

Молекулярный состав пара при испарении нестехиометрического карбида гафния при температурах до 4500 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 25 марта 2020 г.

Аннотация. В работе впервые представлены результаты исследования испарения гомогенного нестехиометрического карбида гафния с составом, лежащим в области максимальных температур плавления. Изучен состав пара при испарении $\text{HfC}_{0.86}$ в окрестности точки плавления, в том числе и в жидкой фазе. Нагрев вещества осуществлялось лазерными импульсами миллисекундной длительности. Анализ молекулярных компонентов пара осуществлялся с помощью времяпролетного масс-спектрометра. Получены температурные зависимости относительных парциальных давлений, на основании которых рассчитаны энтальпии испарения компонентов пара и соотношение атомов углерода и гафния в паре. <https://doi.org/10.33849/2020102>

1. ВВЕДЕНИЕ

Сверхтугоплавкие карбиды переходных металлов IV подгруппы (циркония, гафния и титана) обладают рядом уникальных свойств. Среди них сверхвысокая температура плавления (4255 К у карбида гафния [1]) и хорошая теплопроводность этих карбидов при высоких температурах, что делает их перспективными материалами для применения при экстремальных тепловых нагрузках. Основным подходом к изучению свойств сверхтугоплавких веществ в окрестности температуры плавления является использование импульсных техник нагрева [1–3], так как применение стационарных методов приводит к многочисленным экспериментальным трудностям. В настоящее время имеется весьма ограниченный объем данных по составу пара при испарении карбида гафния, в основном полученных с использованием стационарных методов при температурах, не превышающих 3500 К.

В работе [4] исследовалось испарение карбидов титана, циркония, гафния, ниобия и тантала методом Ленгмюра в диапазоне 2800–3400 К. Скорость испарения образцов определялась по изменению массы. На основании рентгеновского анализа измерялось исходное соотношение углерода и металла в образцах, а также устанавливался состав поверхности после испарения. Исходя из малого изменения периодов решетки и линейной зависимости скорости испарения образцов от времени при фиксированной температуре, авторами [4] сделан вывод о том, что состав карбидов циркония и гафния при испарении меняется незначительно и близок к стехиометрическому. На основании сравнения измеренных значений давления и равновесных давлений, рассчитанных из литературных данных [5], сделан вывод, что углерод в парах присутствует только в атомарной форме.

Влияние состава образца HfC_x ($0.6 < x < 1$) на испарение карбида гафния изучалось в работе [6] также методом Ленгмюра в температурном интервале 2073–2673 К. Так как в процессе испарения в вакуум период решетки менялся относительно исходного состояния на величину порядка 0.0001 нм, авторы [6] делают вывод о том, что при температуре до 2700 К испарение HfC_x ($0.6 < x < 1$) в вакуум происходит конгруэнтно. Однако, согласно замечанию самих авторов [6], вопрос о кон-

груэнтности испарения карбида гафния требует дополнительного изучения при более высоких температурах (> 3200 К), когда скорость испарения карбидов будет на один-два порядка выше. На основе экспериментальных данных по измеренным парциальным давлениям Hf и C, полученным в [6], и с использованием термодинамических данных из [7] рассчитаны значения коэффициентов испарения, составившие $\alpha(\text{Hf}) \approx 0.175$ и $\alpha(\text{C}) \approx 0.045$, а также теплоты образования и атомизации карбида гафния.

Комплексное исследование равновесного испарения карбидов металлов IV подгруппы было проведено К. Стернсом и Ф. Колем [8]. В этой работе, в частности, измерялись парциальные давления молекулярных компонентов в паре при испарении системы $\text{HfC} + \text{C}$ с помощью магнитосекторного масс-спектрометра в диапазоне температур 2952–3030 К. В [8] были детектированы атомы гафния и молекулы HfC_x ($x = 1-4$), однако данные по молекулам углерода в паре не приводились. Значения парциального давления гафния и его энтальпия сублимации, измеренные в [8], оказались несколько меньше рассчитанных на основании термодинамических таблиц [5].

В работе [9], опубликованной в 1973 году, впервые проведен качественный анализ состава паров некоторых карбидов с помощью лазерных импульсов разной длительности (800 мкс и 25 нс). В парах стехиометрического карбида гафния были обнаружены компоненты C_1 – C_3 (где доминантой является компонент C_1) и Hf. Однако отсутствуют данные о температуре, при которой происходило испарение.

