

Поведение карбида тантала при его интенсивном лазерном нагреве в воздухе

М. А. Шейндлин, М. В. Брыкин, Т. В. Бгашева, А. А. Васин,
П. С. Вервикишко, С. В. Петухов и А. М. Фролов

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

E-mail: a.m.froloff@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 4 декабря 2022 г.

Аннотация. В работе представлены результаты комплексного исследования поведения карбида тантала при нагреве его лазером в воздухе до температуры 2500 К. Формирование оксидной пленки на поверхности карбида тантала изучалось различными оптическими методами с последующим анализом зоны нагрева с помощью методов РФА, электронной микроскопии и рамановской спектроскопии. Показано, что толщина и структура образовавшегося оксида зависят от стехиометрического состава исходного образца карбида. <https://doi.org/10.33849/2022202>

1. ВВЕДЕНИЕ

Сверхтугоплавкие керамики (более известные, как УНТС — ultra high temperature ceramics) — класс веществ, способных сохранять механическую устойчивость при воздействии экстремальных тепловых нагрузок. Прежде всего, это касается высокотемпературных карбидов, которые сохраняют устойчивость вплоть до температур порядка 3500–4000 К. При этом их стойкость к воздействию кислородосодержащей атмосферы существенно выше, чем у металлов, что делает их привлекательными для использования в наиболее теплонапряженных технических устройствах. Однако, и эти материалы подвержены достаточно интенсивному окислению при высоких температурах, что ограничивает области их возможного применения [1]. Задачей настоящей работы явилось изучение процесса формирования оксидной пленки на поверхности наиболее тугоплавкого карбида — карбида тантала [2]. В отличие от ранее проведенных работ, в которых изучались условия образования оксидной пленки на поверхности карбидов в стационарных условиях, основное внимание было уделено изучению кинетики образования слоя оксида на поверхности карбида тантала, для чего была применена высокоскоростная спектроскопия в видимой и в ближней ИК области спектра в сочетании со скоростной видеорегистрацией в отраженном свете и лазерной рефлектометрии в ходе интенсивного лазерного нагрева.

2. ПРИГОТОВЛЕНИЕ И АНАЛИЗ ОБРАЗЦОВ

Образцы карбида тантала были получены по методу самораспространяющегося высокотемпературного (СВС) синтеза, совмещенного с горячим прессованием, то есть синтез и спекание проходили одновременно в графитовой пресс-форме горячего пресса. Делалось это для уменьшения количества стадий получения образцов, так как на каждой стадии в материал образцов происходил занос примесей, в основном кислорода. Для получения образцов карбида навески порошков тантала и ацетиленовой сажи смешиваются в шаровой мельнице, после чего в смесь вводится временная технологическая связка — цетан. Полученная смесь переносится в пресс-форму горячего пресса, где при давлении 60 МПа и температуре 2123 К под вакуумом происходит синтез и уплотнение образцов. В результате получает-

Таблица 1. Характеристики образцов карбида тантала

	C, масс%	O, масс%	N, масс%	a, Å	Пористость, %
TaC _{0.79}	4.98	0.17	0.33	4.433	3.40
TaC _{0.92}	5.72	0.09	0.10	4.448	4.23

ся цилиндр плотного карбида высотой 4–5 мм и диаметром 12 мм. Затем этот цилиндр разрезается с помощью прецизионного отрезного станка на сегменты толщиной 1.5 мм, после чего они обрабатываются на шлифовальном станке. Из шлифованных сегментов на станке лазерно-эрозионной обработки вырезаются образцы диаметром 5 мм, после чего эти образцы подвергаются повторному шлифованию. В результате получают образцы диаметром 5 мм и толщиной 1.5 мм. Содержание углерода в образцах карбида определялось методом динамической вспышки на элементном анализаторе Combustion Master CS (NCS, Германия). Кислород и азот определялись методом восстановительного плавления на элементном анализаторе Fusion Master ON (NCS, Германия). Значения пористости образцов получены после измерений линейных размеров и массы образцов и пересчета с использованием величины теоретической плотности в зависимости от стехиометрии. Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов карбида тантала проводился на дифрактометре SmartLab SE (Rigaku, Япония) с использованием Cu K α -излучения. РФА анализ образцов TaC_{0.92} и TaC_{0.79} показал, что в них содержится только одна фаза. Результаты анализа образцов приведены в таблице 1.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ МЕТОДИКА

