

На правах рукописи

БЕЛИКОВ Роман Сергеевич

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ
МО-С ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА И ГРАФИТА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Объединенном институте высоких температур Российской академии наук (ОИВТ РАН).

Научный руководитель:

к. ф.-м. н., в. н. с, ОИВТ РАН,
г. Москва,
Сенченко Владимир Николаевич

Официальные оппоненты:

д.ф.-м.н., в.н.с., Федеральное
государственное бюджетное
учреждение науки Институт
теплофизики Уральского
Отделения Российской академии
наук, г. Екатеринбург,
Скрипов Павел Владимирович;

к.т.н., Федеральное
государственное унитарное
предприятие Всероссийский
научно-исследовательский
институт оптико-физических
измерений Федерального
агентства по техническому
регулированию и метрологии РФ,
г. Москва,
Хлевной Борис Борисович.

Ведущая организация:

Федеральное государственное
бюджетное учреждение науки
Институт теплофизики им. С.С.
Кутателадзе Сибирского
отделения Российской академии
наук, г. Новосибирск

Защита состоится “30” мая 2018 г. в ____ ч. ____ мин. на заседании диссертационного совета Д002.110.02 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Объединенного института высоких температур Российской академии наук по адресу: 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр. 2, экспозиционный зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ОИВТ РАН.

Отзывы на автореферат просьба присылать по адресу: 125412, г. Москва, ул. Ижорская, д.13, стр. 2, ОИВТ РАН.

Автореферат разослан “_____” _____ 2018 г.

И.о. ученого секретаря

диссертационного совета

Л.М. Василяк

д.ф.-м.н.

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки

Объединенный институт высоких температур Российской академии наук, 2018

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию теплофизических свойств системы молибден – углерод эвтектического состава, а также пиролитического графита в области высоких температур и давлений. Экспериментально были исследованы следующие свойства: теплота плавления, удельные энтальпия, теплоемкость, электросопротивление и термическое расширение системы Mo-C, а также линейное термическое расширение графита. Для исследований был использован метод электрического нагрева импульсом тока длительностью от 100 мкс до 3 мс.

Актуальность темы. На сегодняшний день карбиды тугоплавких металлов находят применение в различных областях высокотемпературной техники, таких как авиакосмическая отрасль и ядерная энергетика, и высокотемпературных исследований, в частности в разработке высокотемпературных реперных точек. В то же время, теплофизические свойства многих карбидов и карбидных систем остаются изученными недостаточно, в особенности в области плавления. В настоящее время экспериментальные данные о теплофизических и электрических свойствах, таких как удельное сопротивление, теплоемкость и теплота плавления, термическое расширение системы Mo-C эвтектического состава при высоких температурах отсутствуют.

Кроме того, в литературе отсутствуют экспериментальные данные по изобарному термическому расширению пиролитического графита в области температур выше 3300 К. Между тем, такие данные необходимы для построения широкодиапазонных уравнений состояния углерода, а также для эксплуатации изделий из пиролитического графита в этой области температур.

Цель диссертационной работы состоит в создании экспериментальной установки и разработке новой методики для исследования в области предплавления и в жидкой фазе теплофизических свойств хрупких тугоплавких электропроводных материалов (например, карбидов тугоплавких металлов); в исследовании свойств $MoC_{0,82}$, таких как: теплота плавления, удельная энтальпия, теплоемкость, электросопротивление и термическое расширение в условиях высокого статического давления окружающего газа; а также в исследовании изобарного линейного расширения пиролитического графита в области высоких температур вплоть до температуры плавления.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Была создана установка, позволяющая изучать теплофизические свойства тугоплавких электропроводящих материалов в области высоких температур (1600-5000 К) и давлений (до 2 кбар), позволяющая прерывать нагрев образца при заданной температуре и варьировать скорости нагрева в пределах 10^6 - $5 \cdot 10^7$ К/с.

2. Методика исследований и созданная установка были протестированы при исследовании комплекса теплофизических свойств материалов с хорошо изученными свойствами (тантала и молибдена).
3. Были измерены изменение удельной энтальпии, удельная теплоемкость, теплота плавления, удельное сопротивление и коэффициент термического расширения системы $\text{MoC}_{0,82}$ эвтектического состава вплоть до температуры плавления ($T \approx 2860 \text{ K}$).
4. Были получены новые данные по изобарному линейному расширению пиролитического графита в области температур 3300-4800 K.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Разработана экспериментальная установка и методика для исследования теплофизических свойств хрупких тугоплавких электропроводящих веществ, в частности карбидов, методом субмиллисекундного однородного объемного импульсного нагрева с отключением тока по сигналу от пирометра.
2. Впервые получены данные по теплоте плавления, изменению удельной энтальпии, удельной теплоемкости, электросопротивлению и термическому расширению системы Mo-C эвтектического состава в области температур 1600-2800 K.
3. Впервые проведены прямые измерения изобарного линейного расширения по двум кристаллографическим направлениям слоистого кристалла пиролитического графита в области температур 3300-4800 K.

Достоверность. Достоверность представленных в диссертации результатов измерения теплофизических свойств системы Mo-C эвтектического состава и пиролитического графита подтверждена оценкой величины погрешности измерений, сравнением с данными измерений других авторов для сходных веществ, а также верификацией метода и тестированием установки на веществах с известными теплофизическими свойствами, в частности тантале и молибдене.

Научная и практическая значимость полученных результатов.

Полученные в работе данные по изменению удельной энтальпии, удельной теплоемкости, электросопротивлению, теплоте плавления и величине термического расширения $\text{MoC}_{0,82}$, а также линейному расширению пиролитического графита могут быть использованы для составления справочников и теоретического моделирования, а также для практических расчетов и решения прикладных теплофизических задач, в частности, в ядерной энергетике, авиакосмической отрасли и метрологии.

Разработанная в данной работе методика экспериментального исследования теплофизических свойств тугоплавких электропроводящих веществ позволяет получать данные в труднодостижимом для стационарных методов диапазоне высоких температур и давлений. Созданная экспериментальная установка

обеспечивает высокую точность измерений электрических и теплофизических величин в области плавления таких веществ, что является значимым для их практического применения и теоретического исследования.

Следует отметить, что работы по исследованию удельных свойств тугоплавких карбидов методом импульсного электрического нагрева малочисленны из-за склонности образцов к разрушению в процессе нагрева, а также из-за трудностей в подготовке изотропных образцов, обеспечивающих однородность распределения вводимой энергии при импульсном нагреве.

Положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальная методика для исследования теплофизических свойств тугоплавких электропроводящих материалов в области высоких температур (1600-5000 К) и давлений (до 2 кбар) с возможностью прерывания нагрева при достижении заданной температуры.
2. Зависимость изменения энтальпии и теплоемкости системы Mo-C эвтектического состава в области температур 1600–2800 К и зависимость удельного электросопротивления данной системы в области температур до 2800 К.
3. Значение теплоты плавления системы Mo-C эвтектического состава и коэффициента термического расширения данной системы в области температур 2350-2800 К.
4. Зависимость изобарных коэффициентов линейного и объемного термического расширения пиролитического графита в области температур 3000-4800 К.