В настоящей работе испарение карбида гафния исследовалось методом времяпролетной масс-спектрометрии с лазерным нагревом импульсами миллисекундной длительности. Как было показано ранее в [10, 11], данный метод позволяет исследовать тугоплавкие вещества при температурах, значительно превышающих верхний предел стационарных методов нагрева, в режиме испарения близком к ленгмюровскому. Применение быстрого масс-спектрометрического анализа состава пара позволяет исследовать и системы переменного состава [10, 12]. Целью настоящей работы было исследование испарения карбида гафния в окрестности его точки плавления, а также изучение влияния на со-

став пара температуры и соотношения углерода и гафния в исходном образце.

2. ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования был выбран состав, лежащий как можно ближе к конгруэнтно плавящемуся. Такой выбор был сделан для того, чтобы была возможность наблюдать закономерности изменения состава пара при переходе между областями существования жидкой или твердой фазы, минуя двухфазные зоны. Образцы карбида гафния изготавливались методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС синтез). Порошки гафния и ацетиленовой сажи смешивались в необходимой пропорции и прессовались. Полученные цилиндры нагревались в аргоне до температуры около 1700 К, при которой происходил синтез. Затем производился помол синтезированных образцов, прессование полученного порошка в цилиндры и дополнительное спекание в аргоне при 2500 К.

Полученные таким образом образцы имеют относительно низкую плотность (80%), из-за чего при быстром лазерном нагреве происходят значительные колебания измеряемой температуры. Чтобы избежать этого, часть поверхности образцов диаметром 3–4 мм предварительно переплавлялась лазерным импульсом длительностью около 1 с. В результате формировалась переплавленная область достаточной толщины, при этом не изменялось соотношение углерода и гафния в карбиде, что подтверждалось соответствующим анализом переплавленной зоны. Одновременно с плавлением методом спектропирометрии [1] измерялась излучательная способность карбида гафния в твердом и в жидком состояниях. Измеренное на длине волны 890 нм значение составило 0.415 ± 0.02 для твердой фазы в окрестности точки плавления и для жидкой фазы.

Рентгенофазовый анализ образцов показал, что как исходный спеченный материал, так и переплавленный карбид имеют одинаковый фазовый состав. Доля примесного азота и кислорода как в исходных образцах, так и в переплавленной области определялось методом восстановительного плавления, количество углерода — методом динамической вспышки. Химический анализ образцов показал, что полученные образцы имеют состав $\text{HfC}_{0.86 \pm 0.05}$, содержание примесей азота и кислорода менее 0.42 и 0.03 массовых %, соответственно.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Исследование лазерно-индуцированного испарения карбида гафния проводилось на установке, представленной на рисунке 1. Детали экспериментальной установки и схемы проведения эксперимента были ранее представлены авторами в работе [10]. В настоящей работе нагрев осуществлялся с помощью лазерного излучения с плотностью мощности до 3.5×10^5 Вт/см², что примерно на два порядка меньше порога приповерхностного плазмообразования. Анализ компонентного состава пара выполнялся с помощью времяпролетного масс-спектрометра. Ионизация нейтральных частиц пара производилась электронным ударом с энергией электронов 30 эВ. Такое значение энергии электронов было выбрано, с одной стороны, чтобы обеспечить достаточную ионизацию атомов углерода, с другой — избе-

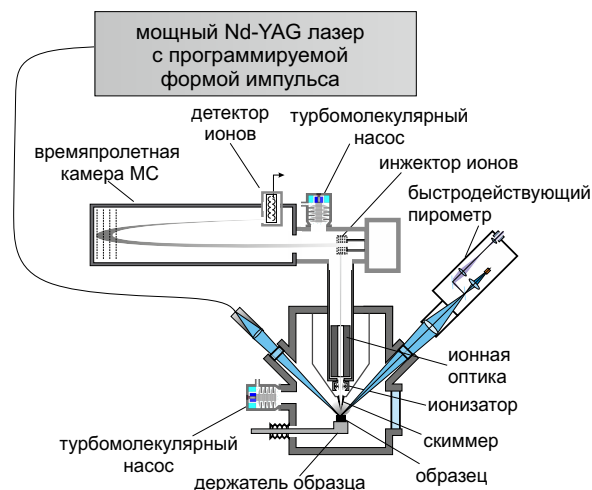


Рисунок 1. Схема экспериментальной установки.

