

# Масс-спектрометрический анализ лазерно-индуцированного испарения карбида тантала до 4900 К

А. М. Фролов, С. В. Петухов, Т. М. Фаляхов и М. А. Шейндлин  
Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва  
125412, Россия

E-mail: matotz@gmail.com

Статья поступила в редакцию 22 ноября 2018 г.

**Аннотация.** Процесс испарения карбида тантала — сверхтугоплавкого вещества с температурой плавления 4277 К — недостаточно изучен. Существующие данные получены стационарными методами для температуры порядка 3000 К, а данные об испарении жидкой фазы отсутствуют. В работе представлены результаты исследования испарения карбида тантала с помощью времяпролетной масс-спектрометрии при нагреве вещества лазерными импульсами миллисекундной длительности. Впервые были измерены температурные зависимости относительных парциальных давлений различных молекулярных компонентов в паре и соотношение атомов углерода и тантала над поверхностью жидкого карбида тантала. <https://doi.org/10.33849/2018110>

Карбид тантала является сверхтугоплавкой керамикой с наивысшей температурой плавления. Последнее, а также ряд других его свойств, определило возрастающий интерес к этому веществу для ряда применений при экстремально высоких температурах. Из-за весьма высокой температуры его плавления — свыше 4000 К [1] — удалось получить только отрывочные данные по теплофизическим свойствам карбида тантала в окрестности точки плавления [2]. В частности, отсутствуют данные по сублимации и испарению, которые позволяют судить о скорости и характере уноса вещества с поверхности при эксплуатации в экстремальных условиях. Даже при температурах значительно ниже точки плавления представлено мало результатов по испарению карбида тантала из-за очень низкого давления его паров. Карбид тантала с составом, близким к стехиометрическому, исследовался только в экспериментах с Ленгмюровским испарением [3, 4].

Стормс [5], анализируя данные о скорости испарения из работ [3, 4], пришел к выводу, что приведенное значение энтальпии сублимации углерода для карбида тантала — 622 кДж/моль — сильно занижено и на самом деле должно быть выше, чем значение энтальпии сублимации для графита (718 кДж/моль по данным из [3]). Стоит также отметить, что в работе [3] использовались образцы  $TaC_{1+x}$ , то есть, по сути, исследовалось испарение механической смеси углерода и карбида. В работе [6] проведен качественный анализ испарения ряда карбидов, в том числе карбида тантала с помощью нагрева короткими (25 нс) и длинными (800 мкс) лазерными импульсами. Авторы сообщают о наличии молекул  $C_1$ - $C_3$  в парах карбида тантала, причем доля атомарного углерода в парах наибольшая. Однако, эти данные сложно интерпретировать, так как в работе не проводилось измерение температуры, к которой можно было бы отнести полученные результаты.

В настоящей работе с помощью времяпролетной масс-спектрометрии проводился анализ состава паров карбида тантала, нагреваемого лазерными импульсами миллисекундной длительности. Постановка эксперимента, в целом, близка к представленной в работе [7]. Особенностью данного метода является то, что удастся реализовать режим испарения, близкий к свободномолекулярному, и получить в каждом отдельном эксперименте

температурные зависимости парциальных давлений для отдельных компонентов паров. Следует отметить, что относительные давления компонентов паров углерода, полученные этим методом, показали хорошее соответствие с результатами термодинамических расчетов из [8]. С другой стороны, такой метод позволяет успешно анализировать системы с быстро меняющимся составом, такие как диоксид урана с гиперстехиометрическим составом [9].

## 1. ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы карбида тантала приготавливались методом прямого синтеза из порошков углерода и тантала с последующим спеканием при температуре около 2500 К в среде аргона. Часть поверхности образцов была дополнительно переплавлена лазерным импульсом, длительностью около 1 с. В ходе такого лазерного переплава были измерены как температуры плавления, так и излучательная способность карбида тантала в твердом и жидком состояниях [1]. Температура плавления, измеренная в работе [1], составила  $4277 \pm 30$  К, значения излучательной способности поверхности после предварительного переплава как в твердом, так и жидком состояниях совпали в пределах погрешности и составили  $\epsilon = 0.4 \pm 0.02$ . В экспериментах по исследованию испарения использовался переплавленный карбид тантала, так как это обеспечивало лучшую воспроизводимость результатов.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Схема экспериментальной установки, разработанной для проведения экспериментов по лазерно-индуцированному испарению тугоплавких веществ, представлена на рисунке 1. Образец, расположенный в аналитической камере масс-спектрометра, нагревается в нижней камере лазерным импульсом с плотностью мощности до  $2 \times 10^5$  Вт/см<sup>2</sup>. Для нагрева применяется дисковый лазер непрерывного действия мощностью до 5 кВт (длина волны 1030 нм), позволяющий получать импульс произвольно заданной формы с минимальным временем нарастания импульса около 100 мкс. Фокусирующая система обеспечивала пятно нагрева 400 мкм в диаметре, при этом достигалась высокая однородность