Апробация работы. Основные результаты по теме диссертации докладывались и обсуждались на международной конференции XXVII International Conference on Equations of State for Matter (Эльбрус, Кабардино-Балкария, Россия, 2012), международной конференции XXVIII International Conference on Interaction of intense energy fluxes with matter (Эльбрус, Кабардино-Балкария, Россия, 2013), XIV Российской конференции (с международным участием) по теплофизическим свойствам веществ (Казань, Россия, 2014), 57-ой научной конференции МФТИ с международным участием, посвященной 120-летию со дня рождения П.Л. Капицы (Долгопрудный, 2014), международной конференции XXX International Conference on Interaction of intense energy fluxes with matter (Эльбрус, Кабардино-Балкария, Россия, 2015), 58-ой научной конференции МФТИ (Долгопрудный, 2015), международной конференции XXXI International Conference on Equations of State for Matter (Эльбрус, Кабардино-Балкария, Россия, 2016), международной конференции XXXII International Conference on Interaction of intense energy fluxes with matter (Эльбрус, Кабардино-Балкария, Россия, 2017), 21st European Conference on Thermophysical Properties (Graz, Austria, 2017) международной конференции «Современные проблемы

теплофизики и энергетики» (Москва, 2017), международной конференции XXXIII International Conference on Equations of State for Matter (Эльбрус, Кабардино-Балкария, Россия, 2018).

Публикации. Материалы диссертации опубликованы в 21 печатной работе, из них 9 статей в рецензируемых журналах из перечня ВАК.

Личный вклад автора. Диссертация написана автором лично. Положения, выносимые на защиту, сформулированы лично автором. Экспериментальная установка создана при определяющем участии автора. Экспериментальные результаты получены автором лично или при его непосредственном участии. Публикация полученных результатов производилась совместно с соавторами, при этом вклад диссертанта был определяющим.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав и заключения. Полный объём диссертации 147 страниц текста с 73 рисунками и 20 таблицами. Список литературы содержит 109 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении приводится обоснование актуальности работы, сформулированы ее цели и положения, выносимые на защиту, указаны научная новизна и практическая ценность полученных в диссертации результатов.

В главе 1 основное место занимает описание предложенного метода исследования и созданной установки. Экспериментальный метод и установка в первую очередь предназначены для изучения поведения теплофизических свойств карбидов тугоплавких металлов и графита. Карбиды тугоплавких металлов являются перспективными теплозащитными материалами для элементов ракетной техники, а также используются для создания керамического ядерного топлива для атомных реакторов нового поколения и работают при сверхвысоких температурах. Очевидно, что для конкретных технических применений необходима достоверная информация о теплофизических свойствах тугоплавких металлов и их карбидов при высоких температурах и давлениях. Сегодня свойства тугоплавких карбидов в этой области температур изучены недостаточно, для некоторых из них литературные данные практически отсутствуют. Одним из методов, подходящих для исследования карбидов, является метод быстрого субмиллисекундного объемно однородного нагрева проводников импульсом электрического тока [1].

В главе 1 приведен краткий обзор основных методов экспериментального исследования энтальпии и теплоемкости тугоплавких веществ, в частности электропроводящих тугоплавких металлов и их карбидов. Обоснован выбор метода импульсного электрического нагрева для исследования металл-углеродных систем. Приведено подробное описание созданной новой экспериментальной установки с выключением импульса по сигналу от пирометра. Приведено описание изготовления

исследуемого эвтектического состава $\text{MoC}_{0,82}$. Заготовка для изготовления таких образцов была подготовлена путем плавления соответствующих порошков в графитовом тигле в высокотемпературной печи при температуре около 2900 К. Для изготовления образцов использовался высокочистый мелкодисперсный графит чистотой 0,9995 и порошок Мо чистотой 0,9998. Плавка проводилась в среде аргона без доступа кислорода. Рентгенографические исследования полученных поликристаллических образцов показали, что образцы включали две основные фазы: Mo_2C – ромбическую, пр. гр. $R\bar{3}m$ (77 %) и MoC – гексагональную, пр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$ (23 %), а также небольшое количество свободного углерода. Кроме того, эксперимент показал, что фазовый состав кристалла после его нагрева до температуры 2300 К существенно не изменяется и сохраняет близкое соотношение между присутствующими карбидными фазами (80 % и 20 % соответственно). Небольшие отличия, возможно, объясняются незначительными различиями в стехиометрии исследованных образцов.

Суть реализованного метода заключается в быстром нагреве образца до $T_{пл}$ и выше за время от 100 мкс до 3000 мкс за счет объемного выделения тепла при прохождении по образцу электрического тока большой плотности. Нагрев осуществляется в изобарических условиях в камере высокого давления при статическом давлении буферного (инертного) газа аргона до 2000 бар. Введенная энергия (или изменение энтальпии $\Delta H(t)$) определяется путем измерения тока $I(t)$ и падения напряжения $e(t)$ между потенциальными зондами в средней части образца:

$$\Delta H_{298} = H(T) - H(298) = \frac{1}{m} \int_0^t [I(t)e(t) - \varepsilon_T \sigma S(T(t)^4 - T_0^4) - q_{\Sigma}] dt \quad (1)$$

где $H(298)$ – начальная энтальпия образца при 298 К, ε_T – интегральная излучательная способность материала образца, σ – постоянная Стефана-Больцмана, S – площадь поверхности образца, заключенной между потенциальными зондами, m – масса части образца, заключенной между потенциальными зондами, T_0 – температура окружающей образец среды, q_{Σ} – мощность тепловых потерь за счет теплопроводности в узлы крепления образца и теплоотдачи в буферный газ, t – время, а T – термодинамическая температура образца.

Температурные измерения выполняются двухканальным оптическим пирометром, реализующим метод спектральных отношений. Таким образом, измеряя температуру поверхности образца во время эксперимента $T(t)$, ток $I(t)$ и напряжение $e(t)$, можно определить температурную зависимость изменения энтальпии $\Delta H_{298}(T)$, а также теплоемкости $C_p(T)$, прямыми расчетами или путем дифференцирования аналитического выражения для изменения энтальпии:

$$C_p(T) = \frac{d\Delta H_{298}}{dT} = \frac{1}{m} \frac{[I(t)e(t) - \varepsilon_T \sigma S(T(t)^4 - T_0^4) - q_{\Sigma}]}{dT/dt} \quad (2)$$

Величина теплоты плавления определяется по термограммам нагрева в координатах энтальпия (ΔH_{298}) – температура (T), исходя из разницы вложенных энергий между точками начала и окончания плато плавления. Значение эффективного электросопротивления образца можно получить прямым расчетом из измеряемых величин тока, напряжения и размеров образца.

$$\rho_{эл} = \frac{e}{I} * \frac{S}{l} = \frac{R * S}{l}, \quad (3)$$

где R - эффективное сопротивление образца, S - площадь поперечного сечения образца, а l - длина образца, заключенная между зондами. Для нахождения удельного сопротивления материала необходимо также учитывать линейное расширение образца, меняющее как сечение образца, так и, за счёт подвижной конструкции цанг, в той же мере его длину. Расширение образца фиксируется как напрямую с помощью теневой видеосъемки, так и с помощью регистрации собственного теплового свечения нагретого образца. Для корректного измерения величины расширения образца в случае высокого давления (1 кбар) необходимо использовать для измерения размеров образца получаемое фотокамерой изображение его собственного теплового свечения.

Общие принципы разработанной методики схематически изображены на нижеследующем рисунке.