жать значительной фрагментации молекул, присутствующих в паре. Измерения температуры проводились с помощью яркостного пирометра на длине волны 890 нм, калиброванного по модели черного тела до 3300 К. Точность полученной калибровки с учетом высокой линейности оптико-электронной системы пирометра, обеспечивали ее надежную экстраполяцию в область температур порядка 5000 К. Истинная температура рассчитывалась с учётом измеренного значения излучательной способности. На рисунке 2 приведены форма лазерного

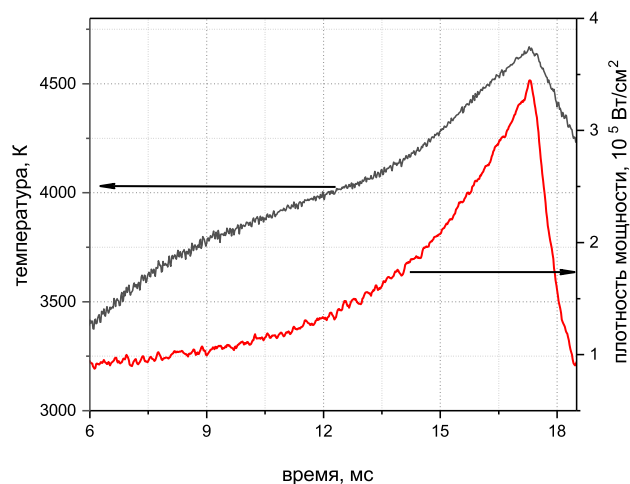


Рисунок 2. Форма лазерного импульса (красная линия) и термограмма (черная линия).

импульса, используемого в эксперименте, и соответствующая ему термограмма. Из графика видно, что температура в эксперименте превышала температуру плавления для данного состава (около 4150 К по данным из работы [1]), то есть исследовалось испарение в том числе с поверхности жидкой фазы. Анализ состава паров производился при испарении с разных точек переплавленной поверхности, причем по каждой точке выполнялось до четырех последовательных лазерных «выстрелов».

4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

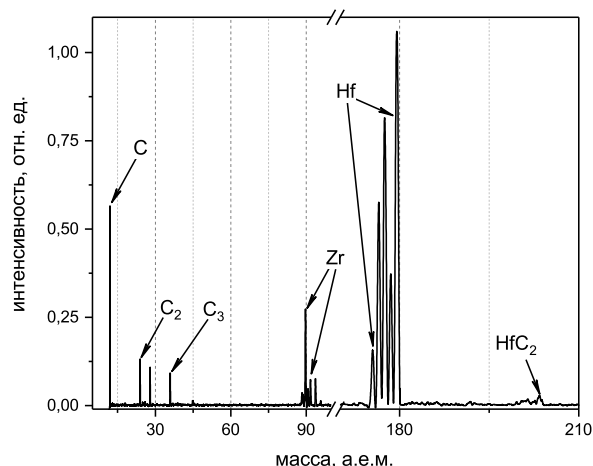


Рисунок 3. Характерный масс-спектр паров $\text{HfC}_{0.86 \pm 0.05}$ при $T > 4300$ К.

На рисунке 3 приведен характерный масс-спектр паров $\text{HfC}_{0.86 \pm 0.05}$ при температуре выше 4300 К, что соответствует испарению жидкого карбида тантала [1]. В спектре присутствуют линии C_1 – C_3 , изотопов циркония и гафния, а также слабая линия HfC_2 . Схожий компонентный состав был описан в работе [9] при испарении HfC_1 . Наличие малой примеси (менее 1%) циркония в образце обуславливает наличие его в парах, однако не оказывает значительного влияния на результат. Молекулы с массами более 210 а.е.м. обнаружены не были.

Поскольку масс-спектры и термограммы записывались одновременно в каждом эксперименте, то из временных зависимостей интенсивностей отдельных линий в масс-спектре $I(t)$ и температуры были найдены относительные парциальные давления отдельных компонентов пара согласно формуле, рекомендованной Международным союзом теоретической и прикладной химии (ИЮПАК; IUPAC — International Union of Pure and Applied Chemistry) [13]:

$$p \sim IT, \quad (1)$$

где I — интенсивность соответствующей линии в масс-спектре, T — температура.

