

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА ПОГЛОЩАТЕЛЬНУЮ СПОСОБНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ ТАНТАЛА В СРЕДНЕЙ ИК ОБЛАСТИ

© 2005 г. А. П. Гагарин*, доктор физ.-мат. наук; П. Конс**, доктор философии (PhD);
В. С. Макин*, канд. физ.-мат. наук

* НИИ комплексных испытаний оптико-электронных приборов и систем, г. Сосновый Бор Ленинградской обл.
E-mail: vmak@niiki.ru

** Диоспек, D-53179 Бонн, Германия

Исследовано поведение танталовой фольги при ее нагреве излучением непрерывного CO₂-лазера. Показано, что существенные изменения свойств танталовой фольги: увеличение ее поглощательной способности (на порядок) и микротвердости – связаны с растворением в ней кислорода. Показано также, что кинетика нагрева не монотонна, осцилляции интерференционной природы связаны с ростом окисной пленки. Обнаружено возникновение периодических структур на поверхности образцов после их нагрева. Обсуждаются причины обнаруженных эффектов.

Коды OCIS: 160.3900.

Поступила в редакцию 17.12.2004.

Известно, что при окислении тантала в газовой атмосфере наблюдаются два конкурирующих процесса: растворение кислорода в металле и образование окисной пленки. Вклад каждого из процессов в окисление металла зависит от ряда факторов, таких как температура, парциальное давление окислителя, наличие покровной пленки окисла, скорости подъема температуры поверхности, состава окислительной атмосферы и др.

Для ряда оптоэлектронных применений тантала важным является стабильность его оптических свойств при действии многократных циклов воздействия потоков лазерного излучения различной интенсивности и длительности.

Длительный нагрев тантала в атмосфере кислорода при температуре выше 300 °C приводит к его окислению [1], а при повышенных температурах (500–650 °C) имеет место в основном процесс растворения кислорода. При протекании процесса в смеси газов, например в воздухе, процесс усложняется, поскольку в окислении может участвовать не только кислород воздуха, но также азот и углекислый газ.

Окисление металлов влияет на их оптические свойства по-разному. Если образуется только окисная пленка (изменяется ее толщина), то наблюдаются интерференционные осцилляции интенсивности поглощенного (отраженного и рассеянного) излучения, накладывающиеся на монотонный рост поглощательной способности [2]. Динамика этого процесса зависит также от температуры, длительности термического воздействия, диффузии окислителя в буферном газе, пространственной однородности растущей пленки, законов окисления и др.

Если в металле растворяется кислород, то увеличение его концентрации в скин-слое металла приводит к существенному увеличению исходной по-

глощательной способности. (Заметим, что диффузия водорода в некоторых редкоземельных металлах, приводя к образованию гидридов металла, вызывает обратимый переход из металлического в диэлектрическое состояние). Ранее нами было обнаружено и исследовано двукратное увеличение исходной поглощательной способности поверхности титана, вызванное растворением кислорода в скин-слое металла при его импульсном лазерном окислении в атмосфере воздуха [3].

В данной работе изучено изменение исходной поглощательной способности поверхности танталовой фольги при ее нагреве излучением непрерывного CO₂-лазера в атмосфере воздуха до температур 600–650 °C.

В экспериментах использовались образцы титановой фольги марки ТВЧ с толщиной 50 мкм. В опытах осуществлялся разогрев участка полосы непололированной (из-под проката) фольги шириной 15 мм излучением CO₂-лазера мощностью до 60 Вт. Диаметр пятна излучения в зоне воздействия составлял 7–8 мм. Температура измерялась с помощью вольфрам-рениевой термопары WR5/WR20, приваренной с тыльной стороны фольги. В некоторых случаях использовались полированные круглые образцы фольги с диаметром 7 мм.

При фиксированной мощности лазерного излучения варьировали время воздействия излучения. После охлаждения образца посредством калориметрического метода с использованием излучения зондирующего CO₂-лазера мощностью около 100 мВт измерялось изменение исходной поглощательной способности поверхности.

