

Math-Net.Ru

Общероссийский математический портал

Д. Т. Алимов, А. И. Омельченко, П. К. Хабибуллаев, Теплофизические процессы диффузионного электромассопереноса при термоокислении металлов, нагреваемых лазерным излучением, *ТВТ*, 1989, том 27, выпуск 2, 282–286

Использование Общероссийского математического портала Math-Net.Ru подразумевает, что вы прочитали и согласны с пользовательским соглашением

<http://www.mathnet.ru/rus/agreement>

Параметры загрузки:

IP: 18.97.14.81

10 февраля 2025 г., 06:12:17



УДК 536.20

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ДИФФУЗИОННОГО ЭЛЕКТРОМАССОПЕРЕНОСА ПРИ ТЕРМООКИСЛЕНИИ МЕТАЛЛОВ, НАГРЕВАЕМЫХ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

Алимов Д. Т., Омельченко А. И., Хабибуллаев Ш. К.

Рассматриваются теплофизические процессы диффузионного электропереноса при обработке поверхности металлов интенсивным лазерным излучением. Исследуется кинетика окисления металлов при наличии градиента температуры. Показано, что при заданной тепловой динамике процесса необходимо учитывать влияние электрического поля термоЭДС в оксиде на кинетику термохимической реакции.

Вследствие одностороннего концентрированного подвода тепла лазерная термообработка поверхностей твердых тел протекает в неоднородных по температуре условиях. Наличие температурного градиента изменяет макрокинетику гетерогенных термохимических процессов, тем самым оказывая воздействие и на структурные особенности продукта химической реакции [1–4].

Известно, что образование оксидной пленки на поверхности металла происходит в условиях развития термохимической неустойчивости реакции, которая проявляется в лавинообразном росте температуры за счет формирования глубокой положительной обратной связи между тепловой и химической степенями свободы системы [5]. Однако в зависимости от свойств продукта химической реакции характер обратной связи может измениться на противоположный, если кинетика процесса контролируется термоЭДС-механизмом окисления [1]. Отрицательная обратная связь в ряде случаев может оказаться полезной для поддержания заданной тепловой динамики процесса. С этой целью в данной работе показано, что учет кинетических особенностей протекания термохимических реакций, обусловленных термоЭДС-механизмом электродиффузии в оксиде, позволяет регулировать темп окислительных процессов при фиксированном тепловом режиме термообработки материалов в химически активной среде [6].

Кинетика реакции окисления при лазерном нагреве может быть рассмотрена на основе анализа проведения неравновесных систем в квазистационарном приближении. Процесс теплопереноса описывается системой уравнений

$$\begin{aligned} j_i^d &= D_i N_i \nabla (\bar{\mu}_i/T) + D_{Ti} N_i T \nabla (1/T), \\ J_i^e &= Q_i D_i N_i \nabla (\mu_i/T) + \kappa_i T^2 \nabla (1/T), \end{aligned} \quad (1)$$

где j_i^d , J_i^e — соответственно диффузионный и тепловой потоки частиц i -го сорта; N_i — их концентрация; D_i , D_{Ti} — коэффициенты диффузии и термо-диффузии i -х частиц; Q_i — конвективная часть переноса тепла i -й частицей; κ_i — коэффициент теплопроводности; T — температура; $\nabla \bar{\mu}_i$ — градиент электрохимического потенциала i -х частиц в стационарном неравновесном состоянии ($\nabla \bar{\mu}_i = \nabla \mu_i + (Z_i e/k) \nabla \varphi$); μ — химический потенциал; φ — потенциал электрического поля термоЭДС, $Z_i e$ — заряд частиц, k — постоянная Больцмана.

Допустим, что в переносе участвуют ионы и электроны, при движении которых действует механизм замещения соответствующих дефектов. В силу сохранения заряда и теплового потока в диффузионной среде система уравнений (1) может быть приведена к одному уравнению для концен-

трации одного диффундирующего компонента

$$\left(\frac{\nabla C}{C} - \frac{Ze}{kT} \nabla \varphi \right)^2 = \frac{(J - \chi \nabla T) \nabla T}{(D_1 N_1 + D_2 N_2) k T^2}. \quad (2)$$

Поскольку для большинства случаев величина температурного градиента в пленке окисла не превышает $\nabla T \approx 10^3$ K/см, а $N_1 D_1 \ll N_2 D_2$ при $N_2 = 10^{19}$ см⁻³, $D_2 = 10^2$ см²/с, $\chi = 10^{-2}$ Вт/(см·К), то величиной, стоящей в правой части уравнения (2), можно пренебречь.