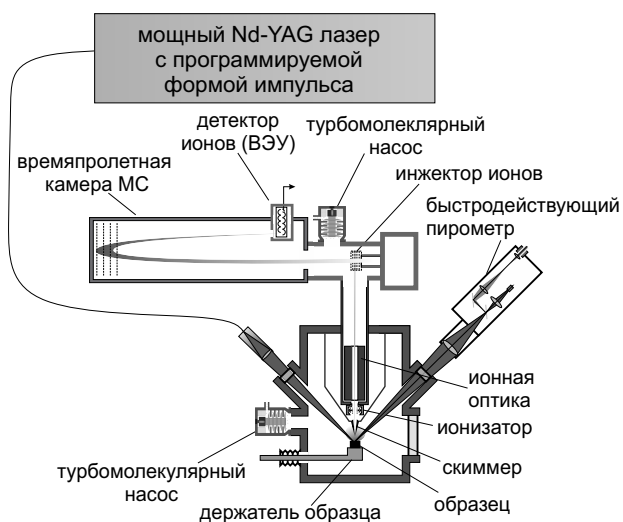


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки.

плотности мощности в пятне нагрева. Часть испаренного с поверхности вещества, прошедшего через скиммер, попадает в камеру времяпролетного масс-анализатора. После прохождения скиммера нейтральные молекулы пара попадают в ионизатор, где ионизируются под воздействием электронов с энергией около 15 эВ. Эта энергия выбрана так, чтобы получить достаточное количество ионов всех молекулярных компонентов в паре, но, в то же время, чтобы избежать фрагментации молекул или появления двукратно ионизованных частиц. Образованные ионы, под действием короткого импульса высокого напряжения, инжектируются во времяпролетную зону масс-спектрометра, где происходит их разделение в соответствии с соотношением масса/заряд и последующее детектирование с помощью вторичного электронного умножителя (ВЭУ). Частота повторения такого импульса составляет 50 кГц, таким образом, время регистрации одного спектра составляет 20 мкс. Сигнал с детектора, после усиления, оцифровывается 12-битным АЦП с частотой 3 ГГц и записывается в память компьютера, где происходит дальнейшая обработка.

Температура измерялась яркостным пирометром с рабочей длиной волны 905 нм и пятном визирования диаметром около 150 мкм. Калибровка пирометра осуществлялась с помощью модели черного тела в температурном диапазоне 2300–3300 К, затем полученная калибровка экстраполировалась до 5000 К. Относительная ошибка измерения температуры составляла 1.2 %. Запись термограмм и масс-спектров происходила одновременно, что позволяло получить температурные зависимости измеряемых величин. На рисунке 2 приведены характерная форма лазерного импульса и соответствующая ему термограмма. В работе использовался импульс с почти экспоненциальным нарастанием мощности, что обеспечивало зависимость температуры от времени близкую к линейной. В нескольких точках переплавленных поверхностей двух образцов производилось до четырех таких лазерных “выстрелов” в процессе которых анализировалась эволюция масс-спектров.

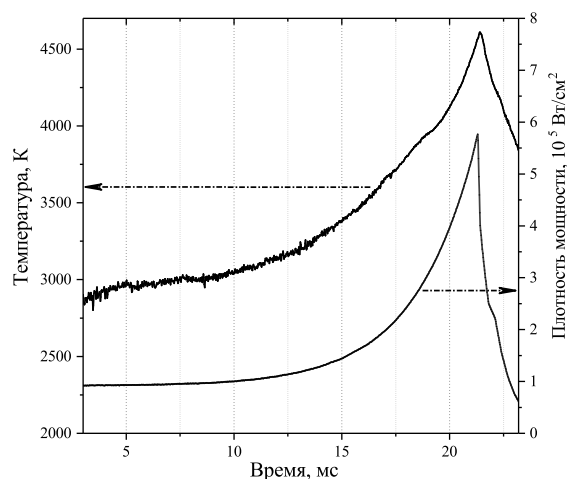


Рисунок 2. Форма лазерного импульса и термограмма.