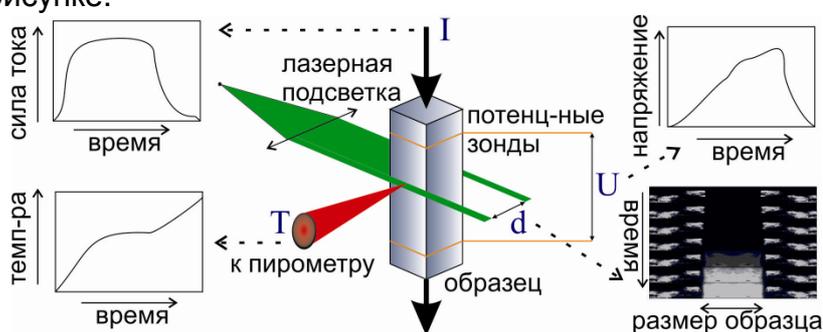


Рис. 1. Принципы методики импульсного электрического нагрева

Данная методика обладает рядом значительных преимуществ. Среди них следует особо выделить возможность прекращения нагрева при достижении заданной температуры. Остановив нагрев, можно провести более точные измерения температуры (посредством усреднения большего числа точек на плато, следующем после выключения тока), а также геометрического размера нагретого образца при практически неизменной температуре. Кроме того, важным усовершенствованием метода является возможность построения квазистационарных экспериментальных точек на зависимости $\Delta H_{298}(T)$ при прекращении нагрева образцов при различных скоростях нагрева в пределах 10^6 - $5 \cdot 10^7$ К/с. При предложенном подходе постоянная величина энтальпии будет являться доказательством того, что структурные фазовые переходы не влияют на измеряемые свойства, а нагрев протекает достаточно однородно. Как известно, эвтектические составы плавятся однородно и конгруэнтно,

без изменения состава фаз. Поэтому регистрация зависимости температуры плавления системы Mo-C эвтектического состава от скорости нагрева является наглядной проверкой гипотезы об однородном нагреве и конгруэнтном плавлении. В работе экспериментально подтверждено, что изменение скорости нагрева в пределах 10^6 - 10^7 K/c не приводит (в пределах погрешности) к изменению яркостной температуры плавления системы Mo-C эвтектического состава, что свидетельствует о высокой однородности и гомогенности исследуемых образцов.

Другим важным преимуществом созданной установки является подвижная конструкция одной из цанг, позволяющая ей перемещаться вдоль оси образца при его расширении без нарушения качественного электрического контакта. Данная особенность крепления образцов позволяет работать с ломкими материалами, такими например, как карбиды тугоплавких металлов. Необходимо отметить, что именно трудность изготовления однородных образцов и хрупкость этих материалов осложняет их исследование методом быстрого электрического нагрева.

Методика измерения термического расширения с помощью теневой фотосъемки также была подвергнута модификации. Возможность прямого измерения линейного термического расширения исследуемого образца по тепловому свечению является важным преимуществом методики, позволяющим работать при высоком статическом давлении окружающего газа.

Наконец, прямое измерение температуры образца по тепловому излучению его поверхности с помощью двухканального пирометра позволяет получать данные о его истинной температуре напрямую, без необходимости привязки к плато плавления, а, следовательно, и без необходимости достижения образцом температуры плавления.

Необходимо также упомянуть возможность исследования фазовых превращений в системе металл-углерод с помощью разработанной методики. Прекращение нагрева при заданной температуре позволяет сохранить в целостности исследуемый образец, который затем может быть подвергнут рентгенографическим и микроскопическим исследованиям. Полученные данные о фазовой структуре металл-углеродной системы известной стехиометрии, претерпевшей быстрый (порядка 10^6 - 10^7 K/c) нагрев и быстрое охлаждение, могут позволить получить сведения о наличии и температуре фазовых переходов, что для систем, подобных Mo-C, представляет несомненный интерес.

На рисунке 2 показана блок-схема экспериментальной установки, основными элементами которой являются: камера высокого давления, система высокого давления, высоковольтный импульсный источник тока, быстродействующий пирометр, система регистрации электрических величин и обработки данных. В главе 1 рассмотрены наиболее важные узлы установки: система высокого давления, система управления импульсом, система теневой фотосъемки и система сбора

данных. Основные характеристики используемого оборудования отражены в таблице 1.

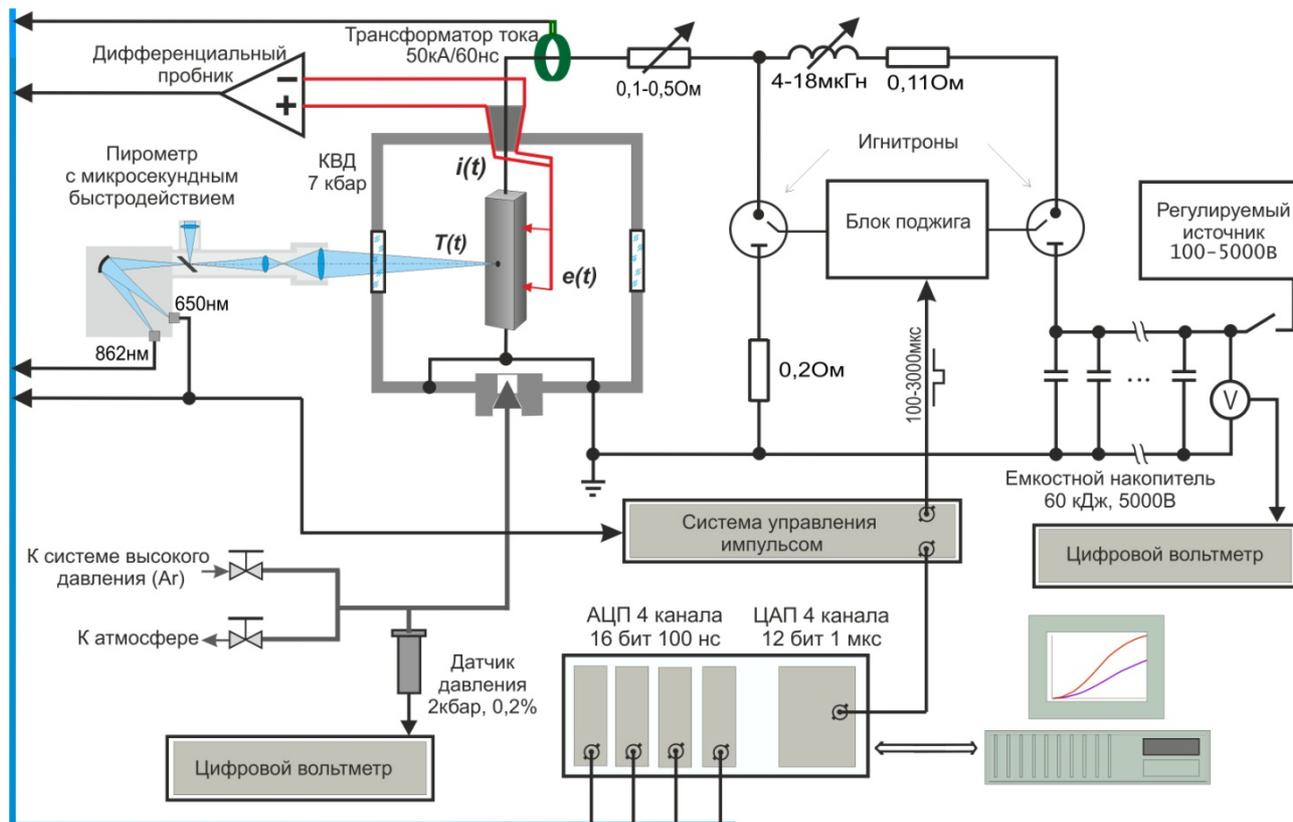


Рис. 2. Схема установки с нагревом образца импульсом электрического тока в условиях высокого статического давления буферного газа

