

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Объединенный
институт высоких температур Российской академии наук

На правах рукописи

Беликов Роман Сергеевич

**Экспериментальное исследование теплофизических свойств системы
Mo-C эвтектического состава и графита при высоких температурах**

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Специальность 01.04.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Научный руководитель:
к.ф.-м.н. Сенченко Владимир Николаевич

Москва – 2017

Оглавление

Введение	4
Глава 1 Измерение теплофизических свойств тугоплавких металлов и их карбидов вблизи точки плавления.....	10
1 Методы экспериментального исследования энтальпии и теплоемкости тугоплавких веществ.....	11
2 Метод импульсного электрического нагрева, используемый в данной работе ...	22
3 Подготовка и крепление образцов.....	28
4 Описание экспериментальной установки.....	35
4.1 Система высокого давления.....	37
4.2 Система управления импульсом тока нагрева	38
4.3 Система измерения расширения.....	45
4.4 Пирометр.....	49
4.5 Система сбора и обработки данных	52
5 Основные результаты главы 1	55
Глава 2 Апробация экспериментальной установки на материалах с известными теплофизическими свойствами (тантал и молибден).....	56
1 Моделирование эксперимента	56
2 Оценка погрешностей метода, связанных с потерями тепла образцом	64
3 Учет магнитного давления и скин-эффекта	71
4 Оценка оптических искажений теневой фотосъемки.....	75
5 Эксперименты с тугоплавкими металлами Мо и Та	81
6 Оценка систематических погрешностей измеряемых величин.....	88
7 Основные результаты главы 2	93
Глава 3 Экспериментальное исследование теплофизических свойств металл- углеродной системы Мо-С в области высоких температур и давлений.....	95
1 Литературные данные для различных стехиометрий Мо-С.....	95
2 Анализ экспериментальных данных для эвтектического состава $\text{MoC}_{0,82}$	102
2.1 Зависимость изменения энтальпии $\text{MoC}_{0,82}$ от температуры.....	102
2.2 Зависимость удельной теплоемкости $\text{MoC}_{0,82}$ от температуры	104
2.3 Теплота плавления системы $\text{MoC}_{0,82}$ эвтектического состава.....	107

3 Линейное расширение и электросопротивление системы Мо-С эвтектического состава	109
3.1 Обзор имеющихся литературных данных по электросопротивлению и линейному расширению карбида молибдена.....	110
3.2 Анализ полученных данных для коэффициента термического расширения эвтектического состава $\text{MoC}_{0,82}$	111
3.3 Анализ полученных данных для удельного сопротивления эвтектического состава $\text{MoC}_{0,82}$	113
4 Основные результаты главы 3	117
Глава 4 Исследование термического расширения графита в области температур 3300-4800 К в изобарных условиях	118
1 Обзор литературных данных по исследованию расширения графита	119
2 Экспериментальная методика и исследуемый материал	123
3 Анализ экспериментальных данных	129
4 Основные результаты главы 4	135
Заключение.....	136
Список использованных источников	138

Введение

Актуальность темы. Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию теплофизических свойств системы молибден – углерод эвтектического состава, а также свойств пиролитического графита в области высоких температур и давлений. Карбиды тугоплавких металлов являются перспективными компонентами тугоплавких материалов, используемых в авиационной промышленности, ракетостроении, металлургии и при создании высокотемпературных атомных реакторов [1], однако их свойства при предельно высоких температурах в области плавления и в жидкой фазе остаются изученными недостаточно.

Теплофизические свойства системы Мо-С (в частности эвтектического состава) представляют практический интерес, например, при создании излучателей для высокотемпературных реперных точек температурной шкалы [2] и материалов ядерной и авиакосмической техники, значительный интерес также представляет фазовая диаграмма системы Мо-С [3]. В настоящее время экспериментальные данные по свойствам системы Мо-С эвтектического состава в области плавления отсутствуют, а для системы стехиометрического состава немногочисленны и требуют уточнения [4].

До сегодняшнего дня остается экспериментально неизученным расширение графитов при температурах выше 3300 К в изобарических условиях даже при относительно невысоких давлениях порядка 1 кбар. 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 следующем:

1. Изучение поведения свойств бинарных карбидных систем тугоплавких металлов и графита при высоких температурах и в области плавления при быстром нагреве за миллисекундные времена.

2. Разработка метода для исследования теплофизических свойств промышленных материалов, в частности, твердых смесей карбидов различных составов при их объемном нагреве до предельно высоких температур.
3. Экспериментальное исследование свойств системы Мо-С эвтектического состава, таких как: теплота плавления, удельная энтальпия, теплоемкость, термическое расширение и электросопротивление в области плавления в условиях высокого статического давления.
4. Экспериментальное исследование изобарного линейного расширения и плотности пиролитического графита при высоких температурах и в области предплавления.

Для достижения поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Создана оригинальная установка, позволяющая изучать теплофизические свойства тугоплавких электропроводящих материалов в области высоких температур (до 10 кК) и давлений (до 2 кбар), позволяющая варьировать скорости нагрева в пределах 10^6 - $5 \cdot 10^7$ К/с.
2. Разработанная методика и созданная установка протестированы на материалах с известными свойствами (Ta и Mo).
3. Получены новые данные по изобарному линейному расширению и плотности пиролитического графита в области температур 3300-4800 К.
4. Измерены удельная энтальпия, теплоемкость, электросопротивление и термическое расширение системы Мо-С эвтектического состава вплоть до температуры плавления, а также измерена теплота плавления.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. Разработана оригинальная экспериментальная методика и установка для быстрого нагрева электропроводящих веществ с выключением греющего тока в реальном времени по сигналу от пирометра, позволяющая исследовать комплекс теплофизических свойств хрупких промышленных материалов, в частности тугоплавких карбидов, до их разрушения.

2. Впервые получены данные по теплоте плавления, энтальпии, удельной теплоемкости, линейному расширению и электросопротивлению системы Мо-С эвтектического состава в области температур 1600-2800 К.
3. Впервые проведены прямые измерения изобарного линейного расширения по двум кристаллографическим направлениям слоистого кристалла пиролитического графита в области температур 3300-4800 К.

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

Научная и практическая значимость полученных результатов. Полученные в работе данные по удельным энтальпии, теплоемкости, электросопротивлению, теплоте плавления и величине термического расширения системы $\text{MoC}_{0,82}$, а также линейному расширению пиролитического графита могут быть использованы при составлении теплофизических и физических справочников, в теоретическом моделировании, а также для практических расчетов и решения прикладных 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 данных веществ, что является значимым для их практического применения и теоретического исследования.

Следует отметить, что эксперименты по определению 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 быстром нагреве.

На защиту выносятся следующие основные результаты и положения:

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 энтальпии и теплоемкости системы Мо-С эвтектического состава в области температур 1600-2800 К, и зависимость удельного электросопротивления данной системы вплоть до температуры 2800 К.
3. Значение теплоты плавления системы Мо-С эвтектического состава и коэффициента термического расширения данной системы в области температур 2350-2800 К.
4. Зависимость изобарного линейного и объемного термического расширения пиролитического графита в интервале 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).

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. Krasnyuk, 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.

Личный вклад. 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. Работа выполнена в ОИВТ РАН под руководством в.н.с. к.ф.-м.н. В.Н. Сенченко.

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

Глава 1 Измерение теплофизических свойств тугоплавких металлов и их карбидов вблизи точки плавления

Метод исследования и созданная установка нацелены на получение сведений о свойствах 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. 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, а для некоторых из них литературные данные практически отсутствуют. К примеру, свойства карбидов при высоких температурах, приведенные в справочных изданиях [5], [6], получены до температур, не превышающих 2500-3000 К, а для более высоких температур экстраполированы. Изменение состава фаз карбидов металлов при их нагреве до высоких температур вносит дополнительные трудности в интерпретацию полученных данных. Кроме того, из-за влияния обычно присутствующего в таких образцах свободного углерода возникает необходимость проводить исследования таких веществ при относительно высоком давлении окружающего газа. Значительный интерес также представляет изучение фазовых диаграмм подобных систем, данные для которых в высокотемпературной области нередко являются противоречивыми [3]. Одним из методов, подходящих для исследования карбидов, является метод быстрого объемного однородного нагрева проводников импульсом электрического тока, рассмотренный в [7-9] и примененный для исследования непосредственно карбидов, например, в [10].

В данной главе рассматриваются и анализируются различные методы исследования теплофизических свойств тугоплавких металлов и их карбидов в области высоких давлений и температур, дается описание методики подготовки и проведения экспериментов, а также подробно рассматриваются различные узлы разработанной экспериментальной установки.

1 Методы экспериментального исследования энтальпии и теплоемкости тугоплавких веществ

Современные методы исследования теплофизических свойств веществ в стационарных и квазистационарных условиях ограничены температурами порядка 3300 К. Эти ограничения вызваны такими техническими трудностями, как химические реакции, загрязнение поверхности материала, теплоперенос, испарение, потеря механической прочности и электрической проводимости и др., проявляющимися вследствие большой длительности пребывания образца при высоких температурах. Это вынуждает использовать для изучения поведения теплофизических свойств тугоплавких материалов вблизи точки плавления различные динамические методы исследований [8], [11] .

Нагрев образца может осуществляться различными способами, среди которых представлены: объемный джоулев электронагрев, нагрев лазерным и тепловым излучением, электронная бомбардировка, высокочастотный индукционный нагрев.

Среди большого многообразия нестационарных методов исследования теплофизических свойств веществ при высоких температурах можно выделить такие методики, как: левитационные методы, модуляционная калориметрия, различные методы импульсного резистивного нагрева, а также поверхностный лазерный нагрев. Остановимся подробнее на каждой из упомянутых методик.

Левитационная методика. Для того чтобы частично преодолеть проблему использования высокотемпературного контейнера и загрязнения поверхности образца, была разработана левитационная методика [12]. Впервые методику электромагнитной левитации и ее использование для исследования расплавленных металлов описал Е.С. Okress в 1952-ом году [13]. Данная методика применяется для исследования широкого спектра теплофизических свойств веществ (теплоемкость, плотность, поверхностное натяжение, вязкость и др.) вблизи их температуры плавления в твердой и жидкой фазе. Левитационная методика может быть основана как на использовании индукционного нагрева (типично для электромагнитной левитации), так и непрерывного лазерного нагрева (типично для аэродинамической

и электростатической левитации), как в экспериментах [14] и [15]. На рисунке 1 показан пример реализации левитационной методики в работе Р.-F. Paradis.

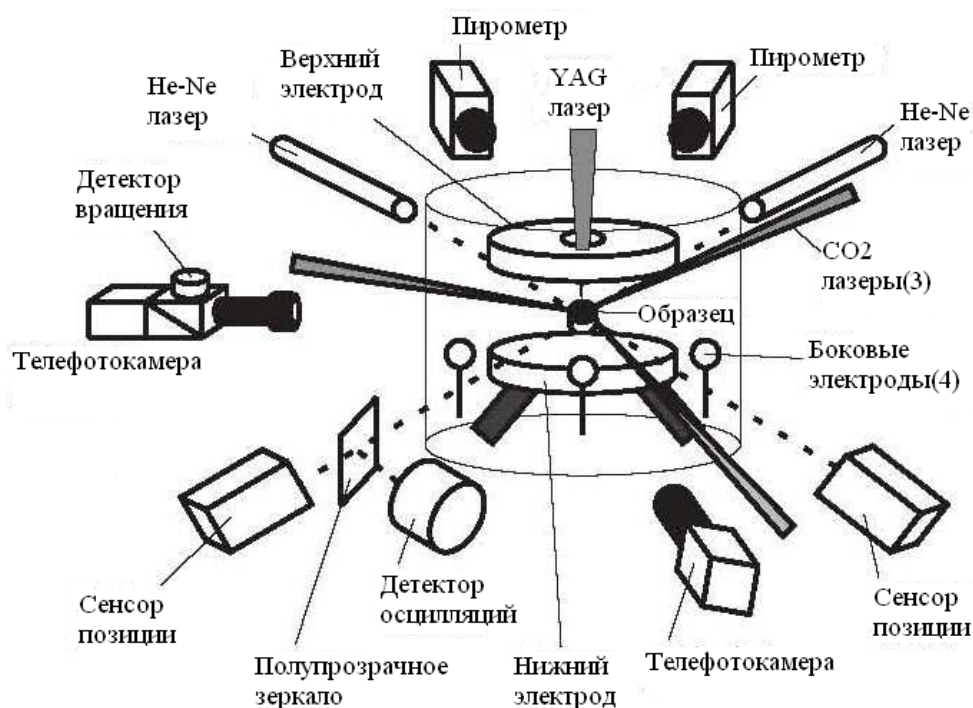


Рисунок 1 – Реализация метода электростатической левитации из работы Р.-F. Paradis с соавторами [15]

Левитационные методики обладают рядом преимуществ по сравнению с классическими стационарными методами (метод падающего калориметра и др.), так как они позволяют удерживать жидкие образцы бесконтейнерным способом, тем самым исключая как возможность химических реакций между образцом и окружающими материалами, так и контактные тепловые потери. Тем не менее, они ограничены температурами 3500-3700 К, в первую очередь из-за радиационных тепловых потерь, а также из-за проблем со стабильностью и формой левитирующей капли при высоких температурах. Кроме того, левитационные методы очень чувствительны к химическому составу среды, окружающей образец.

Модуляционная калориметрия. Одним из пионеров методики модуляционной калориметрии является Я. Крафтмахер [16]. Метод изначально был предложен Корбино еще в 1910-ом году [17], однако техника того времени не могла позволить его реализовать. Суть методики заключается в гармоническом

модулировании мощности за счет тока, греющего проволочный образец, и создании тем самым колебаний среднemasсовой температуры образца относительно некоторого среднего значения. Как правило, амплитуда составляет не более 1 К при высокотемпературных исследованиях. В результате амплитуда и фаза получаемых колебаний зависят от теплоемкости образца. В режиме высокотемпературной адиабатизации, когда среднее значение температуры не меняется, для вычисления теплоемкости материала требуется измерять лишь подводимую мощность, частоту колебаний и их амплитуду. Таким образом, данный метод является квазистационарным, а его погрешность может достигать очень малых величин, к примеру, 0,01 % [18].

Использование в данной методике периодических колебаний дает экспериментатору определенные преимущества. Если частота модуляции достаточно высока, то доля тепловых потерь составляет ничтожно малую величину. Возможность использования селективных усилителей позволяет поднять точность измерения температуры до значений, недостижимых методами нагрева образца однократным импульсом тока. На рисунке 2 представлена характерная схема установки, реализующей модуляционную методику.