На рис. 1 приведен типичный график зависимости температуры тыльной стороны танталовой фольги от времени облучения. После быстрого выхода тем-

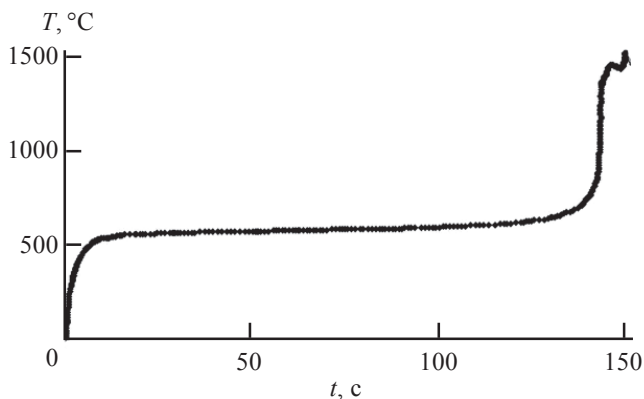


Рис. 1. Динамика нагрева танталовой фольги, $q = 250 \text{ Вт/см}^2$.

пературы на квазистационарное значение наблюдался некоторый инкубационный период, в течение которого идет диффузионное насыщение кислородом фольги по толщине. Это время зависит от величины квазистационарной температуры. При достижении насыщения по толщине концентрация кислорода в поверхностном слое начинает увеличиваться, что вызывает дальнейшее увеличение поглощательной способности поверхности, приводящее к взрывному росту температуры, т. е. к термохимической неустойчивости.

На этой стадии наблюдается видимое невооруженным глазом изменение цвета поверхности от темно-серого к более светлому, белому, а дальше идет температурное свечение.

При разогреве свыше $1200\text{--}1400^\circ\text{C}$ наблюдаются хорошо видимые осцилляции температуры на участке ее резкого роста. Они носят повторяющийся характер и связаны с ростом толщины интерференционного окисного слоя. В экспериментах наблюдалось до 4–5 интерференционных максимумов, что для средней ИК области спектра соответствует росту окисной пленки толщиной $h = (\lambda/4n)k$, где λ – длина волны воздействующего излучения, n – показатель преломления образующегося окисла ($n \approx 2,1$), k – наблюдающееся число интерференционных максимумов. Из графиков рис. 1 и 2 следует, что это соответствует скорости роста толщины окисной пленки порядка $1,5 \text{ мкм/с}$. Время сквозного прогорания образца составляло величину порядка 6–7 с, что соответствует характерной скорости окисления $\sim 8 \text{ мкм/с}$. (Скорее всего, приводимые экспериментальные скорости окисления тантала в атмосфере неподвижного воздуха не могут быть получены исходя из предположения, что рост окисла связан только с притоком окислителя из газовой фазы, лимитируемым диффузией в обедненном кислородом слое воздуха. Ясно, что скорости окисления порядка 8 мкм/с (сквозное прогорание фольги с образованием Ta_2O_5) могут быть получены лишь с учетом участия в процессе роста пленки кислорода, уже растворенного в металле.)

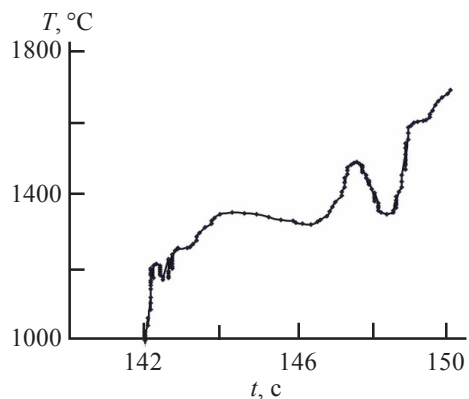


Рис. 2. Увеличенный вид температурных осцилляций правой части рис. 1.

Об изменении поглощательной способности поверхности после окончания воздействия судили по углу наклона графика зависимости температурного роста поверхности фольги под действием излучения зондирующего CO_2 -лазера мощностью около 100 мВт. При этом использовались те же вольфрамовые термопары.

На рис. 3 приведена динамика изменения относительной поглощательной способности поверхности (A/A_0) танталовой фольги, подвергнутой воздействию лазерного излучения с различными временами, меньшими времени достижения термохимической неустойчивости (t_0). Для этого нагревание образца прерывалось на различных участках квазистационарного разогрева и измерялась величина A/A_0 . Из графика рис. 3 следует, что на стадии квазистационарного разогрева наблюдается рост поглощательной способности поверхности, сопровождающийся насыщением при $A/A_0 \approx 2$. Резкий рост A/A_0 наблюдается в области развития неустойчивости: максимальное значение A/A_0 составляло при этом 12,5.