Таблица 1

Основные характеристики узлов экспериментальной установки

Трансформатор тока ION Physics Corporation CM-1-S	Максимальное напряжение 50 кА, время нарастания 60 нс
Дифференциальный пробник Tektronix P5210A	Максимальное напряжение 2200 В
Специально разработанный двухканальный пирометр	Длины волн 650 нм и 862 нм, диапазон 1600-7000 К
Световодный лазер подсветки Laser Quantum	Длина волны 532 нм, мощность 500 мВт
Скоростная фотокамера ВидеоСпринт	Экспозиция до 2 мкс, 1280 пикселя в строке, 10 бит
Компрессор Newport Scientific 46-14060-2	Коэффициент 1:14, максимальное давление 2000 бар
Система обработки данных GAGE CS-1610	4 канала, разрядность 16 бит, временной шаг 100 нс

В главе 1 подробно описан специально разработанный для измерения яркостной и цветовой температур быстродействующий двухканальный пирометр,

описана методика его калибровки и определения погрешности измерений. Пирометр калибровался по высокотемпературной модели АЧТ с излучательной полостью из колец пиролитического графита, в диапазоне 1773-3273 К относительная инструментальная погрешность не превышала 0,25 %, а быстродействие 5 мкс. Для определения температуры системы Мо-С хорошо выполнялось приближение серого тела и погрешность измерения температуры не превышала ± 2 % при использовании метода спектральных отношений. В экспериментах с графитом использовалось предположение о постоянстве излучательной способности пирографита в области высоких температур с использованием литературных данных [2].

Таким образом, в главе 1 приведен краткий обзор основных нестационарных методов экспериментального исследования энтальпии и теплоемкости тугоплавких веществ. Обоснован выбор для исследования металл-углеродных систем методики импульсного электрического нагрева. Приведено подробное описание созданной новой экспериментальной установки с выключением импульса по сигналу от пирометра. Детально описана разработанная методика проведения экспериментов по импульсному электрическому нагреву с образцами из металл-углеродных соединений, представляющая значительную трудность вследствие хрупкости материала и наличию микронеоднородностей, проявляющихся в области неомогенности.

Глава 2 в основном посвящена проверке выбранной методики и проверке работы экспериментальной установки для исследования теплофизических свойств тугоплавких электропроводящих веществ. Для этого на созданной экспериментальной установке были исследованы вещества с хорошо известными свойствами, в частности был проведен ряд экспериментов с образцами из молибдена и тантала. Анализ полученных данных по энтальпии, теплоемкости, удельному электрическому сопротивлению тантала и линейному расширению тантала и молибдена продемонстрировал соответствие в пределах погрешности измерений с имеющимися литературными данными.

Таким образом, в главе 2 продемонстрирована успешная апробация экспериментальной методики и созданной экспериментальной установки на примере тантала и молибдена. Полученные данные по электросопротивлению, удельной энтальпии и теплоемкости хорошо согласуются со справочными.

На рисунке 3 приведены полученные экспериментальные данные по линейному термическому расширению тантала в области температуры плавления. Три точки при температурах ниже 2500 К получены методом теневой фотосъемки, три точки при более высоких температурах получены с помощью регистрации изображения теплового свечения нагретого образца.

Дополнительно, для проверки корректности выбранной экспериментальной методики было проведено моделирование эксперимента с параметрами образца и

нагрева, соответствующими реальным параметрам созданной экспериментальной установки. Была произведена оценка погрешностей метода, связанных с теплотерями в окружающий газ и в узлы крепления образца в ходе эксперимента, суммарная величина обусловленных этим погрешностей по энергии составила менее 1%. Показано, что возникающее при пропускании импульса тока характерной величины 5 кА магнитное давление внутри образца составляет около 20 бар, что представляет собой несущественную величину при внешнем давлении в 500-1000 бар. Учтено перераспределение тока в объеме образца за счет действия скин-эффекта, составляющее, согласно расчетам, не более 0,3%. Выполнена оценка оптических искажений измерения расширения образца, обусловленных прогревом окружающего образец газа, показано, что для больших давлений окружающего газа (1 кбар) такие искажения могут сравняться по величине с измеряемым термическим расширением, сделан вывод о необходимости фотофиксации собственного свечения образца при больших давлениях газа.

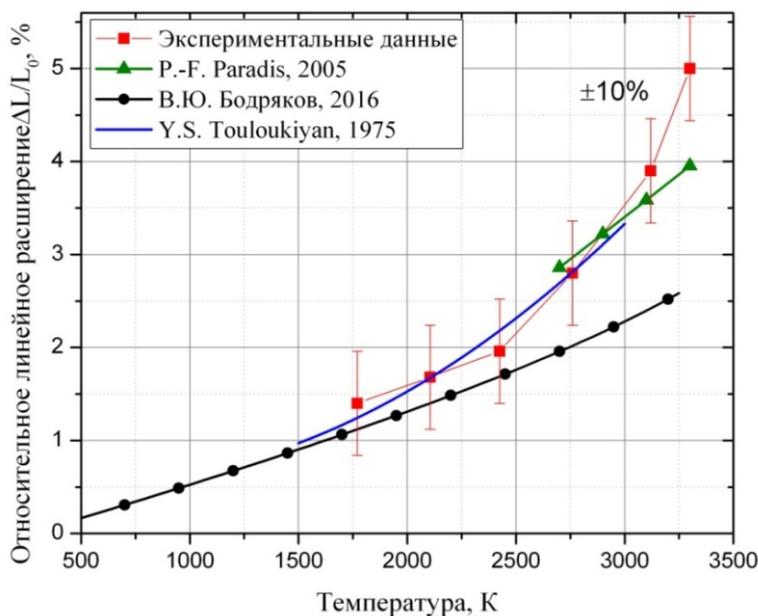


Рис. 3. Линейное термическое расширение тантала в сравнении с [3], [4] и [5]

Численное моделирование эксперимента и проведенные расчеты позволили оценить погрешности метода, связанные с теплотерями в ходе эксперимента, а также с возникающим при пропускании импульса тока высокой плотности магнитным давлением внутри образца и с перераспределением тока в объеме образца за счёт действия скин-эффекта. Показано, что упомянутые систематические погрешности метода значительно меньше погрешностей измерительной техники и не превышают десятых долей процента. Выполнена оценка оптических искажений измерения расширения образца за счет прогрева окружающего газа.

В главе 3 подробно рассматриваются результаты экспериментального исследования комплекса теплофизических свойств системы Mo-C эвтектического

состава. В настоящее время данные относительно теплофизических свойств системы Mo-C эвтектического состава в области высоких температур и области плавления отсутствуют, а данные для стехиометрического состава карбида Mo₂C в различных литературных источниках демонстрируют заметный разброс [4-5] и нуждаются в уточнении.

В главе 3 дан обзор имеющихся литературных данных по удельной теплоемкости и энтальпии составов системы Mo-C с близкой стехиометрией. Проведено сравнение указанных значений энтальпии системы Mo-C с данными, полученными на созданной экспериментальной установке. Определены величины погрешностей полученных экспериментальных данных. Для удельной энтальпии погрешность составляет $\delta\Delta H = 3\%$, удельной теплоемкости $\delta C_p = 4\%$, удельного сопротивления $\delta\rho_{эл} = 3\%$, относительного линейного расширения $\delta\Delta L/L_0 = 10\%$, теплоты плавления $\delta H_{пл} = 6\%$.

Величина истинной температуры плавления, полученная на основании 5 экспериментов, составила 2860 ± 28 K, что в пределах погрешности соответствует высокоточным данным стационарных экспериментов (2856 K).