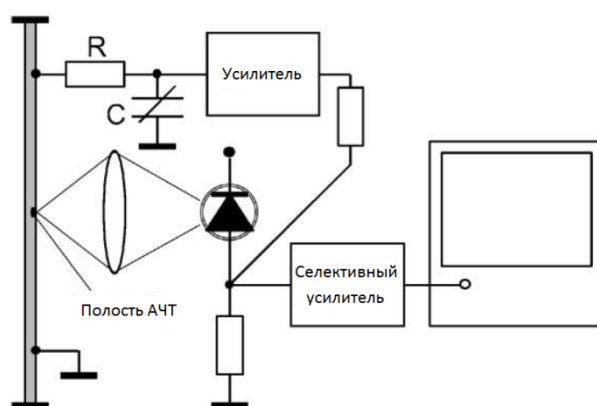


Рисунок 2 – Схема экспериментальной установки из работы Я. Крафтмахера [19]

Однако, наряду с преимуществом достижения высокой точности измерений, описанный метод имеет и ряд недостатков. В частности, его использование ограничено температурой пластической деформации проволочного образца, приводящей к нарушению его геометрии, т.е. практически температурой плавления,

а по техническим причинам, в зависимости от выбора метода измерения температуры, и более низкими значениями. Кроме того, модуляционная калориметрия не позволяет производить прямое измерение удельной энтальпии материала.

Импульсный резистивный нагрев. Другим подходом, позволяющим минимизировать негативное влияние теплотерь, загрязнения и разрушения образца, является методика импульсного резистивного нагрева. Важным преимуществом данной методики по сравнению с упомянутыми ранее является возможность достижения более высоких температур (вплоть до 10 кК). Таким образом, методика позволяет проводить эксперименты по исследованию свойств электропроводящих веществ в твердой и жидкой фазе вплоть до критической точки (как, например, в работе [20]). Возможность одновременного определения различных удельных теплофизических свойств также является отличительной чертой данного метода. Импульсная методика получила значительное развитие в 1960-х [21-23], хотя первые эксперименты по исследованию вольфрама и графитовых волокон были выполнены А.Г. Ворсингом еще в 1918 году [24].

Методы импульсного резистивного нагрева можно классифицировать следующим образом в зависимости от скорости и длительности нагрева:

Системы с субсекундным разрешением. К числу таких работ можно отнести отечественные [25], [26] и зарубежные исследования [7], [27] и [28].

Подобная методика предполагает скорости нагрева до 10^4 Кс^{-1} и позволяет определять теплофизические и электрические свойства твердых тугоплавких веществ вплоть до их температуры плавления. Температурный интервал этой методики ограничен по сути лишь температурой плавления, т.е. для тугоплавких веществ температурами порядка 4000 К, по причине развития гравитационных неустойчивостей в столбе жидкого металла. На рисунке 3 показана реализация установки, характерной для данной методики.

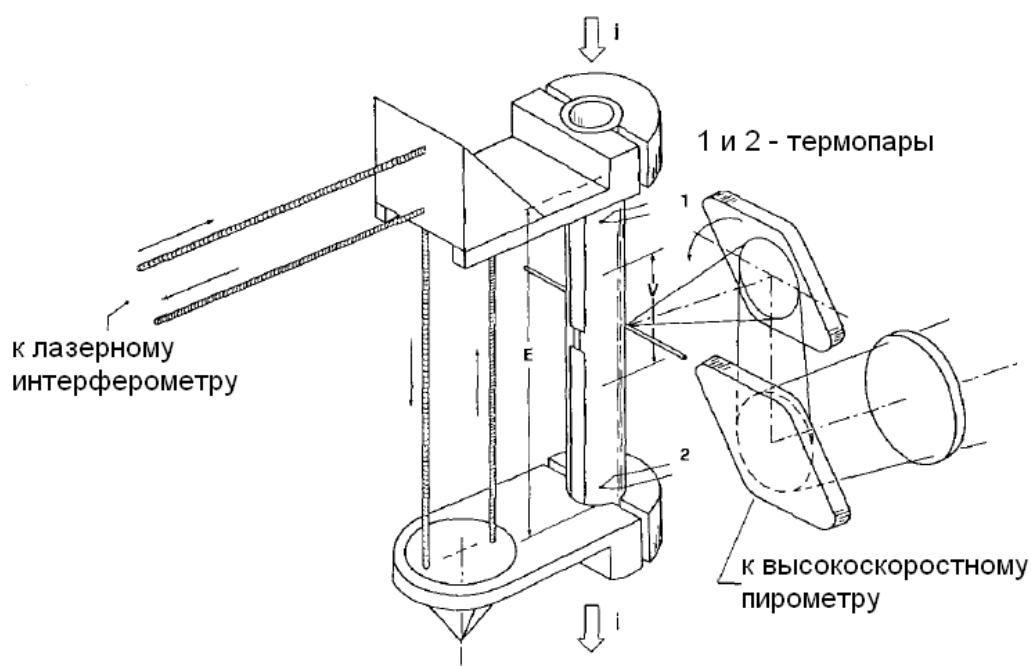


Рисунок 3 – Схема установки, описанной в работе [28]

Классиком субсекундного нагрева можно назвать американского ученого А. Цезарлиана из Национального Бюро Стандартов [29], в экспериментах которого была достигнута точность измерений свойств, сопоставимая с точностью стационарных методов. Характерная длительность нагрева в экспериментах этого автора составляет доли секунды (0,5-0,7 с), а контроль электрических величин в них выполняется с миллисекундным разрешением. В методе субсекундного нагрева могут быть использованы трубчатые образцы с внутренней полостью, имитирующей излучение абсолютно черного тела, что позволяет измерять помимо удельных теплоемкости, электропроводности, коэффициента термического расширения, температуры и теплоты фазовых переходов в твердом состоянии и температуры плавления, также и оптические свойства материала, такие как полусферическая интегральная излучательная способность и нормальная спектральная излучательная способность.

Системы с микросекундным разрешением. За последние десятилетия был создан ряд различных экспериментальных установок для исследования теплофизических свойств электропроводящих материалов в температурном диапазоне до 10 кК. Соответствующие скорости нагрева в различных экспериментах

составляли 10^6 Кс^{-1} - 10^8 Кс^{-1} . Первые работы по микросекундному нагреву были проведены русскими исследователями С.В. Лебедевым и С.Э. Хайкиным [30], эти работы дали начало развитию целого направления таких исследований в ИВТ АН СССР [31], [8], также необходимо отметить оригинальные работы [32], [33] и [20]. Основными преимуществами данной методики (по сравнению с субсекундным нагревом) являются достаточно короткая продолжительность нагрева, не позволяющая жидкому образцу разрушаться под действием гравитационных сил, и существенное сокращение радиационных тепловых потерь. На рисунке 4 представлена схема одной из установок, использующих подобную методику.

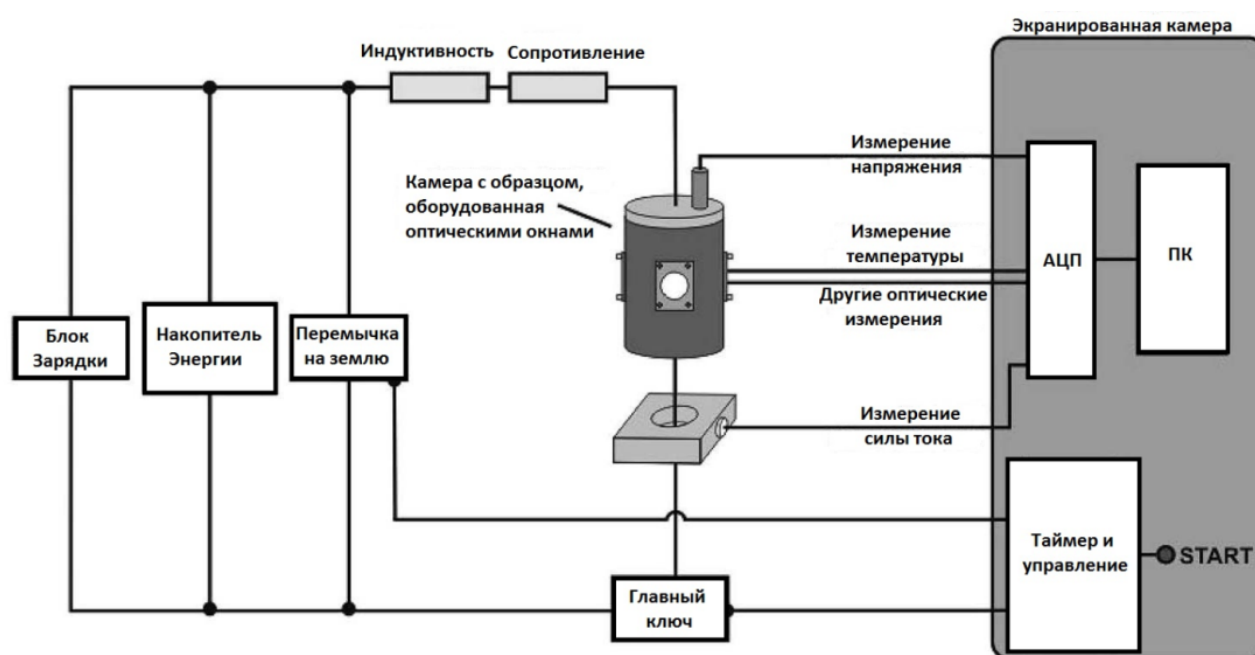


Рисунок 4 – Схема эксперимента из работы Г. Поттлахера [20]

Наряду с методикой субсекундного нагрева, данная методика позволяет исследовать также некоторые карбидные материалы. Однако неоднородность нагрева за микросекундные времена, связанная с размером кристаллитов, затрудняет исследование большинства реальных карбидов, так как характерная погрешность метода при этом может составлять 20-25% для измерений теплоемкости [10] и до 20% для измерений энтальпии [34]. Пример установки, использующей для исследования таких материалов данный метод, представлен на рисунке 5.

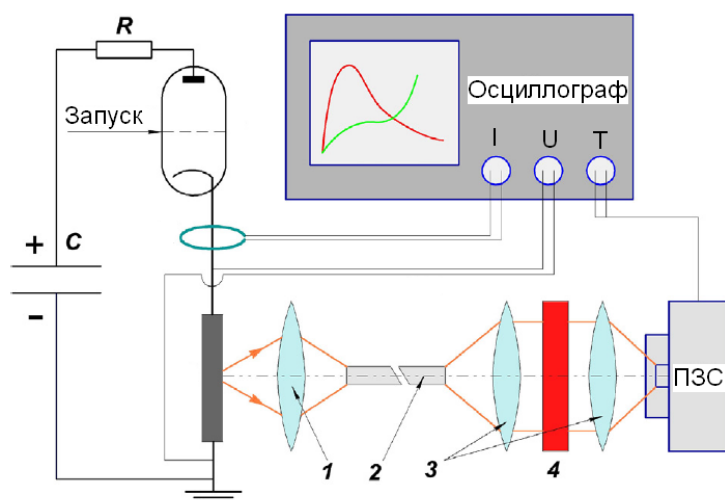


Рисунок 5 – Схема установки из работы А.И. Савватимского [10], цифрами обозначены: 1- объектив пирометра, 2 – световод, 3 – линзы, 4 – интерференционный светофильтр

Подобные методики позволяют получать данные об удельной теплоемкости, электропроводности, коэффициенте термического расширения как в твердом, так и в жидком состоянии, что является шагом вперед по сравнению с более медленными методиками.

Следует упомянуть, что одной из реализаций данной методики является нагрев образцов в капиллярах или между жесткими пластинами, предоставляющий возможность достижения высоких импульсных термокомпрессионных давлений вплоть до нескольких ГПа.

Системы с субмикросекундным быстроедействием. Характерные скорости нагрева при использовании методики субмикросекундного нагрева составляют порядка 10^{10} Kc^{-1} , а температуры могут доходить до 10 кК. Интенсивный рост подобных исследований относится к 1960-ым, также можно отметить эксперименты [35] и [36]. Схема характерной экспериментальной установки данного типа изображена на рисунке 6.

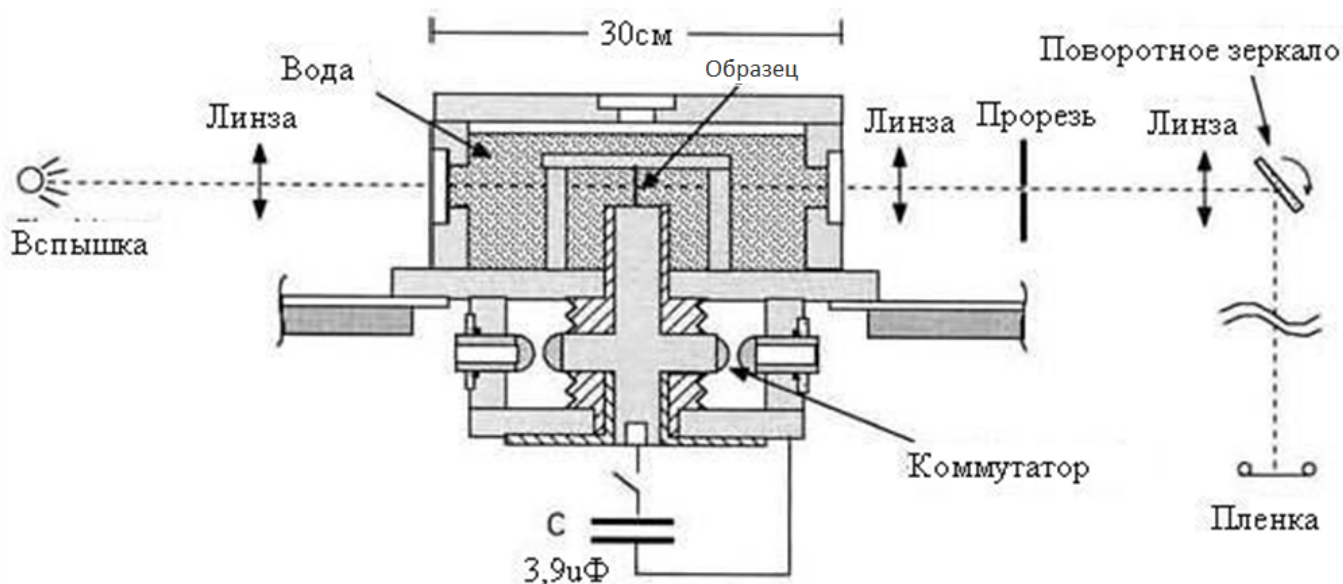


Рисунок 6 – Схема эксперимента [36]

При подобных скоростях нагрева упомянутый в предыдущем пункте метод нагрева в капиллярах или между параллельными пластинами также является реализуемым. К числу недостатков такой методики следует отнести возможный неравномерный вклад энергии в образец вследствие скин-эффекта и магнитного давления, а также возможное развитие гидродинамических неустойчивостей в жидкой фазе.

При подобных скоростях нагрева появляется возможность исследовать свойства тугоплавких металлов глубоко в жидкой фазе вплоть до температур критических точек веществ, однако вопрос термодинамического состояния вещества при предельно высоких температурах требует дополнительных исследований. Одним из исследуемых свойств может также выступать удельная плотность, как, например, в работе В.Н. Коробенко [37].

Методика поверхностного нагрева. Данная методика (лазерный нагрев) также получила широкое распространение за последние десятилетия. В силу того, что лазерная методика не позволяет реализовывать объемный нагрев исследуемых веществ, упомянем лишь основные ее особенности.

Типичное время нагрева для данной методики располагается в диапазоне от микросекунд до миллисекунд. Достигаемое в определенных частях образца локальное термодинамическое равновесие позволяет осуществлять в эксперименте прямое измерение таких физических параметров, как температура, электросопротивление материала (с помощью эллипсометрических методов) и т.д. [38]. Следует отметить исследования [39] и [40]. К числу достоинств подобных экспериментов можно отнести распространение такой методики не только на проводящие среды, но и на изоляторы, а также высокие достижимые температуры. Ключевым недостатком методики является невозможность измерения удельных теплофизических свойств исследуемого материала. Кроме того, следует отметить такие недостатки подобной техники, как трудности использования средств оптической диагностики и неравномерность нагрева образца.