Экспериментальная методика, примененная в данной работе, аналогична использованной в работе [3] для исследования окисления карбида циркония. Схема экспериментальной установки показана на рисунке 1. Образец из карбида диаметром около 5 мм и толщиной 1.5 мм находился в потоке воздуха, направленном перпендикулярно поверхности со скоростью около 1 м/с для исключения влияния свободной конвекции на картину формирования оксида на поверхности образца. Образцы подвергались лазерному воздействию в следующем режиме:

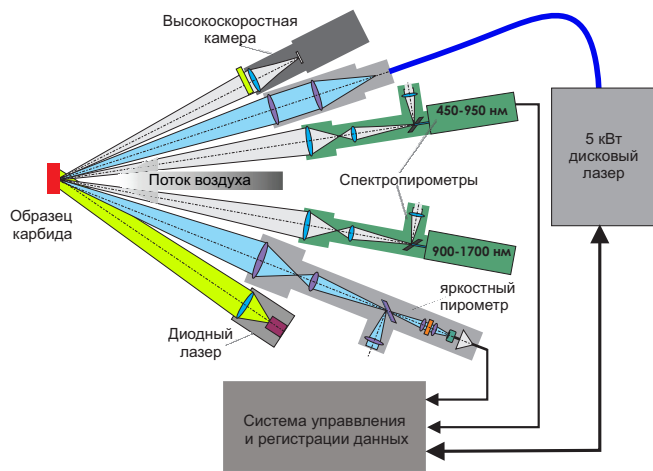


Рисунок 1. Схема эксперимента.

длительность импульса 4 с, линейное нарастание мощности от 20 Вт до 240 Вт. Для определения оптических характеристик поверхности и ее истинной температуры в ходе нагрева применялся метод спектропирометрии. Основные принципы измерения истинной температуры и спектральной излучательной способности с помощью спектропирометра изложены в [3, 4]. При этом использовался специальный спектропирометр, созданный на базе коммерческого ИК-спектрометра с многоканальным InGaAs-детектором с областью чувствительности 900–1700 мкм и быстродействием около 1000 спектров/с. Чувствительность прибора позволяет регистрировать тепловые спектры, начиная с 800 К, что позволяет уверенно проводить измерения в области начала окисления карбида (около 1000 К). Калибровка спектропирометра осуществлялась до температуры 3300 К с использованием высокотемпературной модели черного тела, истинная температура которой измерялась прецизионным пирометром CHINO IR-RST65H. Пятно визирования пирометров составляло около 0.3 мм, таким образом, измерялась температура изотермичной зоны в центре образца. Яркий пирометр позволял измерять яркостную температуру, начиная примерно с 1200 К. Точное время эксперимента в каждом отдельном “выстреле” определялась временем достижения температуры 2500 К, контролируемой яркостным пирометром.

Контроль процессов на поверхности, происходящих в ходе эксперимента, осуществлялся с помощью высокоскоростной видеокамеры с частотой 2000 кадров в секунду при пространственном разрешении около 900×900 пикселей (что соответствует области 6×6 мм). В связи с тем, что интенсивность излучения в процессе нагрева изменялась на несколько порядков, применение видеорегистрации поверхности в собственном излучении было нецелесообразным. Поэтому поверхность образца равномерно освещалась излучением диодного лазера на длине волны 808 нм, а перед камерой был установлен соответствующий фильтр, что позволяло осуществлять видеосъемку в отраженном свете при полном блокировании собственного излучения поверхности вплоть до максимальной температуры. Отраженное излучение лазера на длине волны 808 нм, существенно превышающее фон теплового излучения, уверенно регистрировалось спектропирометром. Регистрируемый