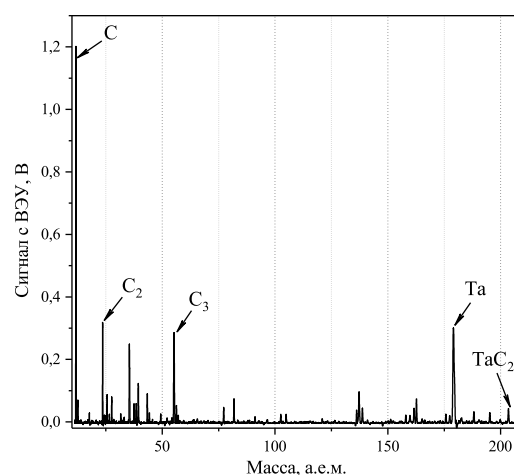


Рисунок 3. Характерный масс-спектр паров карбида тантала при  $T > 4300$  К.

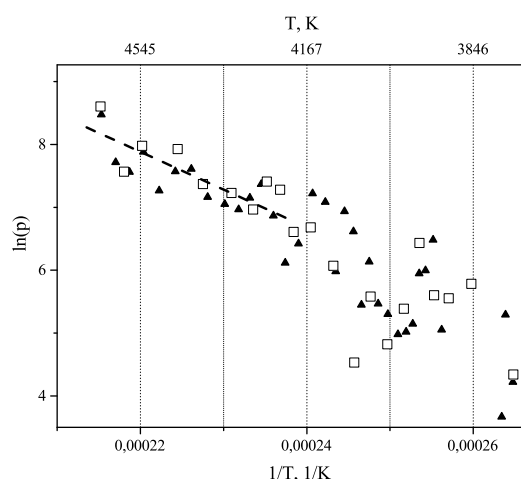
### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

На рисунке 3 представлен характерный масс-спектр паров карбида тантала при температурах свыше 4300 К. В спектре видны линии атомарного углерода и тантала,  $TaC_2$ , а также линии молекул  $C_2$  и  $C_3$ . При максимально достигаемых температурах, возможно, в принципе, и появление ионов, образованных в результате термической ионизации, однако специально проведенные эксперименты с отключенным ионизатором не подтвердили их наличие.

По интенсивностям отдельных линий были рассчитаны относительные парциальные давления  $p$  атомарного углерода и тантала, согласно формуле, рекомендованной ИЮПАК (IUPAC) [10]:

$$p \sim I \times T \quad (1)$$

где  $I$  — интенсивность соответствующей линии в масс-спектре,  $T$  — температура. На рисунке 4 представлена температурная зависимость относительного парциального давления углерода, полученная в одном эксперименте. Из графика видно, что парциальное давление зависит только от температуры, а не от того, происходит ли нагрев или охлаждение образца. Из углов накло-



**Рисунок 4.** Относительное парциальное давление  $C_1$  в парах над  $TaC_{1\pm 0.05}$ :  $\blacktriangle$  — нагрев,  $\square$  — охлаждение.

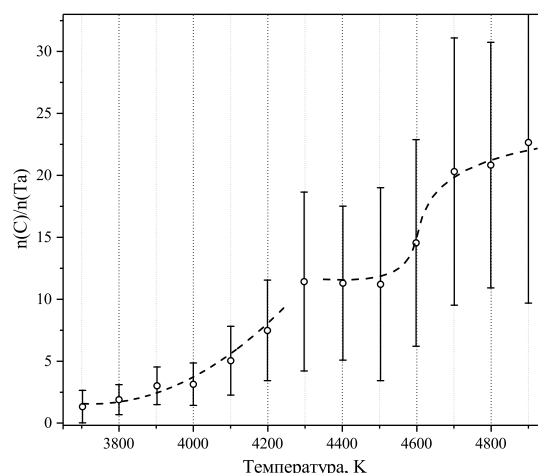
на температурных зависимостей парциальных давлений выше точки плавления были рассчитаны значения энтальпий испарения  $C_1$  и Ta для жидкого карбида тантала:  $\Delta H(C_1) = 632 \pm 43$  кДж/моль,  $\Delta H(Ta) = 210 \pm 46$  кДж/моль. При выбранных для измерений настройках масс-спектрометра не удалось получить достаточно данных ниже точки плавления для расчета значения энтальпий сублимации компонентов для твердой фазы.