Измерение температуры. Температура, наряду с основными термодинамическими параметрами, такими как удельный объем и давление, входит во все используемые в эксперименте расчетные выражения для определения теплофизических свойств и является основным источником погрешности их измерения. Отсюда следует необходимость первоочередного обеспечения высокой точности температурных измерений.

Очевидно, что при использовании метода быстрого электрического нагрева предпочтительнее всего использование бесконтактных методов измерения температур, при которых температура определяется по собственному тепловому излучению объекта [7], [31], [41], [42]. Недостатками контактных методов являются прежде всего недостаточное быстродействие и (например, для термопар) неприменимость их при высоких температурах в области плавления и жидкой фазы тугоплавких металлов и их карбидов. Современные методы и аппаратура оптической пирометрии рассмотрены, например, в [43].

Известно, что зависимость спектральной интенсивности I теплового излучения чёрного тела описывается формулой Планка:

$$I = \frac{C_1 \lambda^{-5}}{\exp\left(\frac{C_2}{\lambda T}\right) - 1}, \quad (1.1)$$

где $C_1 = 37418 \text{ Вт} \cdot \text{мкм}^4 / \text{см}^2$, $C_2 = 14388 \text{ мкм} \cdot \text{К}$, λ — длина волны излучения.

Монохроматическая интенсивность теплового излучения реальных объектов отличаются от излучения чёрного тела, эти отличия описываются спектральной излучательной способностью $0 < \varepsilon(\lambda, T) \leq 1$, зависящей, в общем случае, от длины волны и температуры. Чаще всего эту величину измеряют экспериментально, при этом для измерения коэффициента спектральной излучательной способности применяются различные методы [44].

$$I_{\text{экспериментальная}} = I_{\text{планковская}} * \varepsilon(\lambda, T) \quad (1.2)$$

Как известно, яркостной температурой называется такая температура реального тела, которую имело бы абсолютно чёрное тело, имеющее такую же яркость (интенсивность свечения) в данном диапазоне частот.

Исходя из формулы Планка и определения излучательной способности легко получить связь между истинной температурой T и яркостной температурой T_r излучающего объекта (в приближении Вина, т.е. при $\lambda T < 3000 \text{ мкм} \cdot \text{К}$ с погрешностью менее 1 % [45]):

$$T = \left[\frac{1}{T_r} + \frac{\lambda}{C_2} \ln \varepsilon(\lambda, T) \right]^{-1} \quad (1.3)$$

Таким образом, яркостная (или монохроматическая) пирометрия основана на измерении интенсивности излучения I в одном узком спектральном интервале $\Delta\lambda$, практически на одной длине волны λ , при этом для определения истинной температуры реального тела необходимо знать его излучательную способность на выбранной длине волны $\varepsilon(\lambda, T)$.

В основе цветовой пирометрии лежит утверждение, что отношение интенсивностей излучения чёрного тела на двух длинах волн однозначно определяет температуру. Метод состоит в измерении интенсивностей излучения на двух длинах волн (λ_1, λ_2) и получении таким образом двух яркостных температур (T_{r1}, T_{r2}) . На

основании закона Вина и определения излучательной способности записывается система уравнений:

$$\begin{cases} \exp(-\frac{c_2}{\lambda_1 T_{r1}}) = \varepsilon_1 \exp(-\frac{c_2}{\lambda_1 T}) \\ \exp(-\frac{c_2}{\lambda_2 T_{r2}}) = \varepsilon_2 \exp(-\frac{c_2}{\lambda_2 T}) \end{cases} \quad (1.4)$$

При этом число неизвестных всегда больше числа измеренных величин. Число неизвестных уменьшается, если предположить, что известно отношение $\varepsilon_2/\varepsilon_1 = \varepsilon(\lambda_2)/\varepsilon(\lambda_1)$ при данной температуре. Для вычисления данного соотношения можно воспользоваться справочной литературой или же оценить его из принятой модели измерения температуры. Итоговая формула для цветовой температуры T выглядит следующим образом [46]:

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right)^{-1} \left[\left(\frac{1}{\lambda_1 T_{r1}} - \frac{1}{\lambda_2 T_{r2}}\right) - \frac{\ln(\varepsilon_2/\varepsilon_1)}{c_2} \right] \quad (1.5)$$

Одной из основных проблем температурных измерений по тепловому излучению, в частности в динамических экспериментах, является отсутствие надежных данных об излучательной способности материала в широком диапазоне температур. Для решения этой проблемы приходится либо использовать модели зависимости излучательной способности от температуры, либо придавать металлическим образцам форму полости для имитации излучения абсолютно черного тела. Альтернативой этим способам являются методы, при которых для измерения излучательной способности в процессе нагрева используется лазерная поляриметрия [47] или лазерная рефлектометрия [42].

Многочисленные варианты исследований образцов с полостями, имитирующими АЧТ, предлагались в разное время различными авторами. В экспериментах А. Цезарлиана [7] исследуемый образец представляет собой трубку с длиной 75-100 мм, внешним диаметром 6 мм и толщиной стенок 0,5 мм, в боковой стенке которой вырезается отверстие размером 1 x 0,5 мм. Величина излучательной способности такой модели АЧТ оценивается автором [7] около 0,99. Г.И. Можаров [48] описывает использование трубчатой модели, где роль чёрного тела выполняет

клиновидное дно цилиндра диаметром порядка миллиметра из тонкой (0,012 мм) металлической фольги (Ta, Nb). А.И. Савватимский использует клиновидную модель АЧТ, которая позволяет работать с пленочными покрытиями из карбидов [10]. Излучательную способность такой модели авторы [10] оценивают как приблизительно 0,95.

Определенную проблему при исследовании карбидов тугоплавких металлов представляет их хрупкость, а также необходимость исследования сравнительно больших образцов (имеющих сечение порядка 1 мм² и более). Это необходимо для обеспечения их равномерного объемного нагрева, т.к. исследуемый материал может иметь микронеоднородности порядка 10-20 мкм. Необходимо, чтобы размер этих микронеоднородностей был много меньше характерных размеров образца. Вследствие хрупкости и твердости этих материалов, изготовление из них качественных моделей АЧТ практически невозможно. В виду этого, выбор для исследований таких материалов методики импульсного нагрева с большой длительностью импульса также представляется предпочтительным [26].

Из всего вышеупомянутого можно сделать вывод, что для исследования теплофизических свойств тугоплавких металл-углеродных систем, таких как удельная энтальпия, теплоемкость, электросопротивление, термическое расширение и теплота плавления, наиболее подходящим методом является метод импульсного электрического нагрева миллисекундной и субмиллисекундной длительности в зависимости от степени однородности исследуемого материала. При использовании такого подхода исследования упомянутых веществ осуществимым становится изучение свойств при температурах, близких и превышающих температуру плавления.

2 Метод импульсного электрического нагрева, используемый в данной работе

Суть реализованного метода заключается в быстром нагреве образца до заданной температуры вплоть до $T_{пл}$ и выше за время от 100 мкс до 1500 мкс за счет однородного объемного выделения тепла при прохождении по нему импульса электрического тока большой амплитуды. Нагрев осуществляется в изобарических

условиях в камере высокого давления при статическом давлении буферного инертного газа (Ar) до 2 кбар. Введенная энергия или изменение энтальпии $\Delta H(t)$ определяется путем измерения силы тока $I(t)$ и падения напряжения $U(t)$ между потенциальными зондами, размещенными в средней части образца:

$$\Delta H_{298} = H(T) - H(298) = \frac{1}{m} \int_0^t [I(t)U(t) - \varepsilon_T \sigma S(T(t)^4 - T_0^4) - q_\Sigma] dt \quad (1.6)$$

где 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 - истинная температура образца.

Таким образом, измеряя температуру поверхности образца во время эксперимента $T(t)$, ток $I(t)$ и напряжение $U(t)$, можно определить зависимость изменения энтальпии $\Delta H_p(T)$, а также изобарной теплоемкости $C_p(T)$, путем дифференцирования аналитического выражения для энтальпии:

$$C_p(T) = \frac{d\Delta H_{298}}{dT} \quad (1.7)$$

Кроме того, методика позволяет вычислять удельную теплоемкость, не прибегая к дифференцированию, рассчитывая вводимую мощность в каждый момент времени.

$$C_p(T) = \frac{1}{m} \frac{[I(t)U(t) - \varepsilon_T \sigma S(T(t)^4 - T_0^4) - q_\Sigma]}{dT/dt} \quad (1.8)$$

Величина теплоты плавления определяется по термограммам нагрева в координатах энтальпия-температура, исходя из разницы вложенных энергий между точками начала и окончания плато плавления. Значение эффективного электросопротивления (т.е. сопротивления без учета расширения) образца можно получить напрямую из измеряемых электрических величин тока I и напряжения U .

$$\rho_{эл} = \frac{U}{I} * \frac{S}{l} = \frac{R * S_0}{l}, \quad (1.9)$$

где R - эффективное сопротивление образца, S_0 - начальная площадь поперечного сечения образца, а l - длина образца, заключенная между зондами. Для нахождения удельного сопротивления материала необходимо также учитывать линейное расширение образца, меняющее сечение образца. Расширение образца фиксируется напрямую с помощью теневой видеосъемки или регистрации собственного теплового свечения нагретого образца. Общие принципы данной методики схематически изображены на рисунке 7.

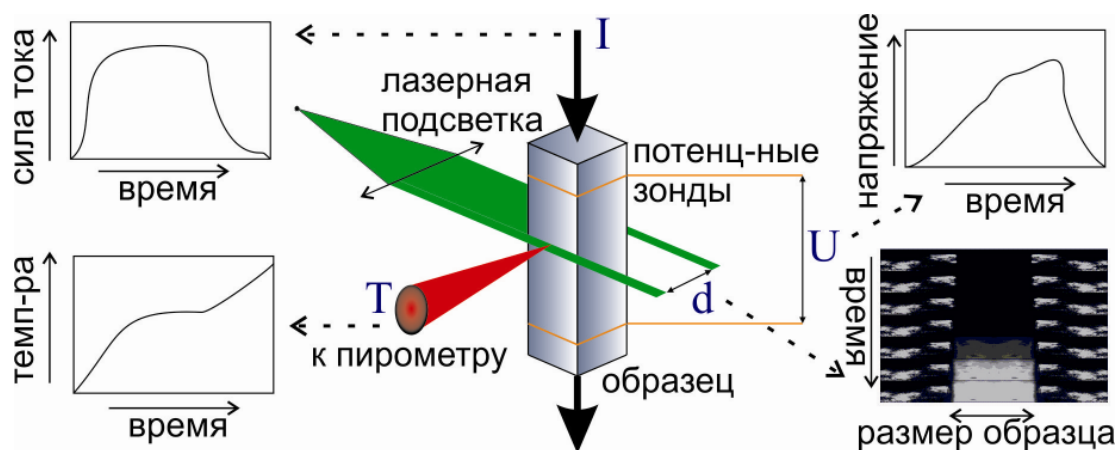


Рисунок 7 – Принципы импульсного электрического нагрева

Разработанная методика обладает определенными преимуществами по сравнению с другими методиками, рассмотренными выше. Среди этих преимуществ следует выделить возможность прекращения нагрева при достижении заданной температуры. Такая возможность приводит к повышению точности измерений температуры на температурном плато. Прерывая импульс тока при заданной температуре (см. рисунок 8), можно провести более точные вследствие усреднения большого числа точек измерения температуры и геометрического размера нагретого образца при практически неизменной температуре, а также изучить микроструктуру не разрушившегося образца после его остывания.

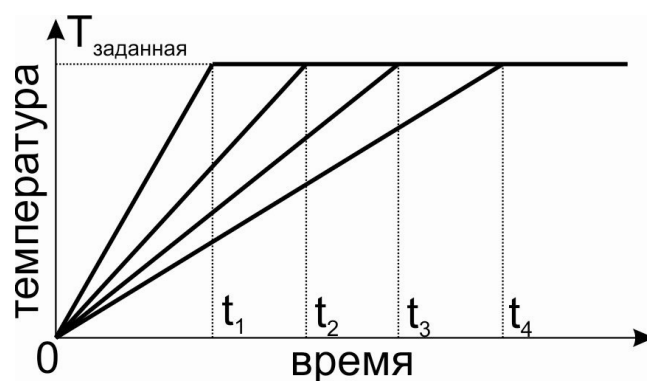


Рисунок 8 – Прекращение нагрева при заданной температуре

Кроме того, важной особенностью такого подхода также является возможность проверки влияния скорости нагрева в широких пределах на измеряемые величины: энтальпию, теплоемкость, температуру плавления. Эксперименты подтвердили, что изменение скорости нагрева (практически на порядок для $\text{MoC}_{0,82}$) не приводит к изменению в пределах погрешности измерения ($\pm 1\%$) яркостной температуры плавления системы Мо-С эвтектического состава, что свидетельствует о высокой однородности нагрева и гомогенности материала, полученного методом тигельной плавки. На рисунке 9 изображены термограммы трех экспериментов, проведенных с различными скоростями нагрева, как видно из рисунка, расхождение значений температур лежит в пределах погрешности измерений.

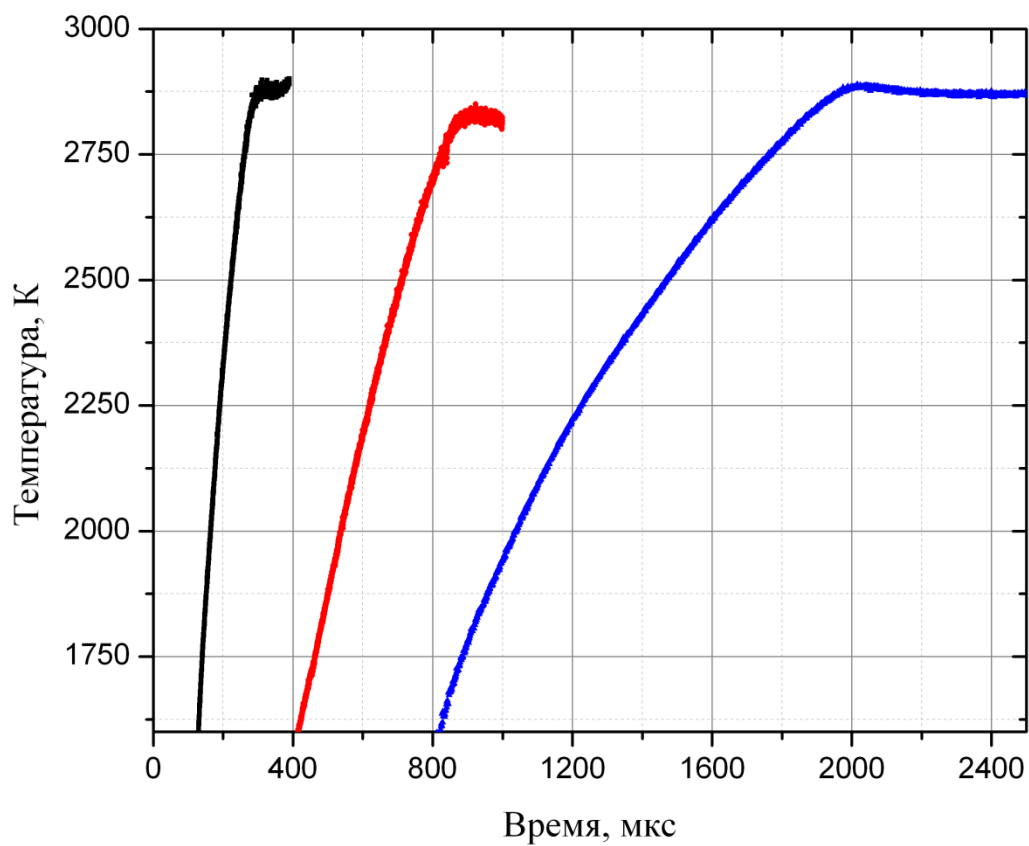


Рисунок 9 – Эксперименты с различными скоростями нагрева MoC_{0.82}

Кроме того, как следует из рисунка 10, зависимости температуры от вложенной энергии, полученные при разных скоростях нагрева, совпадают с хорошей точностью.