Исходя из полученных экспериментальных данных можно предположить, что на участке стабилизации температуры идет диффузия кислорода в глубь материала и происходит насыщение металла кислородом по глубине фольги. Наблюдающийся

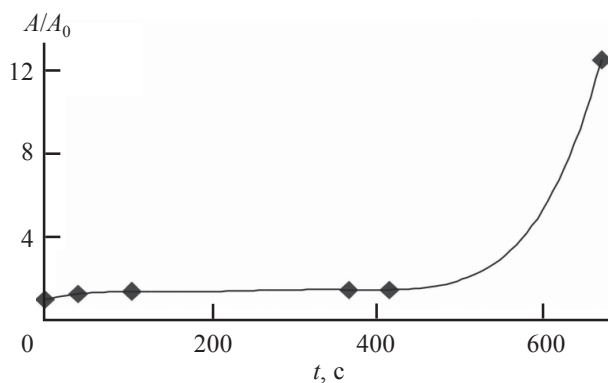


Рис. 3. Зависимость относительной поглощательной способности поверхности тантала от времени нагрева, $q = 250 \text{ Вт/см}^2$.

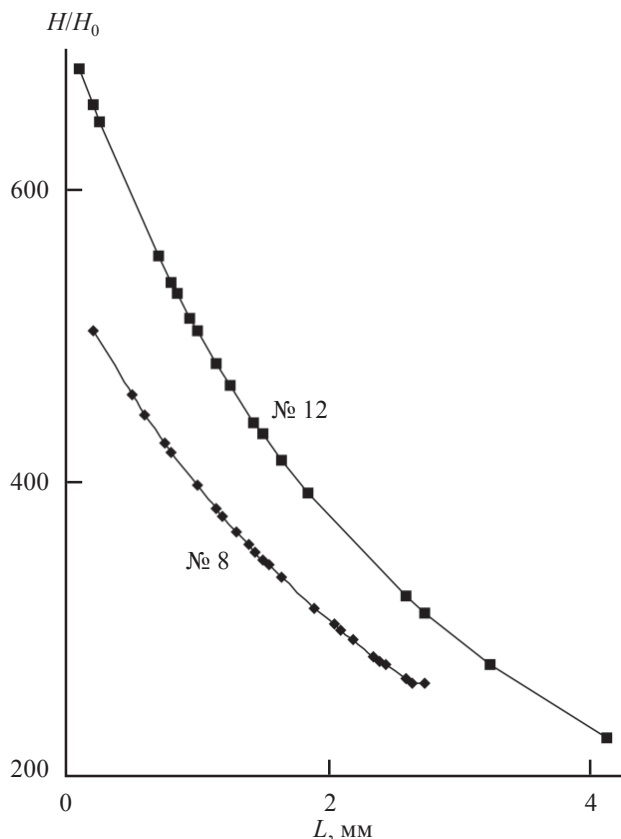


Рис. 4. Микротвердость по Виккерсу танталовых образцов (№ 8 и № 12) вблизи границы облучавшейся и не подвергавшейся облучению областей.

рост поглощательной способности поверхности образца после насыщения зоны разогрева по толщине кислородом связан с дальнейшим ростом его концентрации в скин-слое металла, что приводит к росту температуры, дальнейшему увеличению максимальной концентрации кислорода и температуры разогрева, т. е. к термохимической неустойчивости.

Отметим, что в результате развития термохимической неустойчивости фольга в зоне разогрева прогорала насквозь, при этом температура горения не

превышала температуры плавления тантала, т. е. осуществлялось твердофазное горение.

Известно, что растворение газа в металле может вызывать увеличение его микротвердости. Была измерена микротвердость по Виккерсу в областях поверхности, подвергнутых воздействию лазерного излучения. Мы приводим данные по относительной микротвердости $H_{\mu}/H_{\mu 0}$, где $H_{\mu 0}$ – значение микротвердости исходной поверхности. В экспериментах обнаружено увеличение относительной микротвердости облученных поверхностей, причем характерные значения микротвердости составили $\sim 1,9$ (образец № 12) для времен нагрева $\sim 0,25t_0$ и ~ 3 для времен нагрева $\sim 0,8t_0$ (образец № 8). Поскольку, по оценкам, толщины окисных пленок, образующихся за эти времена, не превосходят 1 мкм, повышение микротвердости логично связать с растворением кислорода в металле [4], что подтверждает предложенную интерпретацию хода кривых динамики разогрева поверхности. Эти результаты представлены на рис. 4.