Решение (2) в предположении линейного распределения температуры и постоянства концентраций на границах металл — окисел и окисел — окислитель можно представить в виде конкретного кинетического закона роста окисной пленки

$$\frac{dx}{dt} = \frac{MDN}{\rho N_A s} \left[\frac{\Delta \mu_0}{k T_0} \frac{1}{x} + (\gamma + k_\tau) \frac{(dT/dx)/T_0}{1 + ((dT/dx)/T_0)x} \right], \quad (3)$$

где T_0 — температура металла; $\Delta \mu_0$ — разность химических потенциалов; M — молекулярная масса окисла; ρ — плотность окисла; D — коэффициент диффузии, N — граничное значение концентрации диффундирующего компонента; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹ — число Авогадро; s — число молей реагента, участвующего в переносе на 1 моль продукта; γ, k_τ — безразмерные константы, учитывающие влияние на массоперенос поля термоЭДС и термодиффузии ($\gamma = e\alpha/k$, α — коэффициент термоЭДС, $k_\tau = Q/(kT)$). Первое слагаемое, стоящее в правой части (3), соответствует параболическому закону окисления и не зависит от параметров излучения, в то время как второе зависит от градиента температуры, связанного с интенсивностью излучения соотношением $\nabla T = J/\chi$. Знак перед вторым слагаемым зависит от соотношения γ и k_τ . Так как величина $k_\tau = Q/(kT) \approx 1$ при $T = 1000^\circ$ С, а $\gamma = e\alpha/k \approx -5$ при $\alpha = 500$ мкВ/К, то второе слагаемое будет отрицательно. Это обеспечит уменьшение скорости окисления по сравнению с равновесной. Такой вывод, как следует из дальнейшего, хорошо согласуется с экспериментальными результатами.

В процессе эксперимента осуществлялся односторонний нагрев плоских круглых металлических мишеней излучением непрерывного СО₂-лазера мощностью ≈ 100 Вт и сечением пучка ≈ 2 см². Окисление проводилось на воздухе атмосферного давления. В качестве мишеней изготавливались образцы из меди диаметром 16 и толщиной 0,5–2 мм и из кобальта диаметром 10 и толщиной 2 мм. В каждую мишень зачеканивалось по две термомпары для измерения температуры на фронтальной поверхности (на которую падало нагревающее излучение) и на тыльной. При высоких температурах использовался оптический пирометр ОППИР-017. Мишени тщательно полировались с обеих сторон и закреплялись в держателе особой конструкции, обеспечивающем минимальную деформацию мишени в процессе нагрева.

Процесс термоокисления контролировался по измерению толщины оксидного покрытия, образующегося в результате реакции гетерогенного окисления металлических мишеней. Для измерения толщин оксида использовался оптический метод, при котором определялся коэффициент отражения монохроматического света от слоистой структуры оксида. В опытах синхронно измерялись толщины на фронтальной и тыльной сторонах мишени. В качестве зондирующего использовалось излучение импульсно-периодического лазера малой средней мощности для исключения влияния зондирующего излучения на тепловую динамику процесса. При измерениях толщины оксида выбирались такие условия, чтобы на длине волны зондирующего лазера сохранялась оптическая прозрачность оксида ($\alpha x < 1$). Толщины оксидных слоев на поверхности кобальта измерялись на длине волны $\lambda = 0,337$ мкм (N₂ — лазер, $P_{ср} \approx 10^{-3}$ Вт), а на поверхности меди — на длине волны $\lambda = 10,6$ мкм (СО₂ — лазер, $P_{ср} \approx 0,1$ Вт). Диаметр зоны засветки зондирующим излучением не превышал 2–3 мм и был значительно меньше диаметра самих мишеней. Это

обеспечивало возможность локальных измерений толщины оксида в любой точке на поверхности мишени.

С помощью специальных опытов определялось влияние механической обработки поверхности на воспроизводимость результатов. Установлено, что после непродолжительной (10–15 мин) электрополировки в глянщем разряде в аргоне достигается хорошая воспроизводимость результатов. С учетом этого все эксперименты проводились на мишенях с одинаковой степенью чистоты поверхности.