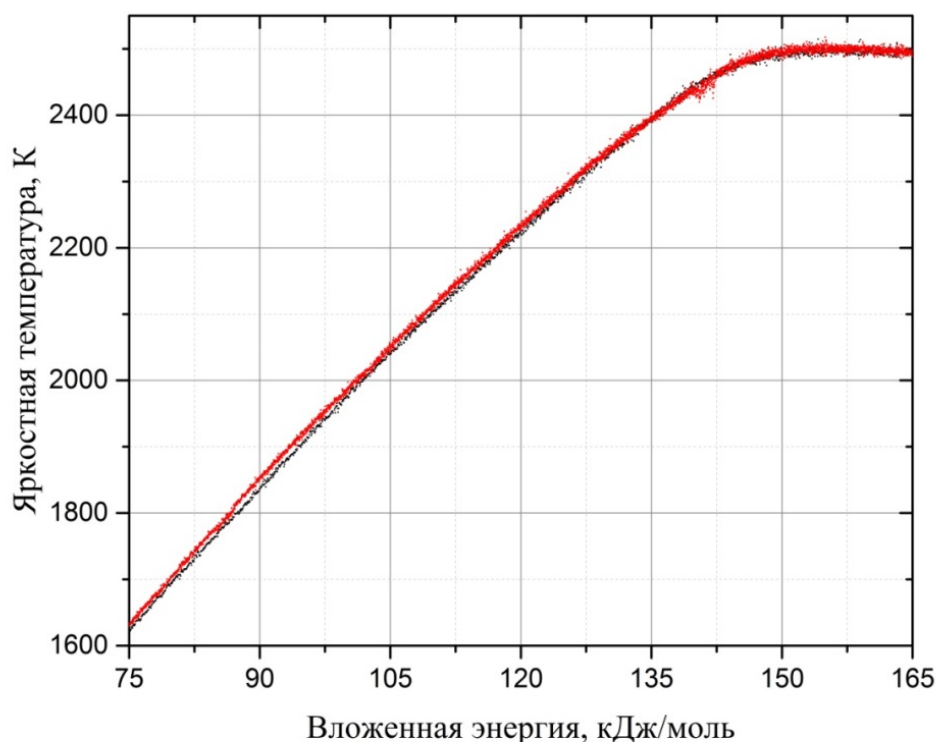


Рисунок 10 – Зависимость измеряемой температуры от вложенной энергии для двух экспериментов с $\text{MoC}_{0,82}$ со скоростями нагрева 10^7 и $3 \cdot 10^6 \text{ Kc}^{-1}$

Другой важной особенностью созданной установки является подвижная конструкция одной из цанг, позволяющая образцу свободно расширяться вдоль оси без нарушения электрического контакта. Данный способ крепления образцов позволяет работать с хрупкими материалами, такими например, как карбиды тугоплавких металлов. Необходимо отметить, что наряду с трудностью изготовления однородных образцов методом плавки, именно хрупкость карбидов препятствует их широкому исследованию методом быстрого электрического нагрева.

Методика измерения термического расширения с помощью теневой фотосъемки также была дополнена измерением линейного термического расширения исследуемого образца по его тепловому свечению, что является важным преимуществом методики, позволяющим проводить исследования при высоких статических давлениях окружающего газа.

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

Необходимо также упомянуть важную возможность исследования фазовых превращений в системе металл-углерод с помощью разработанной методики. Прекращение нагрева при заданной температуре позволяет сохранить в целости исследуемый образец, который затем может быть подвергнут рентгенографическим и микроскопическим исследованиям. Полученные таким образом данные о фазовой структуре металл-углеродной системы известной стехиометрии, претерпевшей быстрый (порядка 10^6 - 10^7 K/c) нагрев, могут позволить получить информацию о наличии и температуре фазовых переходов, что для систем, подобных Mo-C, представляет несомненный интерес [3].

3 Подготовка и крепление образцов

Для проведения экспериментов с объемным нагревом проводника импульсом тока необходимо использовать образцы, которые возможно однородно нагревать или температурное поле которых выравнивается за счет теплопроводности в процессе эксперимента. Для карбидов металлов и соответствующих бинарных систем металл-углерод, таких как Mo-C, возможно получить образцы путем плавки или путем горячего прессования мелкодисперсных порошков.

В данном исследовании использовались образцы из Mo-C эвтектического состава, подготовленные во ВНИИОФИ (г. Москва) путем плавки соответствующих порошков в графитовом тигле в высокотемпературной печи при температуре около 2900 K. Для приготовления образцов использовался высокочистый мелкодисперсный графит чистотой 0,9995 и порошок Mo чистотой 0,9998. Примесный состав молибдена представлял собой: Li – 0,02 ppm, Be < 0,006 ppm, B – 0,006 ppm, F, Na, Cl, Cu – 0,2 ppm, Mg – 0,4 ppm, Al – 0,7 ppm, Si – 100 ppm, P < 0,03 ppm, S – 0,8 ppm, K – 1000 ppm, Ca – 30 ppm, Sc – 0,3 ppm, V < 0,03 ppm, Cr – 0,1

ppm, Mn – 0,05 ppm, Fe, Nb, Os, Pt, Hg < 1 ppm, Co < 0,04 ppm, Ni, Ge, As, Rh < 0,05 ppm, Zn, Se, Br, Sr, Sb, I, La, Pr < 0,1 ppm, Ga < 0,07 ppm, Rb – 20 ppm, Y – 0,6 ppm, Zr, Ru, In, Sn, Ce, Tb, Ho, Tm, Lu, Ti < 0,2 ppm, Pd < 0,5 ppm, Ag, Eu, Th, U < 0,3 ppm, Cd < 0,9 ppm, Te, Yb, Pb < 0,8 ppm, Cs, Gd, Dy, Ir < 0,7 ppm, Ba, W – 10 ppm, Nd, Sm, Er, Hf, Re < 0,6 ppm, Ta – 2 ppm, Au, Bi < 0,4 ppm.

Плавка проводилась в среде аргона без доступа кислорода. На рисунке 11 показана заготовка для изготовления образцов в виде пластины, вырезанной непосредственно из графитового контейнера, в котором переплавлялся состав. На фотографии хорошо видна однородная структура полученного бинарного состава. На рисунке 12 показана фотография образца из $\text{MoC}_{0,82}$ сечением 0,74 x 0,9 мм и рабочей длиной 8,5 мм, закрепленного в рабочей ячейке КВД.



Рисунок 11 – Пластина толщиной 0,74 мм из $\text{MoC}_{0,82}$ вырезанная непосредственно из контейнера, в котором плавился $\text{MoC}_{0,82}$



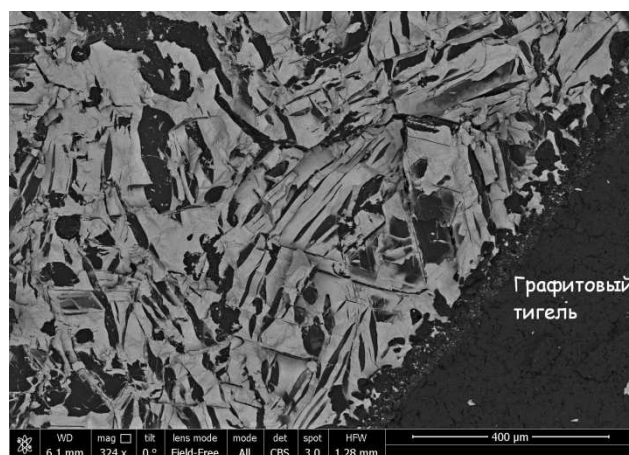
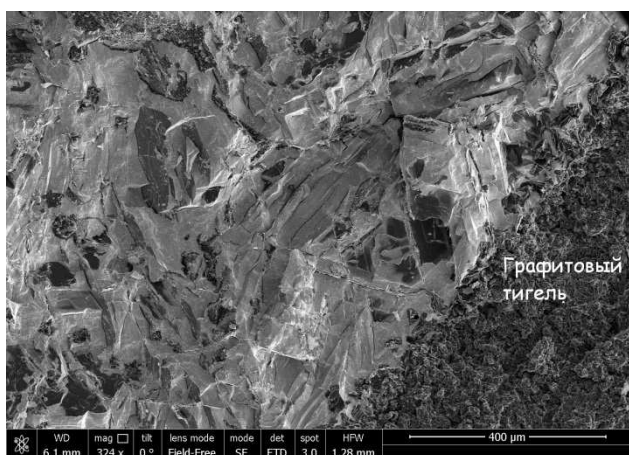
Рисунок 12 – Фотография образца из $\text{MoC}_{0,82}$ сечением 0,74 x 0,9 и длиной 8.5 мм, закрепленного в рабочей ячейке КВД с подвижной цангой

Из-за достаточно высокой твердости карбидов сначала из литой заготовки с помощью высокоскоростной пилы с абразивным алмазным диском выпиливались тонкие заготовки толщиной 0,5-1,0 мм. Затем с помощью прецизионной низкоскоростной пилы Buehler Isomet с микрометрической головкой и алмазным диском толщиной 0,15 мм со скоростью вращения диска до 300 оборотов в минуту выпиливались исследуемые образцы длиной 10-15 мм и прямоугольным сечением 0,5-2 мм². Взвешивание образцов выполнялось на прецизионных аналитических

весах AT261 фирмы "Mettler" с погрешностью $\pm 0,015$ мг. Таким образом, погрешность измерения массы целого образца не превышала $\pm 0,1$ %. Измерение геометрических размеров образцов осуществлялось цифровым микрометром фирмы Mitutoyo 293-344 с погрешностью $\pm 0,001$ мм. Масса исследуемой части образца, заключенного между потенциальными зондами, находилась на основании измерений расстояния между зондами (с погрешностью $\pm 0,01$ мм) и известных размеров и массы всего образца. Таким образом, итоговая методическая погрешность измерения массы расчетной части образца составляла около $\pm 0,5$ %.

Для части образцов из Mo-C был проведён трёхчасовой отжиг в атмосфере аргона высокой чистоты при температурах порядка 800 °С. Проведённые с этими образцами эксперименты не продемонстрировали расхождения полученных данных по сравнению с экспериментами с неотожжёнными образцами, что свидетельствует об отсутствии в исследуемом материале отжигаемых примесей или нестабильных образований.

Анализ микроструктуры поверхности излома образца (Mo-C – тигель С) проводился в ОИВТ РАН на растровом электронном микроскопе NovaNanoSem 650 с использованием детектора вторичных электронов, кольцевого детектора обратно-рассеянных электронов и системы энергодисперсионного анализа EDAX. Характерные полученные снимки изображены на рисунке 13.



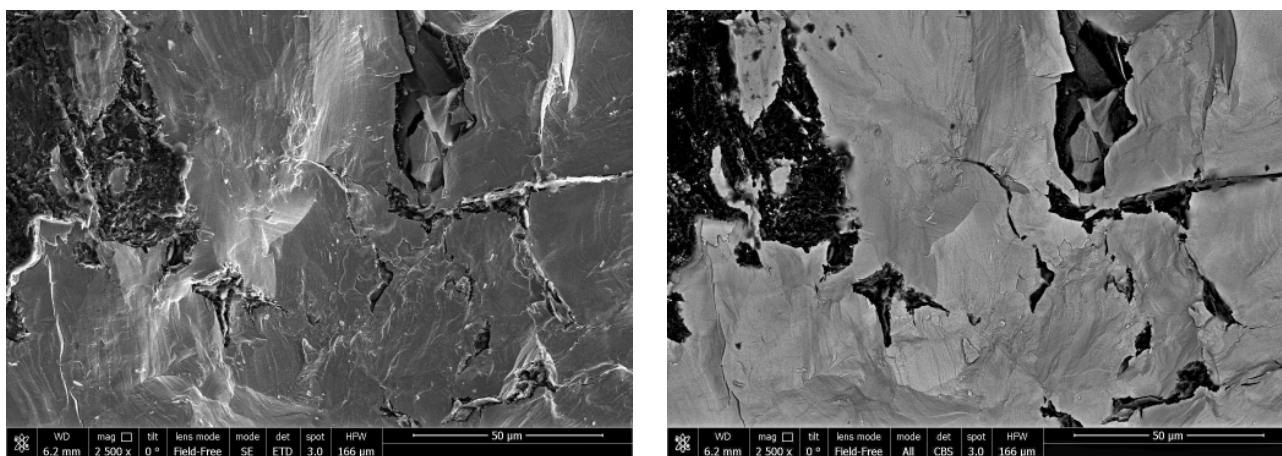


Рисунок 13 – Излом образца (Мо-С – тигель С). В левом столбце фото с использованием детектора на вторичных электронах. В правом столбце фото с использованием кольцевого детектора на обратно-рассеянных электронах

Изучение снимков показало, что на поверхности материала преобладает транскристаллитный характер излома с объединением групп зерен в образования протяженностью в несколько сотен микрометров, разделенные вторичными трещинами и межфазными границами. Исследование во вторичных электронах, характеризующее, прежде всего, топографию излома, не позволило достаточно четко выделить различные фазы как, прежде всего, на межфазных границах и берегах вторичных трещин, так и в теле образца. В связи с этим был использован кольцевой детектор обратно-рассеянных электронов, чувствительный к среднему атомному номеру материала, который контрастно выделил темные по окраске фазы материала на межфазных границах и теле образца. Энергодисперсионный анализ показал, что основу светлой фазы составляет Мо и С, а темная фаза обогащена С. В отдельных областях светлой фазы (Мо-С), несмотря на ее транскристаллитный характер излома, слабо проявляющий границы зерен, можно выделить, используя изменение направления ступеней скола, зерна, достигающие $\sim 10\text{--}30$ мкм в поперечнике. Таким образом, видно, что неоднородностью образцов с характерным размером сечения $\sim 1\text{ мм}^2$ при исследовании удельных свойств материала можно пренебречь.

Для проведения экспериментов с тугоплавкими металлами необходимо было подготавливать образцы с оптимальными размерами около $(0,1\text{--}0,4) \times (1\text{--}3) \times 20\text{ мм}^3$.