На рисунке 4 приведена характерная температурная зависимость парциального давления гафния. Обращает на себя внимание отсутствие гистерезиса (см. рисунок 4), таким образом парциальное давление гафния зависит только от температуры, а не от скорости нагрева или охлаждения поверхности. Это, вместе с линейным характером температурных зависимостей парциальных давлений, позволяет говорить о неизменности режима испарения во всем исследуемом температурном диапазоне. Для компонентов пара C_1 и Hf , интенсивность которых в масс-спектрах была достаточно высокой, из угла наклона температурных зависимостей парциальных давлений определялись энтальпии испарения. Полученные значения энтальпии испарения из жидкого карбида

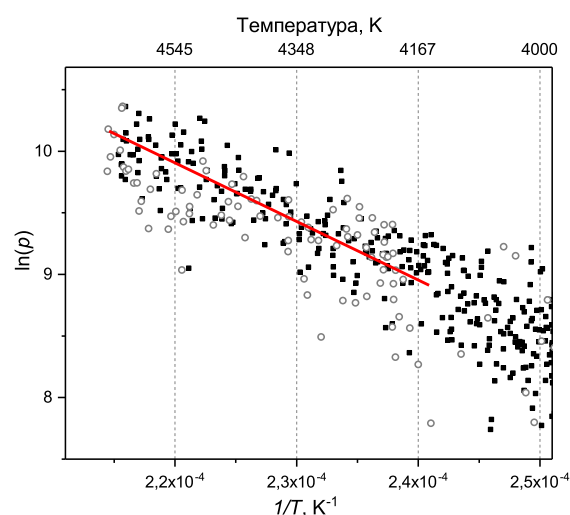


Рисунок 4. Логарифм относительного парциального давления Hf (в отн. ед.) в парах над $\text{HfC}_{0.86 \pm 0.05}$: ■ — нагрев; ○ — охлаждение.

да, соответствующие температуре около 4400 К, составили: $\Delta H_{ev}(\text{Hf}) = 431 \pm 65$ кДж/моль, $\Delta H_{ev}(\text{C}_1) = 631 \pm 79$ кДж/моль. Отношение давлений различных компонентов в паре было рассчитано согласно уравнению, рекомендованному ИЮПАК (IUPAC) [13]:

$$\frac{n_i}{n_k} = \frac{p_i}{p_k} = \frac{I_i}{I_k} \frac{\sigma_k}{\sigma_i} \frac{\gamma_k}{\gamma_i} \frac{\beta_k}{\beta_i}, \quad (2)$$

где n_i , n_k — концентрации компонентов i и k , соответственно; p_i , p_k — их парциальные давления; I_i , I_k — интенсивности линий в масс-спектре; σ_i , σ_k — сечения ионизации для соответствующих частиц; γ_i , γ_k — коэффициенты вторичной эмиссии для детектора частиц; β_i , β_k — “коэффициенты прохождения” через масс-спектрометр. Сечения ионизации были рассчитаны согласно модели, предложенной в [13]. Коэффициенты вторичной эмиссии были приняты пропорциональными $M^{-0.4}$, где M — масса детектируемой частицы [13]. “Коэффициенты прохождения” через масс-спектрометр приняты равными для всех компонентов в случае времяпролетного масс-спектрометра [13]. Для расчета соотношений концентраций различных компонентов брались результаты второго и последующего “выстрелов”, так как первые “выстрелы” делались для очистки поверхности. Все отношения рассчитывались относительно гафния, так как интенсивность линии этой компоненты во всем исследуемом температурном диапазоне была достаточно высока. Соотношения давлений рассчитаны без корректировки на коэффициенты испарения, значения которых для жидкой фазы карбида гафния отсутствуют в литературе.

Оказалось, что значения соотношения давлений $p(\text{C}_1)/p(\text{C}_3) = 6.4$, $p(\text{C}_2)/p(\text{C}_3) = 1.12$ при $T = 4250$ К, значительно выше, чем значения, рассчитанные для такого же режима испарения изотропного графита [7, 14]: $p(\text{C}_1)/p(\text{C}_3) = 0.31$, $p(\text{C}_2)/p(\text{C}_3) = 0.285$. Таким образом доля C_3 в паре на карбидом гафния оказывается, в отличие от испарения графита, весьма низкой. Данное сравнение позволяет сказать, что присутствие компонентов

C_2 и C_3 , скорее всего не объясняется испарением возможной примеси свободного углерода. Доля молекулы HfC_2 в паре была незначительна и она детектировалась только при температурах, превышающих 4150 К. Отношение давлений $p(HfC_2)/p(Hf)$ с ростом температуры не менялось и составляло около 2%.