таким образом отраженный сигнал, хотя и не прямо связан с направленно-полусферической отражательной способностью, однако позволяет получить дополнительную качественную информацию о процессах, протекающих на нагреваемой поверхности.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

На рисунке 2 показана характерная термограмма нагрева образца из карбида тантала. Здесь начало окисления (точка 1) соответствует резкому падению отражательной способности (момент 2) и, соответственно, увеличению излучательной способности. Дальнейший рост температуры сопровождается (момент времени 3) характерным пиком сигнала отражения и особенностью на термограмме, которая может соответствовать структурной модификации $\beta \rightarrow \alpha \text{Ta}_2\text{O}_5$. Далее в ходе нагрева достигается температура плавления (точка 4), что также отражается в аномалии сигнала отражения. На рисунке 3(a, b, c) показаны отдельные кадры ско-

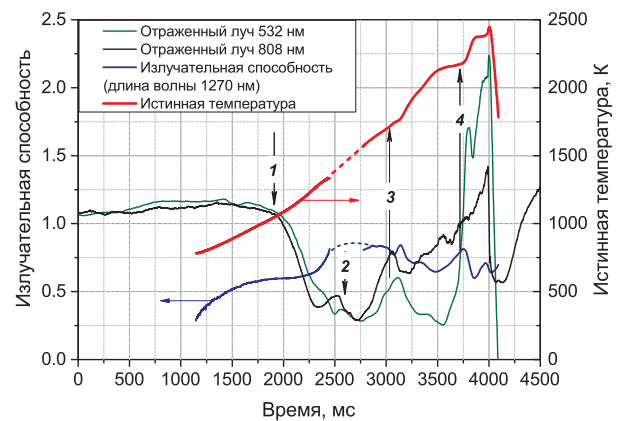
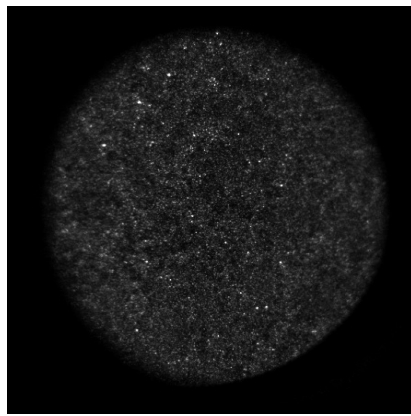


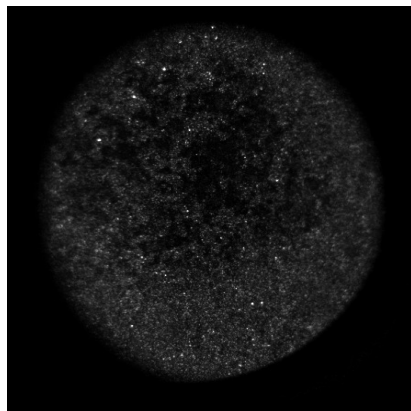
Рисунок 2. Термограмма нагрева образца $\text{TaC}_{0.95}$ в потоке воздуха.

ростной видеосъемки. На первом кадре (рисунок 3(a)) видна чистая поверхность карбида в начале эксперимента, в то время как на втором (рисунок 3(b)) заметно характерное потемнение из-за образования оксидной пленки. Третий кадр (рисунок 3(c)), соответствующий моменту начала плавления, показывает появление на поверхности характерного блеска. Интересно, что на следующем кадре (рисунок 3(d)), соответствующем температуре примерно на 250 К выше, отчетливо наблюдается формирование пузырей в жидкости, что может соответствовать кипению оксида. Здесь следует отметить, что экспериментальные данные о температуре кипения пентоксида тантала в литературе отсутствуют.