Для приготовления образцов из Та использовалась фольга толщиной 0,05 мм и полоса толщиной 0,3 мм из высокочистого тантала, имеющего примеси Nb – 500 ppm, O – 6 ppm, N – 5 ppm, C – 3 ppm, H – 1 ppm, Al – 0,3 ppm, Mo+W – 5 ppm, Fe, Ti, Ni – 0,1 ppm, Ca – 0,02 ppm, Cu – 0,2 ppm, Cr – 0,06 ppm, Mg, Mn – 0,01 ppm. Для приготовления образцов из Мо использовалась фольга толщиной 0,05 мм и полоса толщиной 0,4 мм из высокочистого молибдена, имеющего примеси Al – 40 ppm, Fe – 100 ppm, Ni – 50 ppm, Ca+Mg – 500 ppm, C – 300 ppm, O – 50 ppm, N – 50 ppm, H – 8 ppm.

На рисунке 14 изображен образец из Та, представляющий собой трубчатую модель АЧТ с щелью шириной около 0,3 мм.



Рисунок 14 – Фотография трубчатого металлического образца толщиной 0,05 мм (диаметром 2 мм, длиной 15 мм)

Определенные трудности представляет обеспечение надежного электрического соединения металлических токоподводящих цанг с такими материалами, как тугоплавкие металлы и их карбиды. Для решения данной проблемы была применена методика гальванопластики, заключающаяся в следующем. Изготовленный и взвешенный образец закреплялся на медном проводнике в водном растворе медного купороса (20 г) и серной кислоты (1,5 мл). В раствор погружался также медный электрод, выступавший в роли анода, после чего между ним и образцом на протяжении длительного времени (порядка 30 мин.) пропусклся постоянный электрический ток с плотностью около 2 А/дм². Боковая поверхность образца, не нуждавшаяся в меднении, изолировалась от раствора с помощью клея БФ-4. После окончания гальванизации клеевая пленка снималась, а поверхности образца обрабатывались спиртовым раствором. Получавшееся на

торцевых гранях образца металлическое покрытие позволяло обеспечить качественный электрический контакт с токоподводами. Фотография подготовленного таким способом образца представлена на рисунке 15.



Рисунок 15 – Фотография образца, торцы которого прошли процедуру меднения

При разработке крепления образцов нижняя цанга была сделана подвижной для обеспечения свободного расширения образца вдоль его продольной оси. Схема подвижной цанги крепления образца изображена на рисунке 16. Крепление выполнено из латуни, шток и тоководы из меди, изоляционный вкладыш из фторопласта обеспечивает скольжение штока вдоль оси образца.

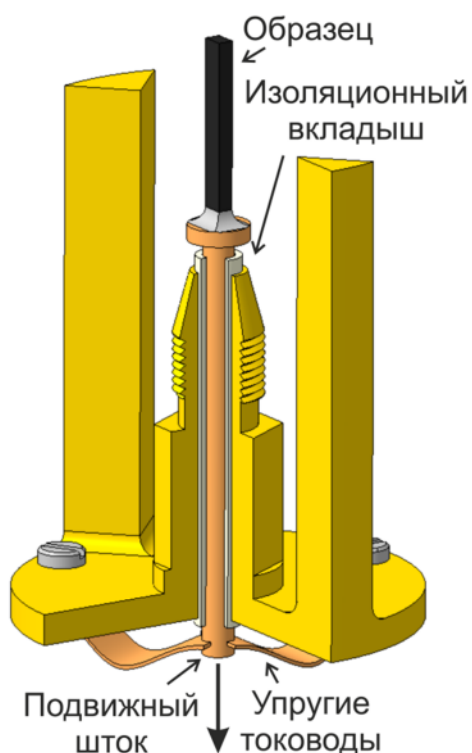


Рисунок 16 – Схема подвижной цанги крепления образца в разрезе

Рассчитаем силу, возникающую за счет упругости ленточных медных тоководов, обеспечивающих подвижность штока. Согласно [49], изменение кривизны оси пластинчатой пружины зависит от изгибающего момента M и изгибной жесткости пружины B как $\Delta\kappa = \frac{M}{B}$. Рассчитать изменение кривизны оси $\Delta\kappa$ можно при помощи радиуса кривизны r дуги окружности, образующейся при изгибе пружины. Из геометрических соображений с учетом того, что итоговое изменение длины образца за счет термического расширения не превышает 0,2 мм, вычисляется значение радиуса кривизны $r \approx 360$ мм и изменение кривизны оси пружины $\Delta\kappa = \frac{1}{r} \approx 0,0028 \text{ мм}^{-1}$.

Изгибная жесткость выражается через модуль упругости материала (в данном случае меди) E_{Cu} и момент инерции поперечного сечения относительно нейтральной оси x J_x как $B = E_{Cu}J_x$. Для прямоугольного сечения $J_x = \frac{bh^3}{12}$, где b – ширина, а h – высота сечения. Отметим, что изгибающий момент в данном случае приблизительно равен $M \approx Fl_{пр}$, где $l_{пр}$ – длина пружины, а F – искомая сила. Получаем

$$F \approx \frac{M}{l_{пр}} = \frac{B\Delta\kappa}{l_{пр}} = \frac{E_{Cu}bh^3\Delta\kappa}{12l_{пр}}, \quad (1.10)$$

откуда, подставив значения $E_{Cu} \approx 110$ ГПа, $b = 4$ мм, $h = 0,15$ мм, $l_{пр} = 12$ мм и $\Delta\kappa \approx 0,0028 \text{ мм}^{-1}$, получим значение $F \approx 0,03 \text{ Н}$. Учитывая, что в конструкции подвижной цанги используется три таких ленточных токовода, итоговая сила равняется $F_{упр} \approx 0,1 \text{ Н}$.

Сила тяжести, действующая на образец и подвижный шток, составляет приблизительно $F_T = mg \approx 0,01 \text{ Н}$, так как масса штока с прикрепленным к нему образцом составляет порядка 1 грамма, что на порядок меньше силы, возникающей за счет упругости ленточных тоководов.

Выполним расчет изменения длины образца, которое может быть вызвано подобными силами, на примере пиролитического графита. Расчет с использованием значения модуля Юнга пирографита в направлении, параллельном слоям, указанного в [50] и равного $E = 1060$ ГПа, характерной длины образца $L = 10$ мм и

характерной площади поперечного сечения $S = 1 \text{ мм}^2$, дает величину $\Delta L_{\text{упр}} = \frac{F_{\text{упр}} L}{ES} \approx 1 \text{ нм}$, значительно меньшую регистрируемого термического расширения. Отметим, что данная оценка выполнена с учетом того, что упругая сила в процессе нагрева образца растет от нуля к своему максимальному значению $F_{\text{упр}}$ при температуре плавления пиролитического графита, а значение модуля Юнга пирографита вплоть до области предплавления монотонно падает с ростом температуры (достигая, например, при $2600 \text{ }^\circ\text{C}$ около 78 % от своего первоначального значения [51]), что позволяет считать оценку справедливой по порядку величины. Отсюда можно сделать вывод, что процесс термического расширения образца вдоль его продольной оси в эксперименте следует считать свободным.

Согласно [52], скорость звука в пиролитическом графите в направлении, параллельном слоям, составляет 5,3 км/с; в направлении, перпендикулярном слоям она равняется 3,6 км/с. Учитывая, что характерный размер образца в продольном направлении приблизительно равен 10 мм, можно оценить время, за которое упругое возмущение преодолет всю длину образца, так называемое время разгрузки $t_{\text{разгрузки}} \sim 1,9 \text{ мкс}$. Очевидно, что, так как это время на три порядка меньше характерного времени эксперимента (1 мс), механические напряжения в образце успевают быть скомпенсированы подвижной конструкцией крепления образца.

4 Описание экспериментальной установки

На рисунке 17 показана упрощенная блок-схема экспериментальной установки с нагревом образца импульсом электрического тока в условиях высокого статического давления буферного газа.

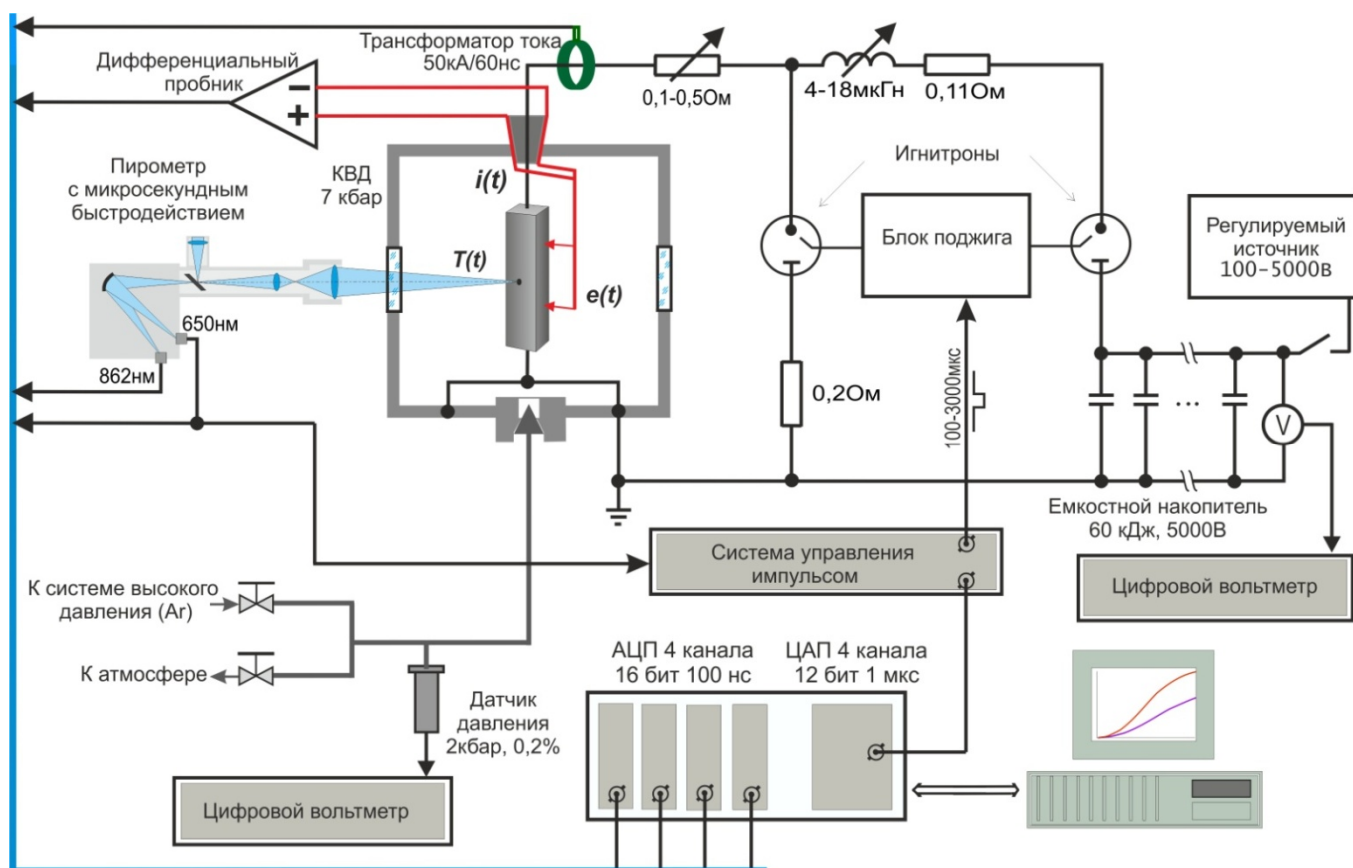


Рисунок 17 – Схема установки с основными элементами: камерой высокого давления (КВД), системой высокого давления, высоковольтным импульсным источником тока, быстродействующим двухканальным пирометром, цифровой системой регистрации электрических величин

На рисунке 18 приведена фотография установки, основные элементы установки обозначены цифрами. Некоторые из элементов установки, в частности, камера высокого давления и емкостный накопитель, до модернизации были использованы в созданной в ОИВТ РАН ранее установке и подробно описаны в работе [53]. Для данной работы в конструкцию этих элементов был внесен ряд изменений (запорные устройства КВД, система токоподводов, блок формирования импульса тока, схема заряда конденсаторов), некоторые из которых подробнее рассмотрены в следующих разделах настоящей работы.

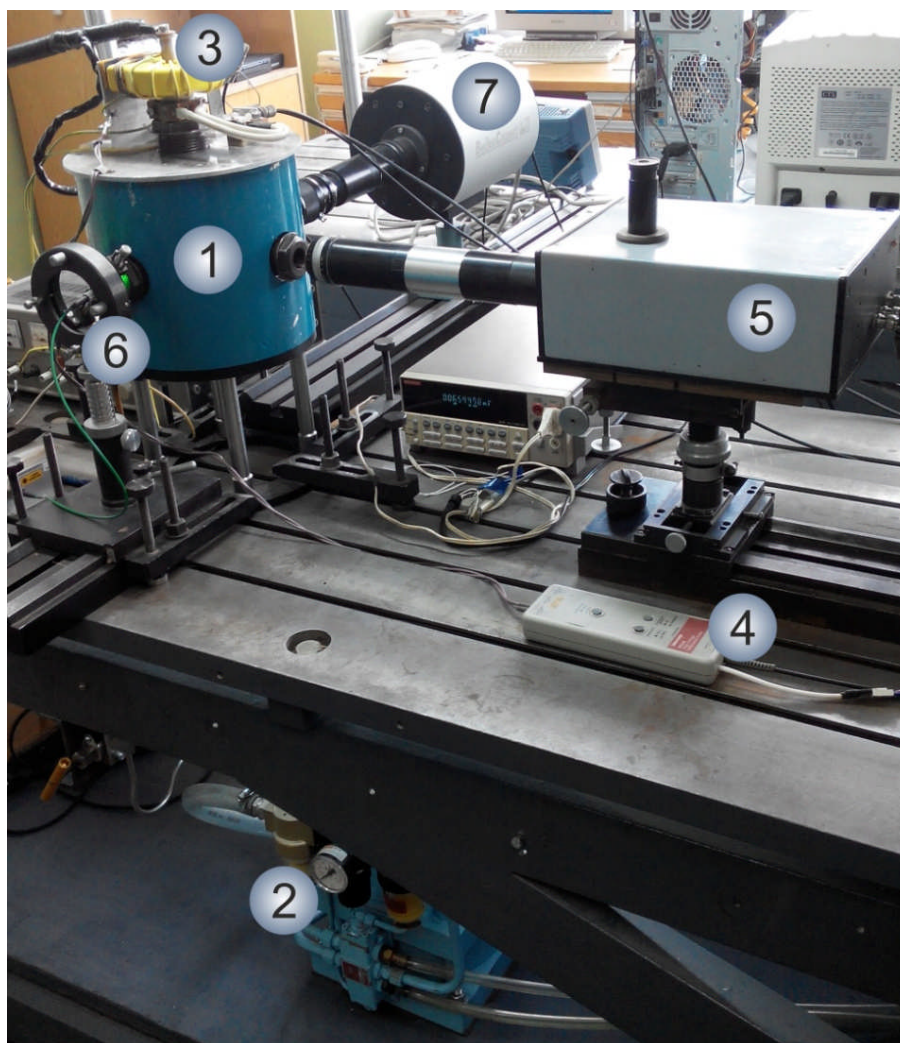


Рисунок 18 – Фотография экспериментальной установки, цифрами обозначены: 1 – камера высокого давления, 2 – компрессор Newport Scientific 46-14060-2, 3 – трансформатор тока ION Physics Corporation CM-1-S, 4 – дифференциальный пробник Tektronix P5210, 5 – двухканальный оптический пирометр, 6 – лазер подсветки Laser Quantum, 7 – скоростная фотокамера ВидеоСпринт

4.1 Система высокого давления

Система высокого давления состоит из камеры высокого давления (КВД), в которой происходит нагрев исследуемого образца и газовой системы повышения давления инертного газа от баллонного (150 бар) до 1-2 кбар.