Для обработки данных по удельной энтальпии и теплоемкости MoC_{0,82} использовалась методика, учитывающая вакансионный вклад в виде экспоненциального члена, описанная, например, в [7]. Данный метод расчета теплоемкости обоснован и используется для описания поведения материалов, не меняющих свою кристаллическую структуру в процессе нагрева (к примеру, для чистых металлов). Данный подход был использован для эвтектического MoC_{0,82}, чтобы отразить полученный в экспериментах ускоренный рост теплоемкости при приближении к температуре плавления, хотя в процессе нагрева кристаллическая структура материала может претерпевать изменения.

Для описания средней изобарной теплоемкости было использовано следующее уравнение:

$$\overline{C_p} = a + bT + \Delta\overline{C_p}, \quad (4)$$

где первые два члена представляют линейную зависимость теплоемкости в области температур $1600 \text{ K} < T < 1850 \text{ K}$, полученную из экспериментальных данных по удельной энтальпии и экстраполированную в область высоких температур вплоть до $T_{пл}$. Член $\Delta\overline{C_p}$ отвечает за прирост средней теплоемкости за счет вклада термических вакансий и определяется по формуле:

$$\Delta\overline{C_p} = \frac{\Delta H_V}{T - 298} = \frac{AE}{T - 298} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (5)$$

где A – энтропийный множитель, а E – энергия образования вакансий [7].

Коэффициенты, входящие в экспоненциальный член, подбирались во всем температурном диапазоне 1600-2800 K. Таким образом из экспериментальных

данных были найдены усредненные коэффициенты $E/R = 34251,2 \text{ K}$; $AE = 8,47686 * 10^6 \text{ Дж/моль}$.

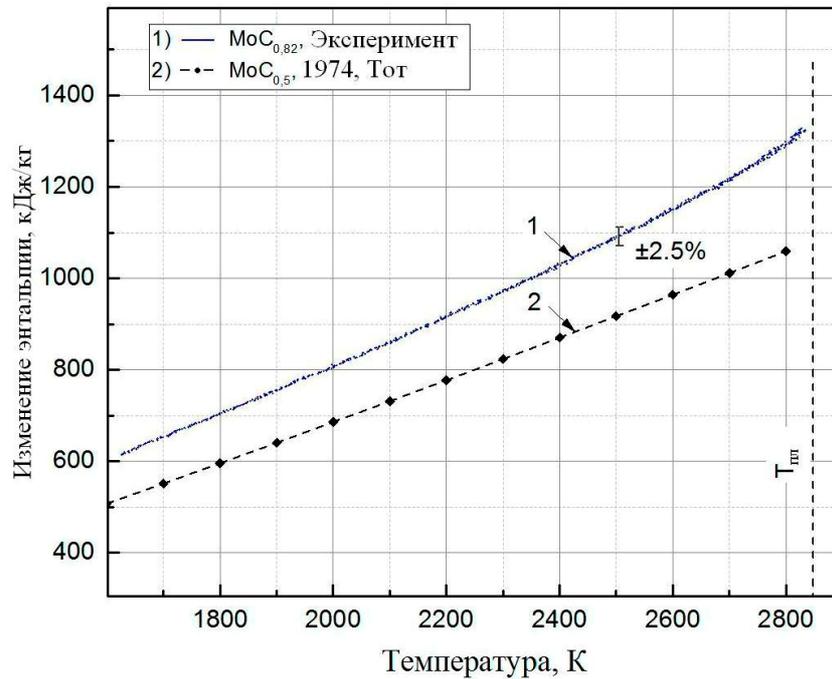


Рис. 4. Экспериментальная зависимость удельной энтальпии $\text{MoC}_{0,82}$ от температуры в сравнении с данными для стехиометрического карбида из [6]

Полученные данные по изменению удельной энтальпии в области температур 1600-2800 К, представленные на рисунке 4, можно аппроксимировать следующим уравнением:

$$\Delta H_{298} = -105,03175 + 0,38668 * T + 3,47902 * 10^{-5} * T^2 + 8,47686 * 10^6 \exp\left(\frac{-34251,2}{T}\right) \left(\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}\right) \quad (6)$$

Получившийся аппроксимационный полином для удельной теплоемкости имел следующий вид:

$$C_p = 389,68 + 6,695804 * 10^{-2} * T + \frac{2,90058 * 10^{11}}{T^2} * \exp\left(\frac{-34251,2}{T}\right) \left(\frac{\text{Дж}}{\text{кг} * \text{К}}\right) \quad (7)$$

Из коэффициентов, входящих в экспоненциальный член, можно получить оценку для величины энергии образования вакансий $E_{\text{вак}} = 2,9 \text{ эВ}$.

Исходя из полученных экспериментальных данных для вложенной энергии можно сделать вывод, что возможные кристаллические фазовые переходы, которые $\text{MoC}_{0,82}$ претерпевает в процессе нагрева, не противоречат описанию температурных зависимостей теплоемкости единым аналитическим уравнением, справедливым во всем диапазоне температур 1600-2800 К, и их влиянием можно пренебречь. Аналогичный вывод следует также и для изменения энтальпии.

На рисунке 5 представлена температурная зависимость удельной теплоемкости $\text{MoC}_{0,82}$ при температурах 1600-2800 К.

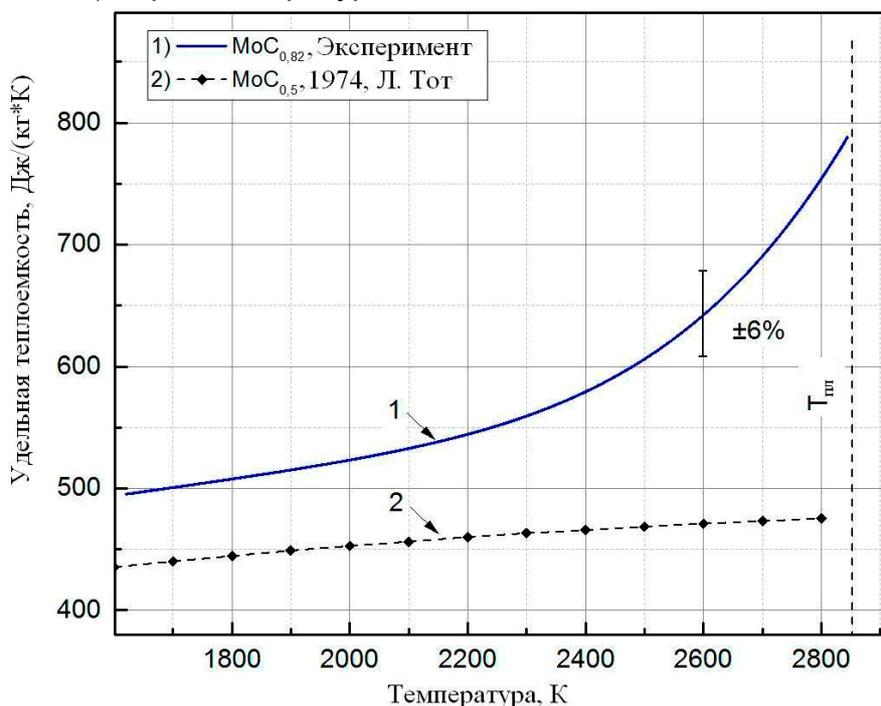


Рис. 5. Полученная экспериментальная зависимость удельной теплоемкости $\text{MoC}_{0,82}$ от температуры в сравнении с данными для стехиометрического карбида из [6]

Теплота плавления определялась по разнице вложенной энергии между точками начала и окончания горизонтального плато плавления, как показано на рисунке 6. Средняя теплота плавления $\text{MoC}_{0,82}$, полученная на основании пяти экспериментов, составила $H_{\text{пл}} = 298 \pm 18$ Дж/г.