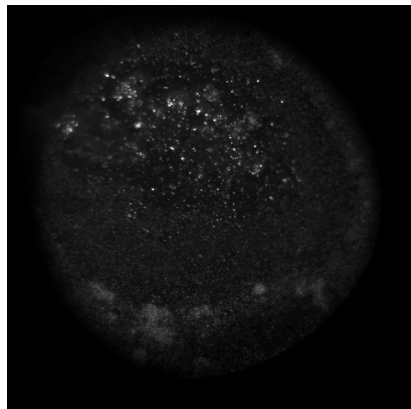
Образцы из карбида тантала после лазерного облучения в окислительной атмосфере изучались с помощью различных аналитических методов. На рисунке 4 приведены данные РФА поверхности со слоем оксида. После высокотемпературного воздействия образец $\text{TaC}_{0.92}$ показал фазы двух разных модификаций оксидов тантала, преимущественно $\beta\text{-Ta}_2\text{O}_5$ с примесью Ta_2O_5 триклинной сингонии (такая фаза метастабильна и появляется, как правило, при закалке), а также карбида тантала TaC . Для изучения образцов после лазерного воздей-



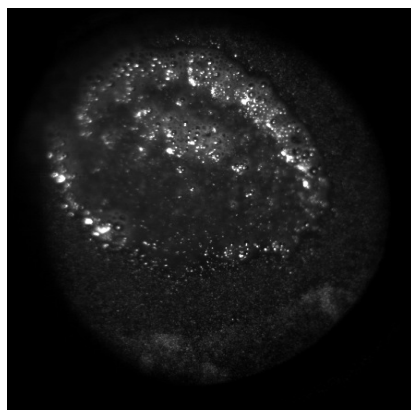
(a)



(b)



(c)



(d)

Рисунок 3. Изображение поверхности в разные моменты времени: (a) — исходная поверхность образца; (b) — начало образования оксидной пленки; (c) — появление на поверхности характерного блеска; (d) — образование пузырей на поверхности.

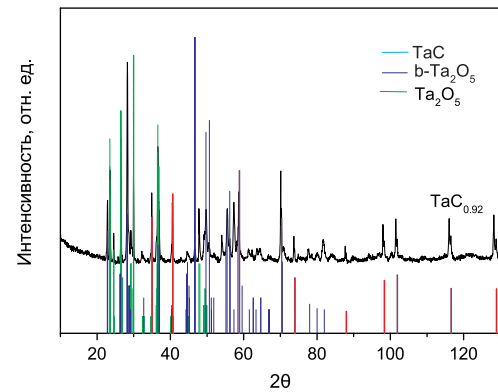


Рисунок 4. РФА образца из карбида тантала после нагрева в воздухе.

ствия были изготовлены шлифы по поперечному сечению образцов карбида тантала $TaC_{0.79}$ и $TaC_{0.92}$. На фотографиях, полученных на сканирующем электронном микроскопе, видно, что в эксперименте на поверхности образцов образовалась оксидная пленка, толщина которой сильно не изменяется при удалении от центрального пятна лазерного воздействия. Толщина образовавшейся оксидной пленки оценивалась по данным ЭДС анализа в режиме “профиль” (рисунок 5) с помощью системы энергодисперсионного анализа. В этом режиме анализируется число импульсов, накопленных в энергетических окнах элементов Ta и O. За точку отсчета 0 принята поверхность образца, за конечную точку профиля — точка около 50 мкм. Глубина профиля выбиралась до достижения стабильного уровня импульсов с тем, чтобы удостовериться, что внутренние области образца однородны по соотношению Ta и O. Оксидной пленке соответствует более низкий уровень Ta и более высокий уровень O по сравнению с внутренними “карбидными” областями образца. Для образца $TaC_{0.79}$ толщина оксидной пленки оценивается как 10–15 мкм, а для $TaC_{0.92}$ толщина оксидной пленки 30 мкм.