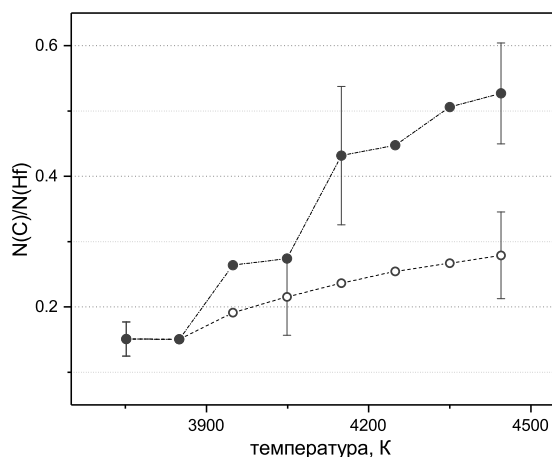


Рисунок 5. Соотношение атомов углерода и гафния в парах над $HfC_{0.86 \pm 0.05}$: $\circ$ — расчёт с учётом только атомарного углерода; $\bullet$ — с учётом всех углеродсодержащих компонентов C_1-C_3 .

Общее соотношение атомов углерода и гафния в паре рассчитано согласно уравнению:

$$\frac{N(C)}{N(Hf)} = \sum_{i=1}^3 i \frac{n(C_i)}{n(Hf)} = \sum_{i=1}^3 i \frac{p(C_i)}{p(Hf)}. \quad (3)$$

На рисунке 5 приведена температурная зависимость соотношения атомов углерода и гафния в паре, рассчитанная с учетом только атомарного углерода и с учетом всех углеродсодержащих компонент. Приведенные зависимости есть результат, усредненный по данным 16 экспериментов. Соотношение атомов углерода и гафния в паре растет во всем температурном диапазоне, также растет и доля молекул C_2 и C_3 .

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение лазерного нагрева позволило исследовать испарение карбида гафния при существенно более

высоких температурах, чем это было сделано в предыдущих работах, и, в том числе, впервые изучить состав пара над жидкой фазой. В отличие от предыдущих работ был проведен полный анализ состава паров и его эволюции с изменением температуры. Показано, что при испарении жидкого $HfC_{0.86}$ помимо атомов углерода и гафния в паре присутствуют молекулы C_2 и C_3 , причем их доля возрастает с ростом температуры. Присутствие этих молекул в паре невозможно объяснить наличием примеси свободного углерода. Обнаружено, что испарение в исследуемом температурном диапазоне происходит неконгруэнтно, так как доля углерода в паре монотонно увеличивается с ростом с температуры.

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. Savvatimskiy A I, Onufriev S V and Muboyadzhyan S A 2017 *J. Mater. Res.* **32** 1287–1294
3. Manara D, Jackson H, Perinetti-Casoni C, Boboridis K, Welland M, Luzzi L, Ossi P and Lee W 2013 *J. Eur. Ceram. Soc.* **33** 1349–1361
4. Фесенко В В и Болгар А С 1969 *ТБТ* **7** 244–250
5. Storms E 1967 *Refractory Carbides* (New York: Academic press)
6. Гусев А И и Зырянова А Н 1998 *Журн. Физ. Химии* **72** 793–798
7. Gurvich L V, Iorish V S, Chekhovskoi D V and Yungman V S 1993 *NIST Special Database* **5**
8. Stearns C and Kohl F 1974 High-temperature mass-spectrometry vaporization of group ivb metal carbides *Preprint* TN D-7613 (Lewis Research Center)
9. Meyer R T 1973 Pulsed laser induced vaporization of graphite and carbides *11th Biennial Conf.* (Gatlinburg, TN)
10. Фролов А, Петухов С, Фаляхов Т и Шейндлин М 2018 *Вестник ОИВТ РАН* **1** 43–46
11. Pflieger R, Sheindlin M and Colle J Y 2005 *Int. J. Thermophys.* **26** 1075–1093
12. Pflieger R, Colle J Y, Iosilevskiy I and Sheindlin M 2011 *J. Appl. Phys.* **109** 033501
13. Drowart J, Chatillon C, Hastie J and Bonnell D 2005 *Pure Appl. Chem.* **77** 683–737
14. Thorn R J and Winslow G H 1957 *J. Chem. Phys.* **26** 186–196