В главе 3 также приводятся экспериментальные данные по электрическим свойствам системы Мо-С эвтектического состава и ее термическому расширению. Удельное электросопротивление и линейное расширение карбидов тугоплавких металлов в первую очередь зависят от их кристаллической структуры, которая определяется как элементным составом, так и условиями получения: максимальной температурой спекания (плавления), скоростью охлаждения и др. Таким образом, значения электросопротивления и линейного расширения даже для систем с близкой стехиометрией могут демонстрировать значительное расхождение. Решением этой проблемы может послужить непосредственное экспериментальное исследование конкретных материалов.

В главе 3 также выполнен анализ полученных данных по удельному электросопротивлению $\text{MoC}_{0,82}$ в области температур до 2800 К при статическом давлении окружающего газа (Ar) 300-500 бар. Необходимость проведения экспериментов при высоком давлении обусловлена наличием в исследуемом веществе свободного углерода, который в процессе сублимации при нагреве может

приводить к возникновению механических напряжений и шунтирующего электрического разряда, что приводит к разрушению образца до достижения температуры плавления. Высокое давление позволяет успешно бороться с этим эффектом.

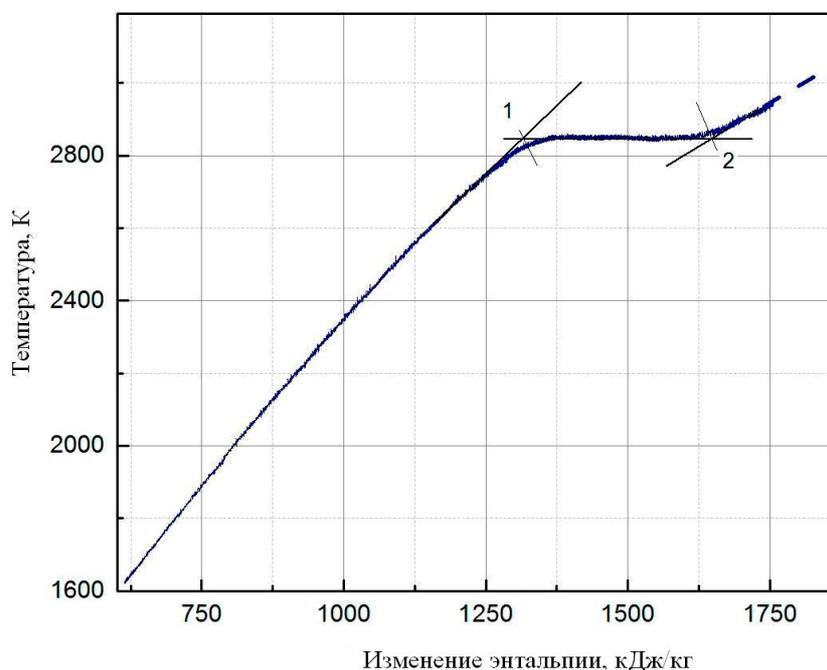


Рис. 6. Экспериментальная термограмма плато плавления $\text{MoC}_{0,82}$

Для расчета температурной зависимости сопротивления при $T < 1600 \text{ K}$ использовалась аппроксимация полученных значений удельной энтальпии $\text{MoC}_{0,82}$ в сторону низких температур. Проведенные эксперименты показали, что характер зависимости для эвтектического состава подобен зависимости для стехиометрического карбида $\text{MoC}_{0,5}$ [8]. Более высокое значение электросопротивления для $\text{MoC}_{0,82}$ можно объяснить наличием в веществе свободного углерода.

Удельное электросопротивление системы Mo-C эвтектического состава без учёта расширения в области температур до 2000K описывается зависимостью:

$$\rho_{\text{эл.}} = 8,59137 + 0,24508 * T - 2,12252 * 10^{-4} * T^2 + 1,0157 * 10^{-7} * T^3 - 1,91606 * 10^{-11} * T^4 \text{ (мкОм * см)} \quad (8)$$

При больших температурах ($T > 2000 \text{ K}$) вплоть до температуры плавления удельное сопротивление можно считать постоянным и равным $\rho_{\text{эл.}} = 157 \pm 5 \text{ мкОм * см}$. Обработка полученных экспериментальных данных по линейному термическому расширению $\text{MoC}_{0,82}$ в интервале температур 2350-2800 K дала величину $\alpha = (10,1 \pm 0,6) * 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Свойства нестехиометрических составов с избыточным содержанием углерода могут быть подвержены влиянию включений свободного углерода при быстром нагреве до высоких температур. Отсюда следует, что изучение

термического расширения графита представляется интересным с точки зрения его возможного влияния на механическую устойчивость карбидных образцов.

Таким образом, в главе 3 представлены полученные экспериментальные данные по удельной теплоёмкости и энтальпии $\text{MoC}_{0,82}$ при температурах от 1600 К до $\sim T_{пл}$, определена теплота плавления. Проведен анализ полученных данных по линейному расширению и удельному сопротивлению эвтектического состава $\text{MoC}_{0,82}$ в области температур 1600-2800 К при статическом внешнем давлении 300-500 бар.

В главе 4 Кристалл графита обладает гексагональной решеткой и является основным представителем класса слоистых кристаллов. Как известно, отличительной чертой таких кристаллов является выраженная анизотропия физических свойств в направлениях параллельном и перпендикулярном формирующим кристалл слоям атомов. Изучение особенностей протекания физических процессов в слоистых кристаллах представляет интерес, например, в связи с перспективами обнаружения в них эффектов, присущих низкоразмерным (двумерным) системам. Таким образом, экспериментальные исследования термического расширения квазимонокристаллического графита в области высоких температур представляют интерес с фундаментальной точки зрения.

В качестве исследуемого вещества был выбран пиролитический графит производства «НИИ графит» с плотностью $2,18 \text{ г/см}^3$. Было проведено 46 экспериментов, в каждом из которых исследуемый образец представлял собой параллелепипед размерами порядка $1*1*10 \text{ мм}$. Эксперименты проводились при статическом давлении аргона около 1 кбар. Образцы за время $\sim 1,5 \text{ мс}$ нагревались до температуры плавления, о чем можно судить по наличию плато плавления на термограммах. Характерная термограмма нагрева, а также кривые тока и напряжения приведены на рисунке 7. Используя величину излучательной способности из [2] с учетом поправки на длину волны, получаем, что средняя температура плавления пиролитического графита для шести экспериментов составляет $4800 \pm 100 \text{ К}$. В ходе эксперимента измерялись также ток и напряжение на образце, откуда, зная массу образца, можно было получить значение вложенной энергии. Полученные значения изменения энтальпии графита соответствовали ожидаемым для каждой данной температуры [9].

Измерение линейного расширения графита осуществлялось рассмотренным в главе 1 способом, путем фотофиксации собственного свечения нагретого образца, однако в методику были внесены изменения, обусловленные активной сублимацией графита при высоких температурах.

Для исключения влияния оптических искажений в парах, над поверхностью графита, на которую обращен объектив камеры, размещалась пластинка из оптического стекла марки К8. Толщина стекла составляла 0,3 мм, а размеры порядка $2 * 8 \text{ мм}$. Стекло находилось близко к одной из поверхностей образца, практически

полностью устраняя искажения изображения, обусловленные парами. Тем не менее, в области, где происходило измерение размеров, т.е. в поле зрения высокоскоростной видеокамеры, соприкосновения стекла и образца не было.

