масс-спектре; $\sigma_{max}(C_3)$, $\sigma_{max}(C_i)$ — максимальные сечения ионизации для соответствующих частиц; $\Delta E(C_3)/\Delta E(C_i)$ — относительные коэффициенты ионизации; $\gamma(C_3)$, $\gamma(C_i)$ — соответствующие коэффициенты вторичной эмиссии для детектора частиц; $\beta(C_3)$, $\beta(C_i)$ — "коэффициенты прохождения" через масс-спектрометр. Для расчета соотношения максимальных сечений ионизации использовалась эмпирическая формула из [12]:

$$\frac{\sigma_{max}(C_3)}{\sigma_{max}(C_i)} = 1.5^{(3-i)/2}, i \neq 3 \quad (3)$$

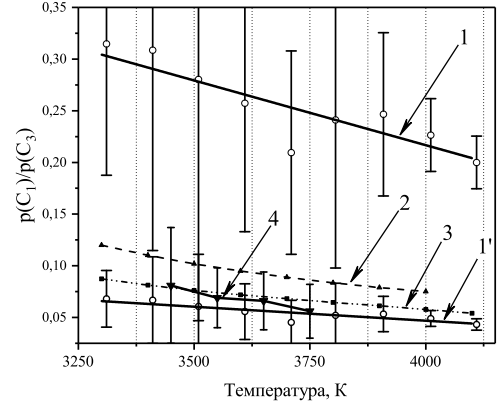
Относительные коэффициенты для корректировки максимальных сечений ионизации находились согласно формуле:

$$\frac{\Delta E(C_3)}{\Delta E(C_i)} = \frac{E - AP(C_3)}{E - AP(C_i)} \quad (4)$$

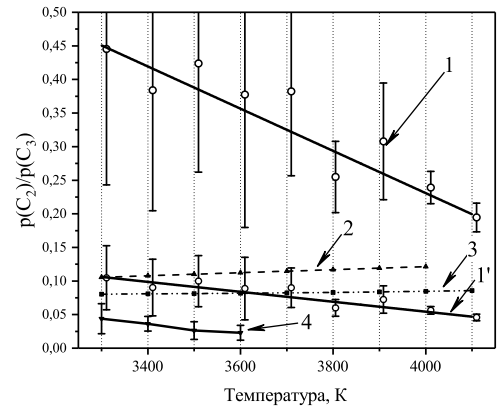
где E — энергия ионизирующих электронов, AP — потенциалы ионизации для C_i , значения которых приводятся в [11].

На рисунке 5 представлены полученные экспериментально относительные давления молекулярных компонент, усредненные по результатам нескольких экспериментов. Значения, представленные на рисунке 5, лежат значительно выше, чем данные по равновесному испарению, полученные из термодинамических расчетов в [13] и [14], что неудивительно, так как речь идет об испарении со свободной поверхности, а коэффициенты испарения для различных молекул углерода существенно отличаются. Значения относительных давлений были скорректированы согласно формуле:

$$\frac{p_{eq}(C_i)}{p_{eq}(C_3)} = \frac{p(C_i)}{p(C_3)} \cdot \frac{\alpha(C_i)}{\alpha(C_3)} \quad (5)$$



(a)



(b)

Рисунок 5. Температурная зависимость относительного давления (a) — $p(C_1)/p(C_3)$, (b) — $p(C_2)/p(C_3)$: 1 — данные, полученные в эксперименте при испарении графита МПГ-7, 1' — измеренные давления с учетом поправки на коэффициенты испарения из [3], 2 — данные из базы данных ИВ-ТАНТЕРМО [13], 3 — данные термодинамических расчетов для равновесного испарения из [14], 4 — данные из работы [8], полученные при сублимации базисной плоскости пирографита.

где $p_{eq}(C_i)/p_{eq}(C_3)$ — равновесные значения относительного давления, $\alpha(C_i)$, $\alpha(C_3)$ — коэффициенты испарения для C_i и C_3 , соответственно. В качестве коэффициентов испарения были взяты единственно доступные данные для поликристаллического графита [3], который, как мы полагаем, близок по характеристикам к графиту МПГ-7. Представленные на рисунке 5 (a,b) скорректированные относительные значения давлений в пределах погрешности хорошо совпадают как с термодинамическими расчетами [13, 14], так и с результатами экспериментального исследования [8], выполненного также с использованием лазерного нагрева длительностью около 10 мс.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе впервые проведен анализ сублимации изотропного мелкокристаллического графита марки МПГ-7 в диапазоне температур до 4200 К. Полученные дан-

ные по энтальпиям сублимации различных компонентов хорошо согласуются с литературными. Важно, что экспериментальные результаты по относительному составу пара, полученные в данной работе для мелкокристаллического изотропного графита, с учетом соответствующих коэффициентов испарения, находятся в хорошем согласии с результатами [8], полученными для базовой плоскости анизотропного высокоупорядоченного графита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Chupka W A and Inghram M G 1954 *J. Chem. Phys.* **22** 1472–1472
2. Honig R E 1954 *J. Chem. Phys.* **22** 126–131
3. Thorn R J and Winslow G H 1957 *J. Chem. Phys.* **26** 186–196
4. Drowart J, Burns R P, DeMaria G and Inghram M G 1959 *J. Chem. Phys.* **31** 1131–1132
5. Zavitsanos P D and Carlson G A 1973 *J. of Chem. Phys.* **59** 2966–2973
6. Berkowitz J and Chupka W A 1964 *J. Chem. Phys.* **40** 2735–2736
7. Joseph M, Sivakumar N and Manoravi P 2002 *Carbon* **40** 2031–2034
8. Pflieger R, Sheindlin M and Colle J Y 2005 *Int. J. of Thermophys.* **26** 1075–1093
9. Латыев Л Н, Петров В А, Чеховской В Я и Шестаков Е Н 1974 *Излучательные свойства твердых материалов* (Москва: Энергия)
10. Башарин А Ю, Кириллин А В и Шейндлин М А 1984 *TBT* **22** 131–137
11. Drowart J, Chatillon C, Hastie J and Bonnell D 2005 *Pure Appl. Chem.* **77** 683–737
12. Palmer H B and Shelef M 1968 *Chemistry and Physics of Carbon* vol 4 (Marcel Dekker) pp 95–135
13. Gurvich L V, Iorish V S, Chekhovskoi D V and Yungman V S 1993 *NIST Special Database* **5**
14. Leider H, Krikorian O and Young D 1973 *Carbon* **11** 555–563