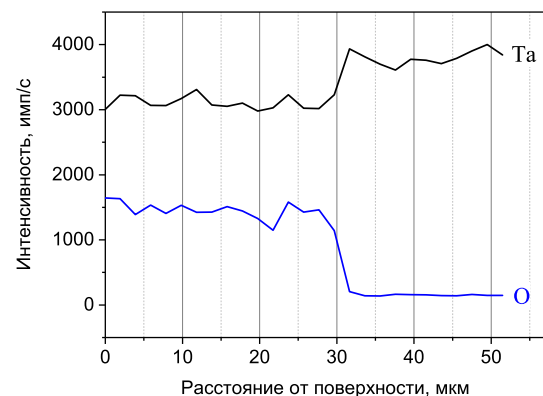
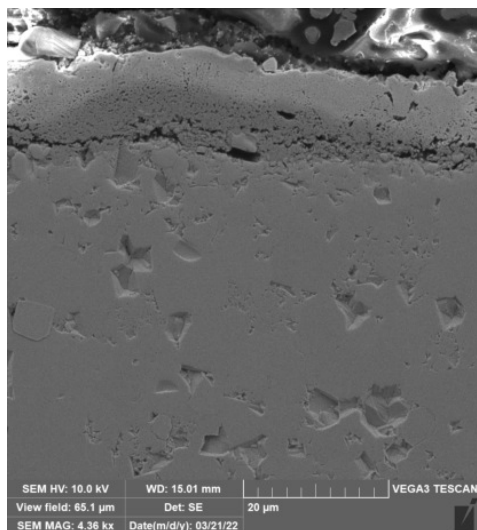
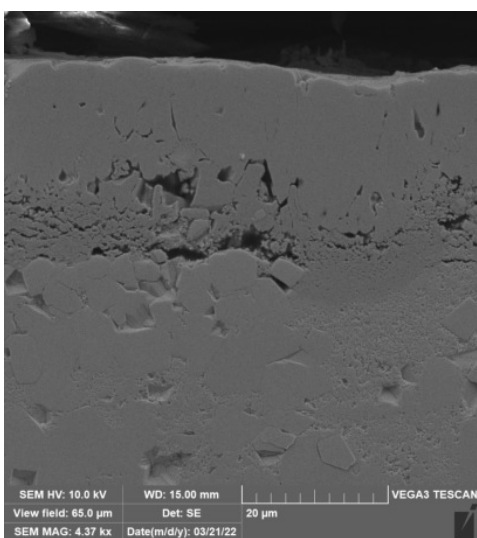


Рисунок 5. Характерные профили распределения Ta и O по глубине образца $TaC_{0.92}$.

Для более детального изучения структуры оксидной пленки шлифы карбида тантала были напыле-



(a)



(b)

Рисунок 6. Структура оксидной пленки: (a) $TaC_{0.79}$ и (b) $TaC_{0.92}$.

ны слоем углерода для уменьшения эффекта зарядки. На фотографиях СЭМ (рисунок 6(a, b)) видно, что у образца $TaC_{0.79}$ пленка более “мелкопористая”, тогда как у $TaC_{0.92}$ характер пленки более плотный с присутствием немногочисленных трещин и пор.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ изменения излучательных характеристик поверхности карбида тантала позволил проанализировать процесс окисления указанной керамики при нагреве в воздушной среде. Показано, что процесс активного формирования оксидной пленки начинается при температуре около 1100 К. При этом в ходе нагрева наблюдается изменение структурной модификации оксида $\beta \rightarrow \alpha Ta_2O_5$, его плавление, а также возможно кипение при температуре около 2380 К. Оксидная пленка, образованная на образце карбида тантала с большим количеством углерода имеет большую толщину и плотность.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации “Росатом” в рамках научного проекта №20-21-00115.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ni D, Cheng Y, Zhang J, Liu J X, Zou J, Chen B, Wu H, Li H, Dong S, Han J, Zhang X, Fu Q and Zhang G J 2022 *Journal of Advanced Ceramics* **11** 1–56
2. Sheindlin M A, Falyakhov T, Petukhov S, Valyano G and Vasin A 2018 *Advances in Applied Ceramics* **117** s48–s55
3. Шейндлин МА, Брыкин МВ, Бгашева ТВ, Васин АА, Вервикишко ПС, Петухов СВ и Фролов АМ 2022 *PHOTONICS Russia* **16** 142–154
4. Sheindlin M, Ronchi C and Heinz W 2004 Recent advances in high speed polychromatic pyrometry ed Zvizdic D, Bermanec L, Stasic T and Veliki T pp 545–550