КВД предназначена для работы при давлениях газа до 7 кбар. В камере предусмотрен специальный электроввод, обеспечивающий подвод импульса греющего тока к образцу. КВД имеет четыре световых окна. Их расположение

выбрано с учетом возможности проведения различной оптической диагностики, измерения температуры образца, скоростной фотографии и т.д. Окна КВД изготовлены из лейкосапфира, имеют диаметр 10 мм и толщину 8 мм. Световой диаметр окон составляет 4,5 мм. Окна уплотняются резиновыми О-кольцами в месте контакта с затвором. Такое уплотнение дает возможность быстрой замены окон. Для крепления образца в камере и обеспечения надежного электрического контакта использованы цанговые зажимы. Нижний цанговый зажим соединялся с корпусом камеры, а верхний крепился на высоковольтном электровводе. Электроввод, уплотненный по принципу «обращенного конуса», представляет собой коаксиальную систему, состоящую из центрального стального стержня (сталь У8) и четырех слоев ZrO_2 толщиной 500 мкм и меди толщиной 250 мкм. Центральный стержень служит для подвода импульса тока, а два коаксиальных медных слоя для вывода сигнала с потенциальных зондов. Камера устанавливается на оптическом столе в вертикальном положении. К системе высокого давления КВД она подключается при помощи гибкой стальной трубки.

Для создания высокого (до 2 кбар) давления использовалась специально сконструированная газовая система, состоящая из баллонов с аргоном высокой чистоты под давлением порядка 150 бар, одноступенчатого мембранного компрессора модели 46-14060-2 фирмы Newport Scientific, Inc с коэффициентом сжатия 1:14 и прецизионного датчика давления 1-P3MB фирмы HBM, имеющего класс точности 0,1. Показания датчика считывались в режиме реального времени с помощью малошумящего цифрового $7\frac{1}{2}$ -разрядного мультиметра Keithley 2010, имеющего погрешность 0,0018 %. Функционирование мембранного компрессора обеспечивалась непрерывной работой двух воздушных поршневых компрессоров модели FUBAG B5200B/100 CT4 с производительностью 530 л/мин.

4.2 Система управления импульсом тока нагрева

Данную систему можно разделить на высоковольтный импульсный источник тока, систему формирования импульса, систему отключения импульса по сигналу от пирометра и систему измерения тока и напряжения на образце.

Схема системы управления импульсом нагрева изображена на рисунке 19. Управление импульсом выполняется следующим образом. С помощью 12-битного цифро-аналогового преобразователя (ЦАП) на плате 4-х канальной системы сбора данных PCI-6120 фирмы National Instruments формируется управляющий TTL импульс с длительностью, задаваемой в программе управления экспериментом. Данный сигнал приходит на специально разработанную плату управления, на которую также приходит сигнал от электронного компаратора. Компаратор сравнивает сигнал от пирометра с заданным заранее значением напряжения, соответствующим необходимому значению регистрируемой температуры образца. Плата управления с помощью обратного TTL импульса передает сигнал блоку управления игнитронами. Началу импульса нагрева соответствует начало данного импульса. Окончанию импульса нагрева соответствует либо окончание импульса, подаваемого ЦАП, либо, если это происходит раньше, момент, когда сигнал пирометра превышает заданное для компаратора опорное напряжение. Таким образом, нагрев образца прекращается либо по истечению заданного в программе управления экспериментом времени, либо в момент достижения образцом заданной с помощью опорного напряжения температуры, с задержкой около 3 мкс.

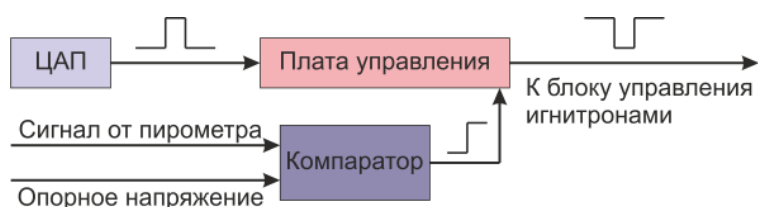


Рисунок 19 – Блок-схема управления импульсом нагрева

Высоковольтный импульсный источник тока емкостного типа представляет собой конденсаторную батарею емкостью 4800 мкФ с максимальной запасаемой энергией 60 кДж и рабочим напряжением 5 кВ, управляемую ртутными игнитронами ИРТ-3. Максимальный разрядный ток источника составляет 25 кА. Рабочее напряжение на батарее конденсаторов может быть выбрано в пределах 50 - 5000 В. Схема цепи изображена на рисунке 20.

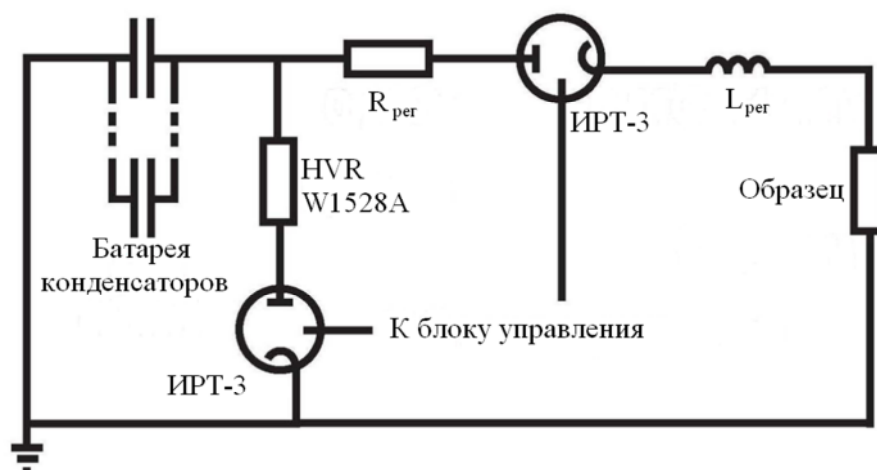


Рисунок 20 – Упрощенная схема используемой электрической цепи

Для формирования формы импульса тока близкой к прямоугольной в разрядную цепь последовательно с образцом включено регулируемое малоиндуктивное сопротивление $R_{\text{рег}}$, а дополнительная индуктивность $L_{\text{рег}}$, включенная последовательно, формирует фронт импульса тока длительностью около 20 мкс. Блок управления игнитронами в момент начала управляющего обратного TTL импульса запускает первый из игнитронов, который, срабатывая, начинает разряд конденсаторов накопителя на образец. В момент окончания TTL импульса блок управления игнитронами запускает второй из игнитронов, замыкающий электрическую цепь на малоиндуктивный резистор, представляющий собой керамический объемный резистор HVR W1528A сопротивлением 0,2 Ом и индуктивностью < 5 нГн.

Измерение силы тока, протекающего через образец, выполнялось с помощью различных датчиков тока в зависимости от интегральной величины протекшего тока. В случае, когда эта величина не превышала 2 А*с, в качестве датчика тока использовался широкополосный трансформатор тока типа 110А производства Pearson Corporation. Преимущество применения данного типа трансформаторов заключается в том, что они могут быть размещены в цепи высокого напряжения, поскольку не требуется наличия гальванической связи с разрядной цепью. Трансформатор тока 110А работает в пределах полосы частот 0,4 Гц – 20 МГц и имеет скорость нарастания тока 20 нс. Паспортная погрешность измерения тока составляет не более + 0,5 %. При больших значениях тока до 6 А*с он мог быть

заменен другим аналогичным ему широкополосным трансформатором тока CM-1-S производства фирмы ION Physics Corporation. Трансформатор тока CM-1-S рассчитан на рабочий ток до 50 кА и имеет время нарастания сигнала около 60 нс. Паспортная погрешность измерения тока составляет не более + 0,5 %. Для того чтобы избежать насыщения магнитного сердечника трансформатора, была проведена модернизация датчиков, заключающаяся в установке дополнительной внешней обмотки на его кольцевой сердечник. Через обмотку пропусклся постоянный ток величиной 0,2 А. Таким образом был приблизительно в два раза расширен амплитудный диапазон измеряемых датчиком тока сигналов при постоянной длительности импульса.

В случае большой длительности (до 1,5 мс) импульсов нагрева, требовалось использовать другой метод измерения силы тока. Для этого был разработан оригинальный малоиндуктивный шунт резистивного типа с бифилярной петлей [54], не имеющий ограничений на интегральную величину тока. Его фотография приведена на рисунке 21. Калибровка шунта производилась с помощью вышеупомянутых трансформаторов тока и катушки типа Р310 класса 0,01, имеющей погрешность поверки сопротивления $\pm 0,001$ %.

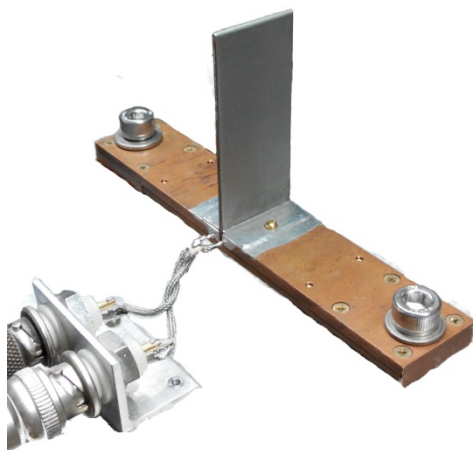


Рисунок 21 – Фотография разработанного малоиндуктивного резистивного шунта для измерения силы тока при миллисекундных длительностях эксперимента

Специальная форма шунта обеспечивала минимизацию влияния электромагнитных помех, возникающих во время включения и выключения импульса греющего тока. Для сравнения специально разработанного шунта со стандартным измерительным шунтом 75ШСММ3-75-0,5 на рисунке 22 приведены кривые измеренных пробных импульсов тока. На графике хорошо видно отсутствие выбросов на кривой, соответствующей разработанному шунту.

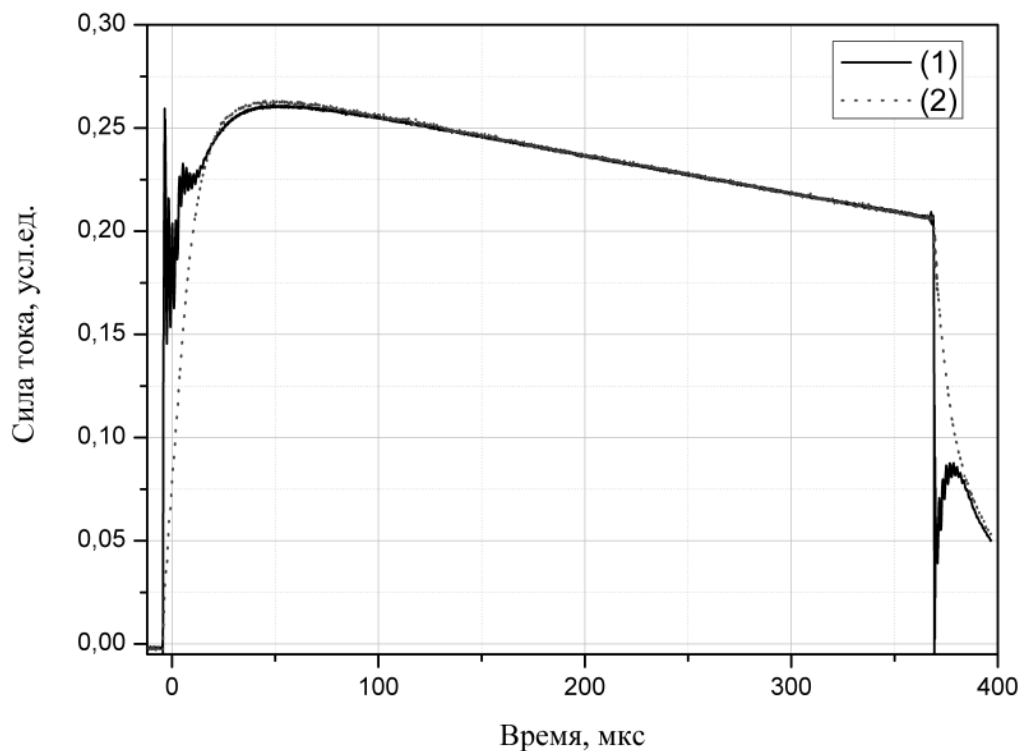


Рисунок 22 – Зависимости протекающего через образец тока, измеренные при помощи стандартного (1) и специально разработанного (2) шунтов

Из-за малой величины индуктивности разработанного шунта (единицы нГн) измерить ее технически сложно, поэтому для ее оценки был выполнен расчет с использованием следующей формулы [55]:

$$L_{\text{шунта}} = \frac{\mu_0 l}{\pi} \ln \frac{g_{AB}}{g_A} \quad (1.11)$$

где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м - магнитная постоянная, $l = 60$ мм – общая длина бифилярной петли шунта, g_A - среднее геометрическое расстояния площади прямоугольника со сторонами b и c от самого себя, а g_{AB} - среднее геометрическое расстояние между площадями прямоугольных сечений прямого и обратного проводников. Под термином среднего геометрического расстояния площади прямоугольника от самого себя понимается величина, определяемая выражением:

$$\ln g_A = \frac{1}{s^2} \int_s \int_s \ln \eta \, ds' \, ds'' \quad (1.12)$$

где η – расстояние между какими-либо элементами площади s' и s'' , принадлежащими этому прямоугольнику, причем интегрирование производится один раз при неизменном положении ds' и изменяющемся положении ds'' , а второй раз – при изменяющемся положении ds' .

При толщине проводника $b = 0,5$ мм и его ширине $c = 20$ мм и расстоянии между центрами сечений проводников около 1 мм, можно из таблиц [55] получить искомые значения $g_{AB} = 5,2$ мм, а $g_A = 4,6$ мм. Таким образом, индуктивность шунта получается равной $L_{\text{шунта}} \approx 3$ нГн. Величина вклада индуктивности в падение напряжения на шунте составит всего $L \frac{di}{dt} = 0,6$ В на фронте включения и выключения импульса тока, что близко к 1 % от величины падения напряжения на шунте в эти моменты. Таким образом, ошибка расчёта энтальпии образца составит при длительности эксперимента более 1 мс и фронте импульса около 20 мкс менее 10^{-4} от энергии, вводимой в образец, а при длительностях 2-3 мс еще меньшую величину. Такое значение, очевидно, лежит за порогом точности наших измерений и поэтому в дальнейших расчетах не учитывается.