На рис. 1 приведена характерная зависимость коэффициента отражения света $R(t)$ зондирующего излучения от времени окисления медной мишени. Так как положение интерференционных максимумов поглоще-

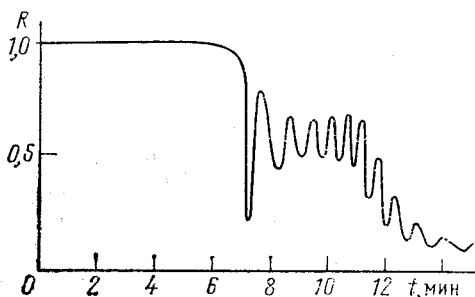


Рис. 1. Монохроматический коэффициент отражения слоистой структуры оксида на поверхности медной мишени диаметром 16 мм и массой $m=3,3$ г при нагреве непрерывным излучением CO_2 -лазера ($\lambda=10,6$ мкм, $P_{\text{ср}}=100$ Вт). Зондирование осуществлялось импульсно-периодическим CO_2 -лазером при $P_{\text{ср}}=0,1$ Вт

ния связано с оптической толщиной l соотношением $l=(\lambda/4n)(2k_i+1)$, где λ — длина волны зондирующего излучения, n — показатель преломления, k_i — порядок интерференции, то представляется возможным однозначное определение толщины оксида. В данной работе использовались относительные изменения толщины, поэтому в расчетах зависимость $n(T)$ не учитывалась. По результатам измерений коэффициента отражения получены кинетические зависимости роста толщины оксида на поверхностях медных и кобальтовых мишеней.

На тыльной поверхности мишени обеспечивались изотермические условия протекания реакции, так как использовались массивные мишени. В опытах для каждого металла использовались мишени разной массы — тяжелые и легкие. Это позволило, не изменяя параметров нагревающего излучения, наблюдать за процессом окисления в двух различных динамических режимах нагрева. В первом случае реакция протекала медленно и при относительно невысоких температурах во втором случае осуществлялся быстрый нагрев и окисление происходило при более высокой температуре. Это непосредственно следует из измерений тепловой динамики на фронтальной и тыльной поверхностях мишени. Калибровка хромель-алюмелевых термопар осуществлялась по температуре плавления меди непосредственно во время эксперимента. Погрешность измерения температуры составляла не более 10%. Результаты пирометрических измерений температуры (при $T>800^\circ\text{C}$) удовлетворительно согласовались с абсолютным значением температуры на передней поверхности, измеренной контактными способом. Один из результатов серии контрольных опытов по измерению тепловой динамики нагрева показан на рис. 2. Видно, что абсолютная разница температур на фронтальной и тыльной сторонах мишени значительна и в некоторых опытах достигала $\sim 200^\circ\text{C}$.

Конечным результатом в проведенных экспериментах служила серия оптических измерений по определению кинетических зависимостей роста толщины оксида на мишенях из меди и кобальта в неоднородных по температуре условиях. Результаты эксперимента показаны на рис. 3, на котором относительное изменение толщины оксида дано в единицах $\pm \Delta x/x$, где $\Delta x = x_{\text{фр}} - x_{\text{т}}$ ($x_{\text{фр}}$ — толщина оксида на фронтальной поверхности; $x_{\text{т}}$ — толщина оксида на тыльной стороне мишени). Видно, что имеет место непривычная, на первый взгляд, картина — скорость роста пленки оксида на «горячей» (обращенной к лазерному лучу) стороне мишени меньше, чем на «холодной» — тыльной стороне. Такая кинетика

реакции характерна для окисления меди при $T=300-400^{\circ}\text{C}$ и кобальта при $T=400-600^{\circ}\text{C}$, когда в фазовом составе образующегося оксида преобладают оксиды CuO и Co_2O_3 , имеющие отрицательный знак коэффициента термоЭДС. По величине измеренного абсолютного перегрева можно оценить значение градиента температуры в оксиде: $\nabla_{\text{окс}}T = (\kappa_{\text{мет}}/\kappa_{\text{окс}}) \nabla_{\text{мет}}T \approx 10^5 \text{ K/см}$, где градиент температуры в металле $\nabla_{\text{мет}}T = 10^3 \text{ K/см}$, $\kappa_{\text{мет}}$ — коэффициент теплопроводности металла, $\kappa_{\text{окс}}$ — коэффициент теплопроводности оксида. Такая оценка $\nabla_{\text{окс}}T$ не учитывает эффекты неравновесности и обострения теплового поля при лазерном нагреве. Учет этих эффектов [7, 8] приводит к уменьшению истинного градиента температуры до