Для исследований состава приповерхностных слоев тантала после лазерного нагрева были использованы сканирующая электронная микроскопия (SEM) и метод рентгеновского микроанализа с дисперсией по энергии (EDX). Из SEM-фотографий можно было заключить, что как необлученные, так и облученные участки поверхности достаточно однородны и не содержат повреждений. Наблюдения образцов в оптический микроскоп приводят к тому же выводу. Результаты EDX-анализа (рис. 5) позволяют заключить исходя из интенсивности линий, что количество тантала в поверхностном слое необлученных образцов превышает 95 ат.%, в то время как содержание тантала в поверхности облученных образцов не превышает 70 ат.%, и при этом линия кислорода значительно, почти в 4 раза, более интенсивна. Из этих результатов следует, что в образцах после их лазерного нагрева до $1/3$ атомов – это атомы кислорода, и

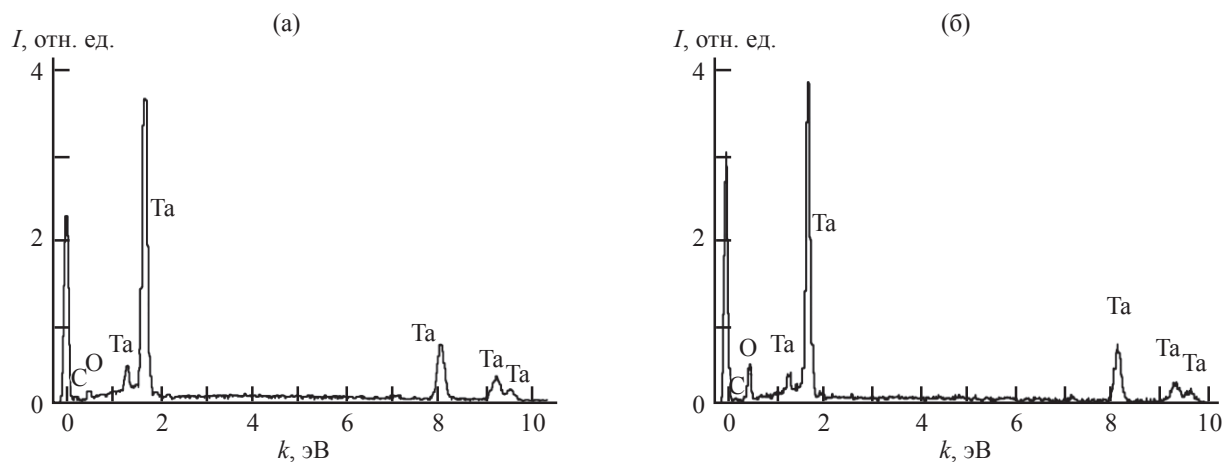


Рис. 5. Результаты микрорентгеновского анализа поверхности тантала до и после лазерного нагрева. а – типичный спектр необлученного участка, б – спектр участка, подвергнутого лазерному нагреву. Концентрация Ta около 70 ат.%.