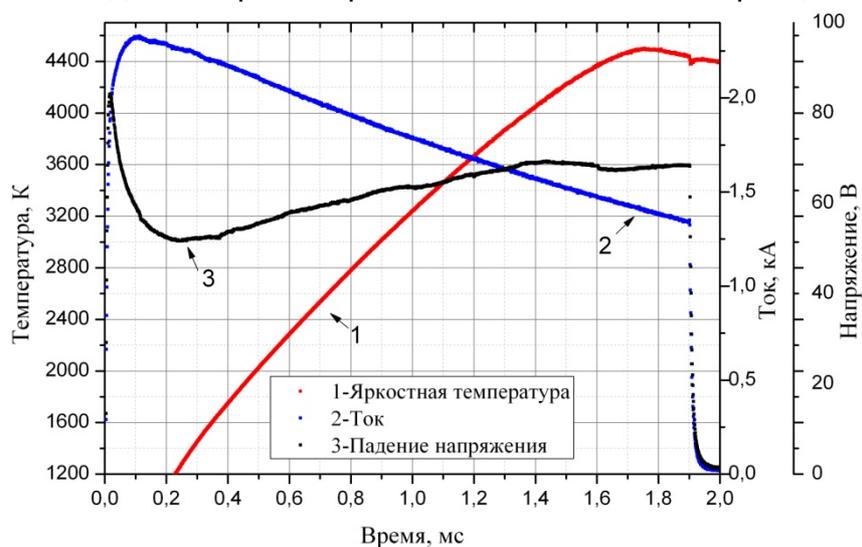


Рис. 7. Характерная зависимость температуры, тока и напряжения от времени для образца из пиролитического графита

Полученный аппроксимационный полином для зависимости коэффициента линейного расширения пирографита в направлении, перпендикулярном слоям, в области температур 3300-4800 К выглядит следующим образом:

$$\alpha_{\perp} = -7,42 * 10^{-5} + 3,1 * 10^{-8} * T [K^{-1}] \quad (9)$$

При этом значение среднего коэффициента линейного расширения графита в направлении, перпендикулярном слоям, на данном температурном промежутке равняется $\bar{\alpha}_{\perp} = 4,83 \pm 0,37 * 10^{-5} K^{-1}$.

Полученная экспериментальная зависимость относительного линейного расширения пиролитического графита представлена на рисунке 8. Штриховыми линиями даны аппроксимационные кривые для полученных экспериментальных данных с учетом постоянного на исследуемом температурном промежутке коэффициента термического расширения (КТР) в направлении, параллельном слоям, и линейной температурной зависимости КТР в направлении, перпендикулярном слоям.

Определить аналитический характер зависимости линейного расширения в направлении, параллельном слоям, для пиролитического графита из экспериментальных данных затруднительно вследствие значительного разброса экспериментальных точек. Однако из представленного графика следует, что на промежутке 3300-4800 К рост относительного термического расширения аналогичен таковому при более низких температурах. Отсюда следует вывод, что КТР пиролитического графита в направлении, параллельном слоям, в области температур 3300-4800 К можно принять равным $\bar{\alpha} = 4,65 * 10^{-6} K^{-1}$.

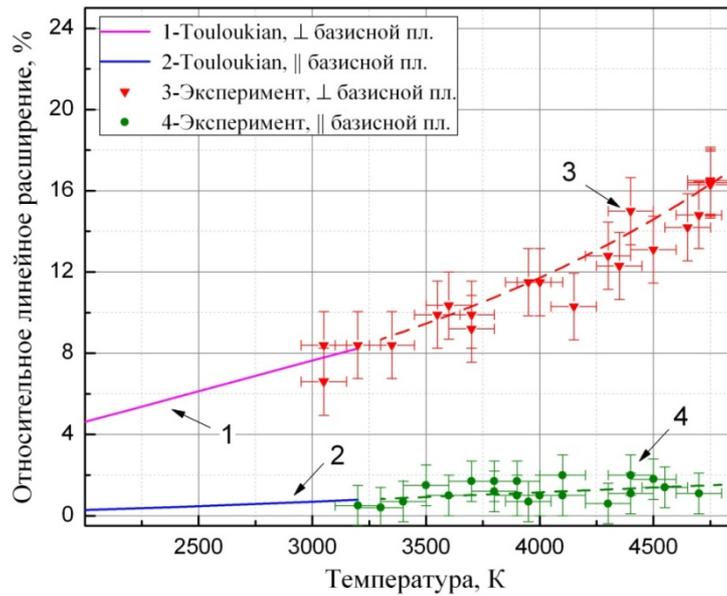


Рис. 8. Полученные данные по величине линейного термического расширения пиролитического графита в сравнении со справочником [10]

Из полученных зависимостей относительного расширения пиролитического графита в перпендикулярном и параллельных базисной плоскости направлениях можно рассчитать зависимость плотности графита от температуры в указанном диапазоне температур. На рисунке 9 представлена зависимость относительной плотности пирографита от температуры в сравнении с литературными данными [10-12]. Построенная на основании экспериментальных точек кривая соответствует давлению 1 кбар, т.е. 0,1 ГПа. КТР в направлениях, перпендикулярном и параллельном слоям, считался постоянным. Для пересчета зависимости плотности от введенной энергии, представленной в [11] в зависимость плотности от температуры использовались зависимость удельной энтальпии от температуры для графита, опубликованная в ГСССД [9].

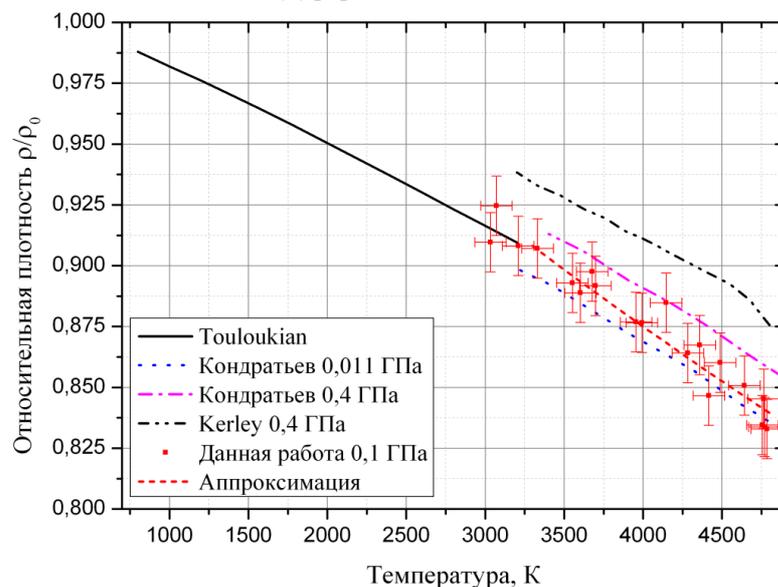


Рис. 9. Относительная плотность пирографита в сравнении с работами [10-12]

Таким образом, средний объемный коэффициент термического расширения на интервале 3300-4800 К можно рассчитать как

$$\bar{\beta} = \bar{\alpha}_{\perp} + 2\bar{\alpha} = 5,76 * 10^{-5} K^{-1} \quad (10)$$

Считая аппроксимацию КТР пирографита в направлении, перпендикулярном слоям, лежащей около точки плавления ближе к полученным экспериментальным данным, чем аппроксимацию константой, можно получить значение плотности и расширения при этой температуре. С учетом того, что начальная плотность исследуемого графита составляла 2,18 г/см³, плотность вещества в точке начала плавления составляет 1,82 г/см³, а изменение объема составляет 16,5 %.