Для расчета индуктивности сборки, состоящей из образца, зажато в специальном креплении $L_{\text{уд}}$, воспользуемся формулой, указанной в [55] для коаксиального кабеля с многожильным наружным проводом и полым внутренним:

$$L_{\text{уд}} = \frac{\mu_0}{2\pi} \left[\ln \frac{R}{p} + \frac{n^4}{(p^2 - n^2)^2} \ln \frac{p}{n} - \frac{1}{4} \frac{3n^2 - p^1}{p^2 - n^2} + \frac{1}{m} \ln \frac{R}{m\rho} + \frac{1}{4m} \right] \quad (1.13)$$

где $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Гн/м - магнитная постоянная, R – расстояние от центра образца до стойки крепления, p - внешний радиус образца, n - внутренний радиус образца, m - число стоек крепления, ρ - радиус стойки крепления.

В случае цилиндрического металлического образца (рисунок 14) эти параметры равны: $R = 25,4$ мм, $p = 1$ мм, $n = 0,95$ мм, $m = 4$, $\rho = 4$ мм, а длина сборки составляет около 25 мм, индуктивность сборки составит $L_{уд} \approx 0,017$ мкГн.

Если же мы оценим индуктивность сборки со сплошным образцом диаметром 1 мм, что характерно для металл-углеродных образцов, то получим $L_{уд} \approx 0,021$ мкГн. Очевидно, что подобные величины малы по сравнению с входящей в состав цепи регулируемой индуктивностью. Ошибка расчёта энтальпии образца составит при длительности эксперимента порядка 3 мс менее $2 \cdot 10^{-4}$ от энергии, вводимой в образец и, следовательно, в учете не нуждается.

Другим измеряемым электрическим параметром является падение напряжения на образце. Для его измерения используется высоковольтный дифференциальный пробник Tektronix P5210, имеющий коэффициент подавления синфазной составляющей > 50 дБ в полосе частот 1 МГц и > 80 дБ при полосе 60 Гц. Максимальное измеряемое напряжение в дифференциальном режиме составляет 2200 В относительно земли, а полоса пропускания 50 МГц по уровню – 3 дБ. Входное дифференциальное сопротивление составляет 8 МОм, коэффициент делителя входного напряжения составляет 1:100, его использование позволяет значительно ослабить гальваническую связь измерителя напряжения с остальной измерительной системой и тем самым увеличить помехозащищенность. Непосредственный электрический контакт с образцом обеспечивается медными зондами диаметром 80 мкм. Выбор материала зондов обусловлен простотой их соединения с электровводами камеры (пайки), тестовые эксперименты с другими материалами зондов (молибден, вольфрам, диаметр 50 мкм) не привели к изменению результатов. После калибровки погрешность измерения напряжения на образце с учетом погрешности системы сбора данных составила не более 0,4 %.

4.3 Система измерения расширения

Система теневой фоторегистрации основана на высокоскоростной цифровой ПЗС-камере, которая позволяет измерять линейные размеры образца, а также позволяет контролировать его целостность в процессе эксперимента. На рисунке 23 показана упрощенная схема системы теневой фоторегистрации.

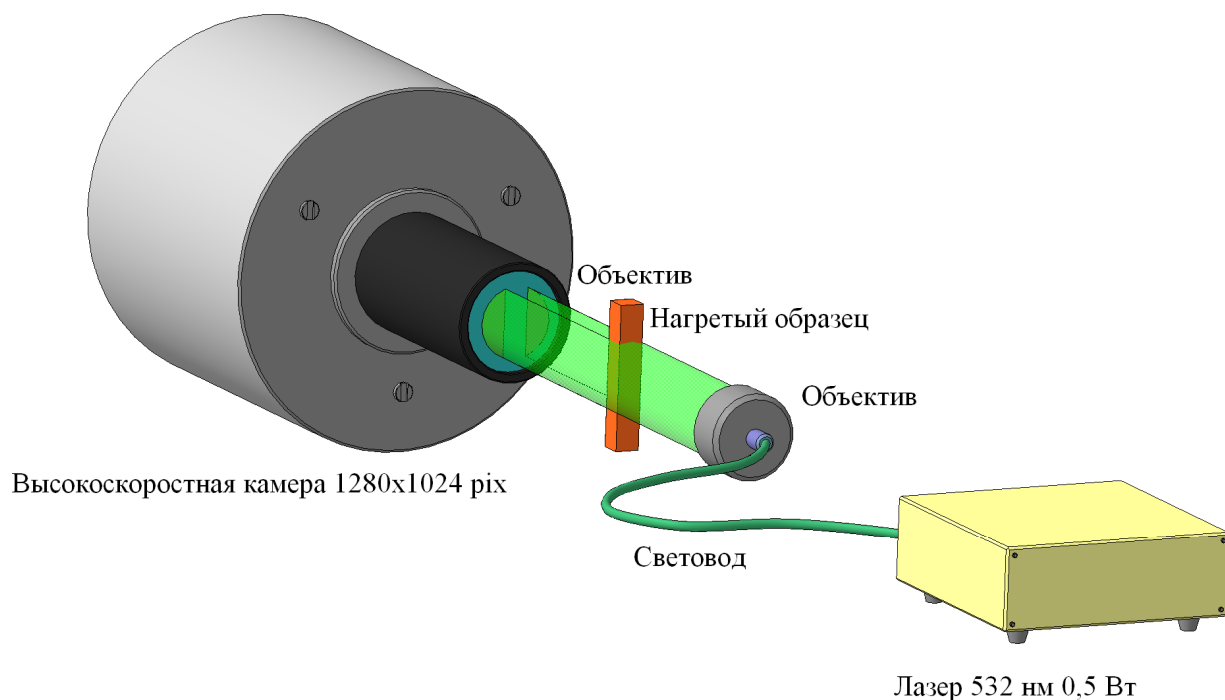


Рисунок 23 – Упрощенная схема системы теневой фоторегистрации

Высокоскоростная камера «ВидеоСпринт» реализована на КМОП ПЗС матрице, имеющей разрешение 1280 x 1024 пикселей. Максимальная частота захвата полного кадра составляет 500 Гц, а при сокращении числа строк до 2 частота составляет 250 кГц с минимальным временем экспозиции 2 мкс. Размер пикселя ПЗС матрицы составляет 12 x 12 мкм, а динамический диапазон равен 59 дБ. Матрица оснащена многоканальным 10-разрядным АЦП. Таким образом, получаемые 10-битные серые изображения позволяют использовать методы распознавания границ объекта с высокой точностью и измерять линейные размеры образцов с погрешностью порядка 2 %. Точная величина погрешности зависит от условий измерения, так для калибровочных измерений она может составлять 0,1 %,

а для измерений при высоком давлении до 5 %. Камера имеет вход внешней синхронизации, который обеспечивает запуск измерения в заданное время или по сигналу от пирометра при достижении образцом определенного значения температуры. Задержка внешнего триггера запуска камеры составляет не более 2 мкс.

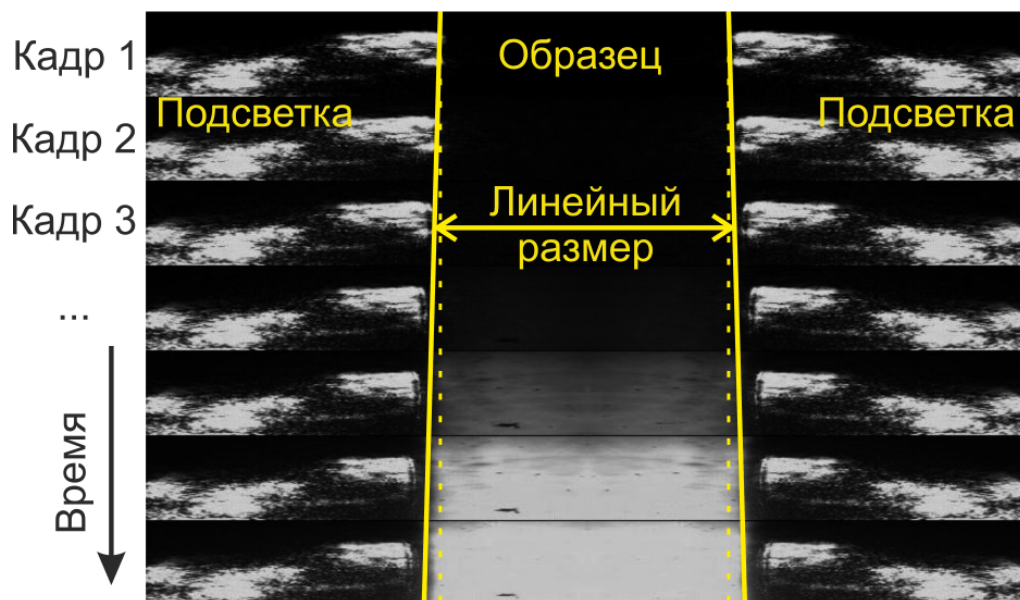


Рисунок 24 – Измерение линейного расширения образца при одновременной фотофиксации теневого изображения и собственного теплового свечения образца из пирографита при давлении около 0,5 кбар, характерный линейный размер образца составляет около 1 мм, время между кадрами 150 мкс

На рисунке 24 представлена последовательность из 7 кадров для эксперимента, в котором применена комбинация теневой фотосъемки и фотофиксации собственного теплового свечения образца. Вверху по центру кадра видна тень от образца, которая с течением времени начинает равномерно светиться из-за нагрева его до высоких температур. Слева и справа от образца видены лучи лазера подсветки, имеющие неоднородную интенсивность из-за неоднородности стекол и когерентности излучения лазера. Из анализа цифрового изображения, пользуясь тепловым свечением нагретого образца, можно получить его линейный поперечный размер, равный ширине светящейся области в центре кадра.

Однако эксперименты показали, что при высоких давлениях (начиная от нескольких сотен бар) и относительно продолжительных временах нагрева (порядка сотен микросекунд) измерение расширения образца исключительно с помощью теневой фотосъемки может приводить к некорректным результатам. Причиной этого является искажение оптического пути лучей лазерной подсветки в прилегающем к образцу слое неизотермичного плотного газа, нагревающегося от образца в процессе эксперимента. Экспериментально установлено увеличение регистрируемой по теневому изображению величины размера образцов, не соответствующее действительности. Как отчетливо видно из рисунка 25, в случае высокого давления (1 кбар) и продолжительного времени нагрева (1 мс) на полученных кадрах между светящимся образцом из пирографита и лазером подсветки наблюдалась темная область, обусловленная рефракцией лучей в нагретом газе (аргоне). Дополнительная погрешность за счет рефракции в таком случае может составлять до 10 % (расчет приведен ниже в главе 2).

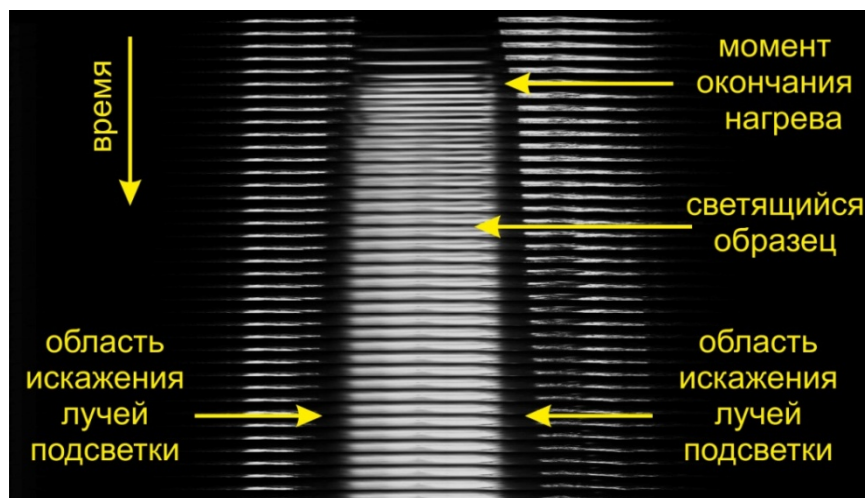


Рисунок 25 – Временная развертка 40 кадров свечения нагретого образца из пирографита и теневой фотосъемки, давление 1 кбар, время нагрева 1 мс, между кадрами 150 мкс, экспозиция 20 мкс

Таким образом, для корректного измерения величины расширения образца в случае высокого давления и продолжительного времени нагрева необходимо использовать для измерения размеров образца изображение его собственного теплового свечения. В случае невысоких (порядка нескольких атмосфер) давлений

или в случае быстрого (порядка десятка микросекунд) нагрева искажения за счет прогрева прилегающего слоя газа значительно уменьшаются, что позволяет использовать теневую фотосъемку.

Обработка полученных изображений производилась путем усреднения 60-100 строк, что позволяло определять линейные размеры образца с точностью до одного пикселя. Границы определялись путем измерения ширины на полувысоте кривой распределения интенсивности в каждом из кадров. В случае, когда использование данного метода вызывало затруднения, например, в моменты, когда наблюдались значительные искажения поля интенсивности свечения образца потоком паров углерода, более надежно границы образца определялись по максимуму производной интенсивности от поперечной координаты.

Фотофиксация свечения нагретого образца позволила подтвердить равномерность свечения поверхности образца, что свидетельствовало о высокой однородности исходного материала образца и его нагрева, что имеет принципиальное значение при исследовании карбидоподобных систем, в частности системы Mo-C эвтектического состава. На рисунке 26 представлен кадр собственного свечения нагретого образца из $\text{MoC}_{0,82}$. Как видно на рисунке, свечение образца носит достаточно равномерный характер, что подтверждает однородность исследуемого материала, а также объемную однородность нагрева образца. Присутствующие на поверхности более светлые пятна представляют собой микронеоднородности с размером порядка 60 микрон с температурой, совпадающей с температурой окружающего материала, но отличающейся излучательной способностью, и, вероятно, связаны с наличием свободного углерода в составе образцов. Подтверждением этого предположения служит неизменность соотношения яркости данных пятен и окружающей поверхности после завершения нагрева в течение длительного времени (нескольких десятков миллисекунд) вплоть до завершения фотофиксации, наблюдавшаяся в экспериментах.



Рисунок 26 – Кадр свечения нагретого образца $\text{MoC}_{0,82}$

4.4 Пирометр

Для измерения температуры образца был разработан оригинальный быстродействующий двухканальный пирометр, реализующий цветовой метод измерения температуры. Спектральное разделение теплового излучения от образца обеспечивает спектрометр, реализованный на сферической дифракционной решетке с дополнительными оптическими фильтрами. Измерение интенсивности излучения осуществляется в узком спектральном интервале около 25 нм в области длин волн $\lambda_1 = 0,650$ мкм и $\lambda_2 = 0,862$ мкм. Узкая спектральная полоса монохроматора с дифракционной решеткой обеспечивает постоянство эффективной длины волны в широком температурном диапазоне 1300-7000 К. В пирометре установлена зеркальная полевая диафрагма размером $\varnothing 0,5$ мм, которая вместе с входным объективом формирует площадку визирования на поверхности исследуемого объекта $\varnothing 0,3$ мм.

Для обеспечения долговременной стабильности измерений фотодиоды размещены внутри массивного корпуса, температура которого поддерживается постоянной с помощью термостата с точностью не хуже $\pm 0,1$ °С. Монохроматическое излучение, падающее на фотодиоды, генерирует ток, пропорциональный интенсивности излучения. Для преобразования тока в напряжение были использованы быстродействующие логарифмические преобразователи. Выходное напряжение с логарифмических усилителей поступает

на 16-ти разрядную систему сбора данных и блок отключения импульса греющего тока.