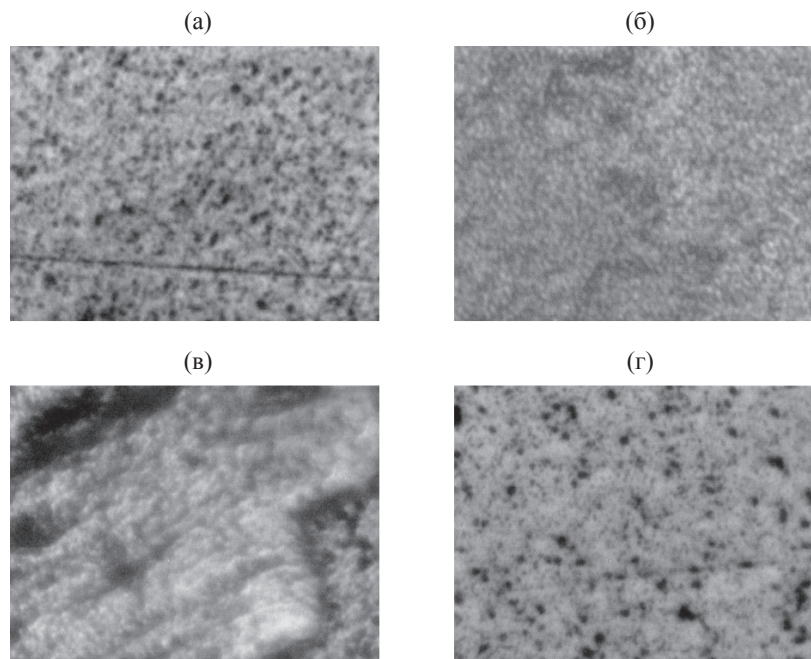


Рис. 6. Увеличенные изображения различных участков образцов. а – необлученный участок (0,24×0,36 мм); б – после нагрева до 625 °С (0,24×0,36 мм); в – после нагрева до 1350 °С (0,09×0,14 мм); г – после нагрева до 500 °С (0,09×0,14 мм).

поэтому состав вещества в приповерхностном слое может быть записан как Ta₂O.

На рис. 6 приведены оптические микрофотографии поверхностей образцов тантала. Если сравнить микрофотографии поверхностей облученного и необлученного образцов, то обращает на себя внимание мелкомасштабное структурирование оптических свойств облученной поверхности (ср. рис. ба и бб) с характерным пространственным масштабом ~12–15 мкм порядка длины волны (λ) падающего лазерного излучения. Наличие мелкомасштабного структурирования оптических свойств облученной поверхности тантала можно связать с разницей в оптических свойствах поверхности тантала за счет пространственной модуляции концентрации растворенного в скин-слое кислорода. При этом характерный пространственный масштаб модуляции может быть связан с возбуждением поляризованным лазерным излучением поверхностных электромагнитных волн (ПЭВ) и их интерференцией с падающим излучением (универсальная поляритонная модель разрушения поверхности конденсированных сред лазерным излучением [5]). Типичные периоды возникающих при этом интерференционных картин даются формулами

$$d_0 = \lambda/(\eta^2 - \sin^2\theta)^{1/2} \text{ и } d^\pm = \lambda/(\eta \pm \sin\theta)$$

соответственно для *s*- и *p*-поляризованного излучения. Здесь η – действительная часть показателя преломления поверхностной электромагнитной волны для границы раздела тантал–воздух, θ – угол

падения лазерного излучения на образец. В экспериментах излучение CO₂-лазера было эллиптически поляризовано с ориентацией большей полуоси эллипса поляризации горизонтально, т. е. излучение было преимущественно *p*-поляризованным. Для $\theta \approx 17^\circ$ и $\eta \approx 1$ из приведенных формул получаем характерные значения периодов интерференционных картин $d \sim 11$ –14 мкм, что хорошо коррелирует с экспериментальными данными. Заметим, что малые корреляционные длины обсуждаемых структур связаны с сильным радиационным затуханием ПЭВ на границе раздела поверхности тантала (плохо обработанной) и воздуха. Подчеркнем, что описанный пример фиксации интерференционного микрорельефа в виде модуляции диэлектрической проницаемости металла за счет растворения кислорода в его скин-слое теоретически рассматривался в [6], но экспериментально реализован впервые.

Работа выполнена при поддержке программы INTAS, проект № 03-51-4924.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бялобжецкий А.В., Цирлин М.С., Красилов Б.И. Высокотемпературная коррозия и защита сверхтупоплавких металлов. М.: Атомиздат, 1977.
2. Прохоров А.М., Конов В.И., Урсу И., Михайлеску И.Н. Взаимодействие лазерного излучения с металлами. М.: Наука, 1988. С. 154–157.

3. Бонч-Бруевич А.М., Либенсон М.Н., Макин В.С., Пудков С.Д., Иванова И.Н., Коченгина М.К. Влияние диффузии и растворения кислорода в металле на изменение его оптических свойств при нагреве излучением // Письма в ЖТФ. 1978. Т. 4. С. 921–926.
 4. Bouzouita K., Desmaison J. Oxidation mechanism of tantalum in carbon dioxide // Journal of alloys and compounds. 2002. V. 336. P. 270–279.
 5. Bonch-Bruevich A.M., Libenson M.N., Makin V.S., Trubaev V.V. Surface electromagnetic waves in optics // Opt. Engin. 1992. V. 31. № 4. P. 718–730.
 6. Бонч-Бруевич А.М., Либенсон М.Н., Коченгина М.К., Макин В.С., Пудков С.Д., Трубаев В.В. Возбуждение поверхностных электромагнитных и волноводных мод и их влияние на характер разрушения конденсированных сред // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1982. Т. 46. № 6. С. 1186–1195.
-