Таким образом, в главе 4 представлены результаты измерения изобарного линейного термического расширения пиролитического графита в направлениях, перпендикулярном и параллельном базисной плоскости, в области температур 3300-4800 К при статическом внешнем давлении 1 кбар и проведен их анализ.

Заключение

Данная работа посвящена исследованию теплофизических свойств тугоплавкой металл-углеродной системы MoC_{0,82} в области температур 1600-2900 К. Создана экспериментальная установка и методика для исследования тугоплавких электропроводящих материалов с возможностью отключения греющего импульса и прямым измерением температуры. Получены новые данные по ряду теплофизических и электрических свойств системы Mo-C эвтектического состава, а также изобарному термическому расширению пиролитического графита.

Основные результаты работы:

- Создана экспериментальная установка (с возможностью прекращения нагрева при достижении заданной температуры) для исследования теплофизических свойств тугоплавких электропроводящих материалов в области высоких температур (1600-5000 К) и давлений (до 2 кбар).
- Разработана методика исследования удельных энтальпии, теплоемкости, электросопротивления и линейного расширения тугоплавких карбидных систем в области плавления.
- Измерено изменение удельной энтальпии системы Mo-C эвтектического состава в области температур 1600-2800 К.
- Измерена удельная изобарная теплоемкость системы Mo-C эвтектического состава в области температур 1600-2800 К.
- Получено значение теплоты плавления системы Mo-C эвтектического состава.
- Получено значение коэффициента термического расширения системы Mo-C эвтектического состава в области температур 2350-2800 К.
- Измерено удельное электросопротивление системы Mo-C эвтектического состава в области температур до 2800 К.

- Измерено изобарное относительное линейное расширение пиролитического графита в направлении, перпендикулярном и параллельном базисной плоскости, в интервале температур 3000-4800 К.

Список цитируемой в автореферате литературы:

1. *A. Kondratyev, S. Muboyajan, S. Onufriev, A. Savvatimskiy* The application of the fast pulse heating method for investigation of carbon-rich side of Zr-C phase diagram under high temperatures // *J. Alloys and Compounds*. – 2015. – Vol. 631. – P. 52-59.
2. *A.V Baitin, A.A. Lebedev, S.V. Romanenko, V.N. Senchenko, M.A. Sheindlin* The melting point and optical properties of solid and liquid carbon at pressures up to 2 kbar // *High Temp.-High Press.* – 1990. – Vol. 21. – P. 157-170.
3. *P.-F. Paradis, T. Ishikawa* Thermophysical properties of molten refractory metals measured by electrostatic levitator // *J. Electron. Mater.* – 2005. – Vol. 34. - № 12. – P. 1526-1532.
4. *В.Ю. Бодряков* Корреляция температурных зависимостей теплового расширения и теплоемкости вплоть до точки плавления тантала // *ТВТ.* – 2016. – Том 54. – № 3. – С. 336-342.
5. *Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, P.D. Desai* Thermal Expansion: Metallic Elements and Alloys // *New York: IFI/Plenum, 1975.* – Vol. 12.
6. *Л. Том.* Карбиды и нитриды переходных металлов – М.: Мир, 1974. – 296 с.
7. *В.Я. Чеховской, В.Д. Тарасов, Н.В. Григорьева* О вкладе равновесных вакансий в калорические свойства ванадия // *ТВТ.* – 2011. – Т. 49. – Вып. 6. – С. 856-861.
8. *G.V. Samsonov, V.S. Sinelnikova* The resistivity of refractory compounds at high temperatures // *Poroshkovaya Metallurgiya.* – 1962. – Vol. 4. – P. 59-62.
9. ГСССД 25-90, Графит квазимонокристаллический УПВ-1Т. Изобарная теплоемкость, энтальпия и энтропия в диапазоне температур 298,15...4000 К // М.: Издательство стандартов. – 1991. – 12 с.
10. *Y.S. Touloukian, R.K. Kirby, R.E. Taylor, T.Y.R. Lee* Thermophysical Properties of Matter. Thermal Expansion: Nonmetallic Solids // *New York: IFI/Plenum, 1977.* – Vol. 13.
11. *A.M. Kondratyev, V.N. Korobenko, A.D. Rakhel* Experimental study of liquid carbon // *J. Phys. Condens. Matter.* – 2016. – Vol. 28, № 26. – P. 265501.
12. *G.I. Kerley, L.C. Chhabildas* Multicomponent-Multiphase Equation of State for Carbon // *Sandia report SAND2001-2619.* – 2001. – 50 p.

Публикации. Основные результаты работы изложены в следующих рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК:

- 1) *В.Н. Сенченко, Р.С. Беликов,* Установка для экспериментального исследования теплофизических свойств проводящих тугоплавких веществ в окрестности их точки плавления методом импульсного нагрева, *Известия Кабардино-Балкарского Государственного Университета,* 2014, **4** (1), 22-26.

- 2) В.Н. Сенченко, Р.С. Беликов, В.С. Попов, Экспериментальная установка для исследования поведения тугоплавких металлов в области предплавления при быстром нагреве, Вестник Казанского технологического университета, 2014, **17** (21), 285-286.
- 3) Р.С. Беликов, И.К. Красюк, Т. Ринекер, А.Ю. Семенов, О.Н. Розмей, И.А. Стучебрюхов, М. Томут, К.В. Хищенко, "Отрицательные давления и откол в мишенях из графита при нано- и пикосекундном лазерном воздействии", Квант. электроника, 2015, **45** (5), 421–425.
- 4) V.N. Senchenko, R.S. Belikov and V.S. Popov, Experimental investigation of refractory metals in the premelting region during fast heating, Journal of Physics: Conference Series **653** (2015) 012100.
- 5) I.K. Krasuyuk, A.Yu. Semenov, I.A. Stuchebryukhov, R.S. Belikov, K.V. Khishchenko, O.N. Rosmej, T. Rienecker, A. Schoenlein and M. Tomut, Investigation of the spall strength of graphite using nano- and picosecond laser pulses, Journal of Physics: Conference Series **653** (2015) 012002.
- 6) V.N. Senchenko, R.S. Belikov and V.S. Popov, Experimental investigation of thermophysical properties of eutectic Mo—C, graphite and tantalum at high temperatures, Journal of Physics: Conference Series **774** (2016) 012020
- 7) V.N. Senchenko and R.S. Belikov, Experimental investigation of linear thermal expansion of pyrolytic graphite at high temperatures, Journal of Physics: Conference Series **891** (2017) 012338.
- 8) V.N. Senchenko and R.S. Belikov, Experimental investigation of density of pyrolytic graphite up to melting point, Journal of Physics: Conference Series **946** (2018) 012105.
- 9) R.S. Belikov, V.N. Senchenko and S.N. Sulyanov, Experimental investigation of thermophysical properties of eutectic Re—C at high temperatures, Journal of Physics: Conference Series **946** (2018) 012106.

Беликов Р.С.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМЫ
МО-С ЭВТЕКТИЧЕСКОГО СОСТАВА И ГРАФИТА ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Автореферат

Подписано в печать		Формат 60x84/16
Печать офсетная	Уч.-изд.л.	Усл.-печ.л.
Тираж 100 экз.	Заказ N	Бесплатно

ОИВТ РАН. 125412, Москва, Ижорская ул., 13, стр. 2