Из парциальных давлений отдельных компонентов были рассчитаны соотношения атомов углерода и тантала —  $n(C)/n(Ta)$ , согласно формуле для расчета относительных давлений в высокотемпературной масс-спектрометрии, представленной ИЮПАК (IUPAC) [10]:

$$\frac{n(C)}{n(Ta)} = \frac{p(C)}{p(Ta)} = \frac{I(C)}{I(Ta)} \cdot \frac{\sigma(Ta)}{\sigma(C)} \cdot \frac{\gamma(Ta)}{\gamma(C)} \cdot \frac{\beta(Ta)}{\beta(C)} \quad (2)$$

где  $p(C)$ ,  $p(Ta)$  — парциальные давления паров атомов углерода и тантала соответственно;  $I(Ta)$ ,  $I(C)$  — интенсивности линий в масс-спектре;  $\sigma(Ta)$ ,  $\sigma(C)$  — сечения ионизации для соответствующих частиц;  $\gamma(Ta)$ ,  $\gamma(C)$  — соответствующие коэффициенты вторичной эмиссии для детектора частиц;  $\beta(Ta)$ ,  $\beta(C)$  — “коэффициенты прохождения” через масс-спектрометр. Сечения ионизации были рассчитаны согласно модели, предложенной в [10], рассчитанное для 15 эВ соотношение  $\sigma(Ta)/\sigma(C) = 12.98$ . Коэффициенты вторичной эмиссии для ВЭУ были приняты пропорциональными  $M^{-0.4}$ , где  $M$  — масса детектируемой частицы [10]. “Коэффициенты прохождения” полагаются равными для разных ионов в случае времяпролетного масс-спектрометра.

Рассчитанные значения относительных давлений  $C_2$  и  $C_3$  в паре пренебрежительно малы по сравнению с давлением  $C_1$ , поэтому в расчетах количества частиц они не учитывались. На рисунке 5 изображена полученная температурная зависимость соотношения  $n(C)/n(Ta)$ . Приведенные на графике значения — результат усреднения по результатам восьми “выстрелов” по разным точкам поверхностей двух образцов. Так как данные, полученные в первых “выстрелах” по свежей поверхности, плохо воспроизводились, для усреднения брались только результаты вторых и третьих “выстрелов”.



**Рисунок 5.** Соотношение атомов углерода и тантала в парах над  $TaC_{1\pm 0.05}$ .

В диапазоне температур от 3700 К до 4300 К происходит резкое увеличение доли углерода в парах — более чем в 10 раз. В окрестности 4300 К температурной зависимости соотношения  $n(C)/n(Ta)$  присутствует особенность, связанная с плавлением при температуре  $4277 \pm 30$  К [1]. При переходе в жидкое состояние соотношение тантала и углерода почти не меняется, однако, начиная с температуры около 4600 К, в паре наблюдается дальнейший рост доли атомов углерода.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе впервые изучено испарение как твердого, так и жидкого карбида тантала. В связи с тем, что параметры эксперимента подбирались прежде всего для исследования испарения выше точки плавления, анализ состава паров удалось провести только с температуры 3700 К. Как оказалось, при температуре свыше 3700 К основным компонентом в паре являются атомы углерода, доля которых монотонно нарастает вплоть до точки плавления. После плавления изменение соотношения  $n(C)/n(Ta)$  не наблюдается вплоть до температуры 4600 К, выше которой продолжается увеличение процента углерода в парах.

#### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта №18-38-00837.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sheindlin M, Falyakhov T, Petukhov S, Valyano G and Vasin A 2018 *Adv. Appl. Ceram.* **117** s48–s55
2. Онуфриев С В, Саввагимский А И и Янчук В И 2011 *Измерительная техника* 49–52
3. Hoch M, Blackburn P, Dingley D and Johnston L 1955 *J. Phys. Chem.* **59** 97–99
4. Deadmore D L 1964 Vaporization of tantalum carbide-hafnium carbide solid solutions *techreport* TN D-2512 (NASA)
5. Storms E 1967 *Refractory Carbides* (New York: Academic press)
6. Meyer R T 1973 Pulsed laser induced vaporization of graphite and carbides *11th Biennial Conf.* (Gatlinburg, TN)

7. Pflieger R, Sheindlin M and Colle J Y 2005 *Int. J. of Thermophys.* **26** 1075–1093
8. Gurvich L, Iorish V, Chekhovskoi D and Yungman V 1993 *NIST Special Database* **5**
9. Pflieger R, Colle J Y, Iosilevskiy I and Sheindlin M 2011 *J. of App. Phys.* **109** 033501
10. Drowart J, Chatillon C, Hastie J and Bonnell D 2005 *Pure Appl. Chem.* **77** 683–737