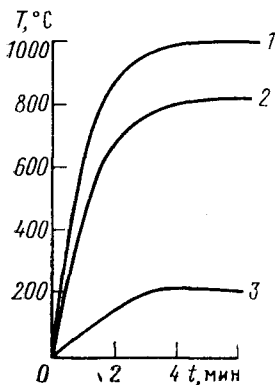


Рис. 2

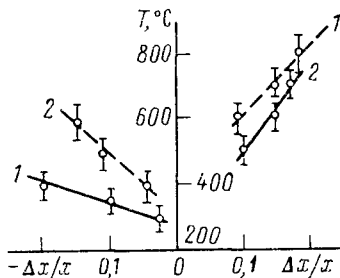


Рис. 3

Рис. 2. Динамика нагрева медной мишени излучением CO_2 -лазера: 1 — температура на фронтальной поверхности мишени, 2 — на тыльной поверхности, 3 — разность температур

Рис. 3. Относительные изменения толщины оксида на «горячей» и «холодной» поверхностях медных (сплошные линии) и кобальтовых (штриховые) мишеней, нагреваемых излучением CO_2 -лазера: 1 — мишени массой 3,3 г; 2 — 2,5

значения $\nabla_{\text{окс}}T \approx 10^3 \text{ K/см}$. Такая же величина градиента следует и из непосредственных пирометрических измерений. Относительный вклад неизоэнтальпического члена в (3)

$$\left(\gamma \frac{\nabla T}{T} \right) / \left(\frac{\Delta \mu_0}{kT_0} \right) \approx 0,5$$

при $\gamma = -5$, $\Delta \mu_0 = 0,3 \text{ эВ}$, $kT_0 \approx 0,03 \text{ эВ}$, $x = 10^{-4} \text{ см}$. Это означает, что скорость окисления может подавляться на $\approx 50\%$ по сравнению с изотермической.

При $T > 400^{\circ}\text{C}$ для меди и $T > 600^{\circ}\text{C}$ для кобальта фазовый состав смещается в сторону преобладания оксидов другого стехиометрического соотношения соответственно Cu_2O и CoO , для которых $\alpha > 0$. В этом случае процесс термоокисления протекает обычным образом — увеличение температуры вызывает ускорение реакции. Хотя и в этом случае более детальное рассмотрение позволяет определить вклад термоЭДС-механизма, вызывающий ускорение термодимической реакции окисления.

Таким образом, показано, что кинетика термоокисления при лазерном нагреве существенно зависит от градиента температуры в оксиде, а также величины и знака коэффициента термоЭДС. В рамках высказанных предположений уменьшение скорости окисления связано с ограничением доступа ионов кислорода в зоне химической реакции за счет их торможения в электрическом поле термоЭДС.

Авторы выражают благодарность Ф. В. Бункину и Б. С. Лукьянчуку за полезные обсуждения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алимов Д. Т., Бункин Ф. В., Бобырев В. А. и др. // ДАН СССР. 1983. Т. 268. № 4. С. 850.
2. Алимов Д. Т., Бункин Ф. В., Журавский В. Л. и др. // ДАН СССР. 1985. Т. 284. № 4. С. 838.
3. Алимов Д. Т., Атабаев Ш. А., Бункин Ф. В. и др. // Письма в ЖТФ. 1982. Т. 8. № 1. С. 10.
4. Бузыкин О. Г., Бурмистров А. В., Козан М. Н. // Поверхность. 1982. № 9. С. 91.
5. Бункин Ф. В., Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1981. Т. 45. № 6. С. 1018.
6. Башарин А. Ю., Осипов О. И. // ТВТ. 1986. Т. 24. № 3. С. 612.
7. Кириченко Н. А., Лукьянчук Б. С. // Квантовая электроника. 1983. Т. 10. № 4. С. 819.
8. Алимов Д. Т., Мигин Ю. Н., Омельченко А. И. // Тез. докл. XI Всес. конф. по когерентной и нелинейной оптике. Ереван: Изд-во ЕрГУ, 1982. С. 653.