Измерение яркостных температур. Для определения яркостной температуры при $\lambda T < 3000 \mu\text{m} \times \text{K}$ с приемлемой погрешностью (менее 1 %) [45] можно воспользоваться приближением Вина и записать:

$$\frac{1}{T_r} - \frac{1}{T} = \frac{\lambda}{C_2} \ln \left[\frac{1}{\varepsilon_{\lambda,T}} \right], \quad (1.14)$$

где T_r - яркостная температура и T - истинная температура, $\varepsilon_{\lambda,T}$ - монохроматическая излучательная способность. Если известна излучательная способность на длине волны λ , то, измерив на этой длине волны яркостную температуру, можно по этой формуле вычислить истинную температуру.

Калибровка пирометра и перенос яркостной температурной шкалы. Пирометр калибровался в диапазоне 1773-3273 К по высокотемпературной модели АЧТ с излучательной полостью из колец пиролитического графита, имевшей излучательную способность 0,999. Весь температурный диапазон был разбит на 16 точек с интервалом между точками около 100 К.

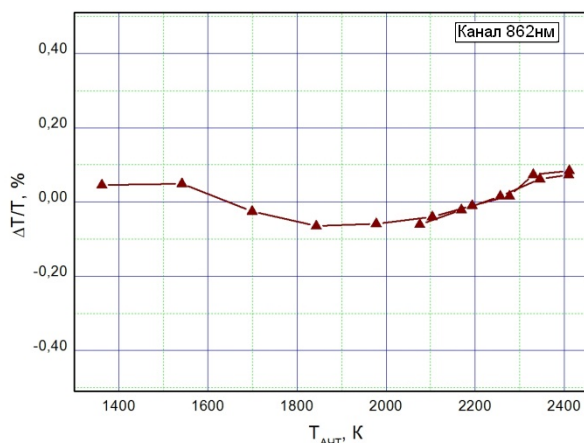


Рисунок 27 – Относительная погрешность калибровки пирометра, канал 862 нм

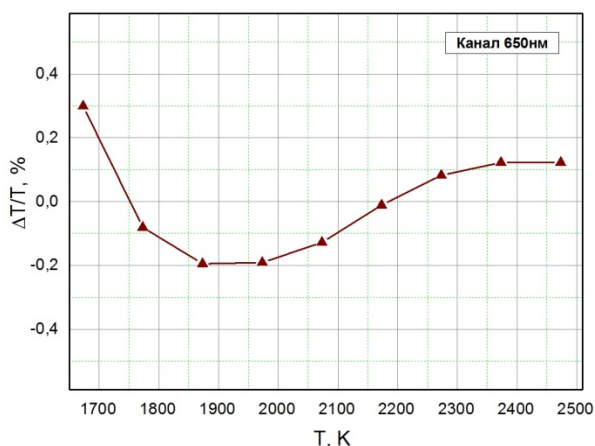


Рисунок 28 – Относительная погрешность калибровки пирометра, канал 650 нм

Полученные во время калибровки данные были обработаны с помощью МНК, после чего была построена температурная шкала в диапазоне 1773-3273 К с использованием приближения Вина:

$$L_{\lambda,T}^w = C_1 \lambda^{-5} \exp(-C_2/\lambda T), \quad (1.15)$$

где $L_{\lambda,T}^w$ – спектральная интенсивность излучения абсолютно черного тела, T – абсолютная температура. Таким образом, обратная температура линейно зависит от логарифма фототока, который линейно зависит от спектральной интенсивности излучения, падающего на фотодиод. На рисунках 27 и 28 показана относительная погрешность калибровки пирометра на канале 650 нм и 862 нм. В диапазоне 1773-3273 К относительная инструментальная погрешность не превышала 0,25 %.

Проверка быстродействия. Для проверки быстродействия пирометра, излучение от образца имитировалось коротким импульсом излучения от светодиода. Время нарастания светового импульса от светодиода составляло около 7 нс, что много меньше ожидаемого времени нарастания выходного сигнала пирометра ~ 5 мкс. На рисунке 29 показан отклик пирометра на импульс излучения, имитирующий излучение от образца.

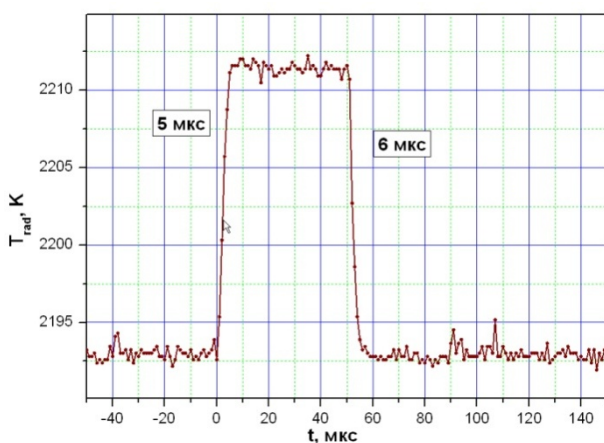


Рисунок 29 – Отклик пирометра на импульс излучения светодиода, имитирующего излучение от образца

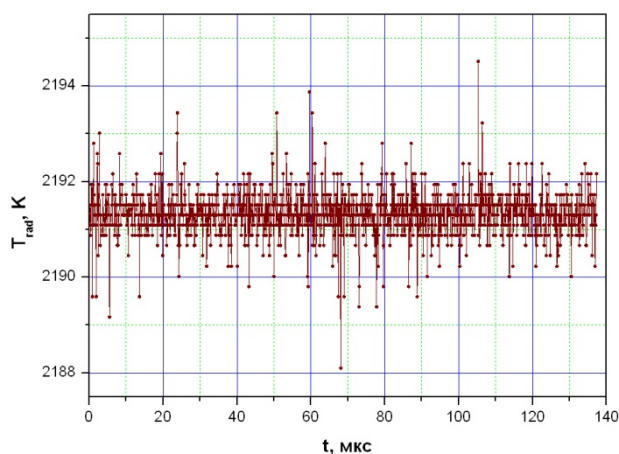


Рисунок 30 – Шум пирометра, $T_{\text{АЧТ}} \approx 2191 \text{ К}$

На рисунке 30 показана шумовая дорожка пирометра при регистрации температуры АЧТ около 2200 К. Из представленных рисунков видно, что

собственные шумы пирометра составляют порядка $\pm 1,5$ К, а быстродействие составляет порядка 5 мкс.

4.5 Система сбора и обработки данных

Управление экспериментом по заданной программе, обработку и хранение полученной информации осуществляет персональный компьютер. Система сбора данных представляет собой быстродействующий четырехканальный 16-ти разрядный АЦП CS-1610 фирмы GAGE с внутренней памятью 8 мегаслов. Минимальное время преобразования АЦП составляет 100 нс. Таким образом, происходит запись 4-х сигналов: силы тока, протекающего через образец, падения напряжения на образце и двух сигналов от пирометра, позволяющих получить яркостную температуру поверхности образца на двух длинах волн.

Каналы данного АЦП (вместе с упомянутыми в предыдущих пунктах данной главы специально разработанным шунтом, трансформаторами тока Pearson A110 и ION Physics Corporation CM-1-S и дифференциальным пробником Tektronix P5210), задействованные в измерении силы тока и напряжения на образце, были прокалиброваны с помощью упомянутой в пункте 4.2 эталонной катушки P310, прецизионного источника напряжения типа В1-18 и малошумящего цифрового 7½-разрядного мультиметра Keithley 2010. Таким образом, были определены калибровочные коэффициенты для расчета получаемых в эксперименте зависимостей тока и напряжения.

Для формирования импульса управления, передаваемого в систему формирования импульса нагрева, используется плата PCI-6120 фирмы National Instruments. Импульс имеет прямоугольную форму и характерную длительность от 100 до 3000 мкс.

Первичный анализ данных, установка длительности импульса в экспериментах, где отключения по сигналу от пирометра не требуется, а также подача команды на запуск процесса эксперимента осуществляется специально разработанной программой в среде LabView. На рисунке 31 можно видеть

скриншоты этой программы с характерными кривыми полученных экспериментальных данных.

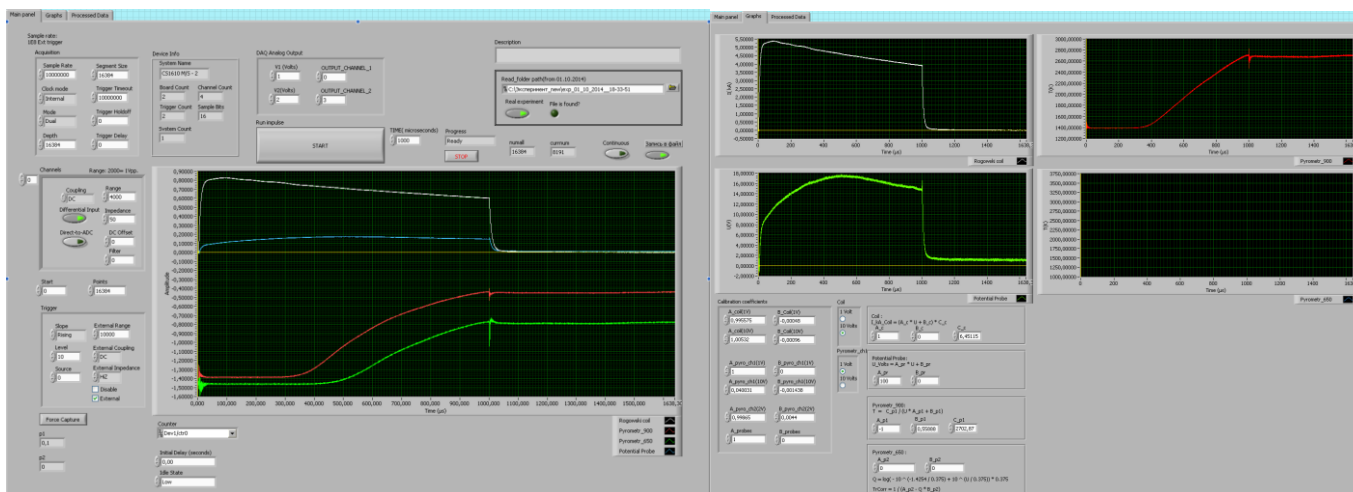


Рисунок 31 – Скриншоты программы управления экспериментом. В программе присутствуют поля с задаваемыми значениями длительности греющего импульса и длительности измерений, а также кривые тока, напряжения и яркостной температуры

5 Методика определения исследуемых величин

Методика расчета температуры. Для определения истинной температуры различных веществ использовались различные подходы. В экспериментах с танталом для определения температуры использовалась яркостная температура на длине волны 650 нм и производился её пересчет в истинную с использованием литературных данных по спектральной излучательной способности. Формула, связывающая яркостную и истинную температуры, приведена выше (1.14), для расчетов использовались величина излучательной способности из работ [5], [47], более подробно методика определения истинной температуры танталовых образцов рассмотрена в главе 2.

Для определения температуры образцов $\text{MoS}_{0,82}$ использовался метод цветовой пирометрии. Для расчетов применялась формула [43]:

$$\frac{1}{T} = \Lambda \left(\frac{1}{T_2 \lambda_2} - \frac{1}{T_1 \lambda_1} \right) + \frac{\Lambda}{C_2} \ln \frac{\varepsilon_{1,T}}{\varepsilon_{2,T}}, \quad (1.16)$$

где T – истинная температура, T_1 , T_2 и $\varepsilon_{1,T}$, $\varepsilon_{2,T}$ – яркостные температуры и излучательные способности материала на длинах волн $\lambda_1 = 650$ нм и $\lambda_2 = 864$ нм, $\Lambda = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{(\lambda_2 - \lambda_1)}$ – эквивалентная длина волны для цветовой температуры. Очевидно, что в этом случае используется обоснованное предположение о «серости» образца в указанном спектральном интервале исследуемой области температур.

Оптические свойства системы молибден-углерод в области высоких температур остаются изученными недостаточно. Основным обоснованием данного метода расчета величины температуры являлось то, что приближение серого тела хорошо выполнялось для $\text{MoC}_{0,82}$. Так, измеренная в экспериментах цветовая температура плавления 2860 ± 28 К в пределах погрешности соответствовала высокоточным данным стационарных экспериментов для определения высокотемпературных эталонных реперных точек ($2856 \pm 0,5$ К) [56]. Таким образом, погрешность измерения температуры не превышала ± 2 % при использовании метода спектральных отношений.

В экспериментах с пиролитическим графитом использовалось предположение о постоянстве излучательной способности пирографита в области высоких температур, для α -поверхности использовались литературные данные $\varepsilon(650\text{нм}) = 0,65$ [57], [58].

Методика расчета энтальпии и теплоемкости. Как было отмечено выше, удельная энтальпия определялась как интеграл подводимой к образцу мощности с учетом потерь на излучение (другие виды потерь рассмотрены в главе 2 и признаны пренебрежимо малыми).

$$\Delta H_{298} = \frac{1}{m} \int_0^{\tau} [I(t)U(t) - \varepsilon_T \sigma S(T(t)^4 - T_0^4)] dt \quad (1.17)$$

Интегрирование производилось численно в среде Origin или Matlab. Исключив из зависимости (1.17) время путем обратной подстановки зависимости температуры $T(\tau)$, можно получить зависимость $\Delta H_{298}(T)$. Более подробно методика рассмотрена в главе 3 непосредственно на примере системы Мо-С.

5 Основные результаты главы 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 исследования металл-углеродных систем и графита с помощью нагрева импульсом электрического тока субмиллисекундной длительности. Приведено подробное описание экспериментальной установки с выключением импульса греющего тока по сигналу от пирометра при достижении заданной температуры. Подробно рассмотрены основные узлы установки, такие как система высокого давления, система управления импульсом, система теневой фотосъемки и система сбора данных. Описан специально разработанный для измерения яркостной и цветовой температур образца быстродействующий двухканальный пирометр. Детально описана разработанная методика подготовки образцов из металл-углеродных соединений для экспериментов по импульсному электрическому нагреву, представляющая значительную трудность вследствие хрупкости материала и склонности его к образованию неоднородностей. Подробно описана методика определения исследуемых величин, таких как температура образца, удельные энтальпия и теплоемкость, удельное электросопротивление, линейное расширение.

Глава 2 Апробация экспериментальной установки на материалах с известными теплофизическими свойствами (тантал и молибден)

Для проверки достоверности экспериментальных данных, получаемых с помощью выбранной методики на экспериментальной установке было проведено численное моделирование эксперимента с параметрами, соответствующими фактическим параметрам созданной экспериментальной установки. Была произведена оценка погрешностей метода, связанных с потерями тепла, возникающим при пропускании импульса греющего тока магнитным давлением внутри образца и с перераспределением тока в объеме образца за счёт влияния скин-эффекта. Кроме того, в данной главе приведены расчеты погрешностей измеряемых величин теплофизических свойств.

Созданная экспериментальная установка для импульсного электрического нагрева с отключением импульса по сигналу от пирометра нуждалась в проверке работы экспериментальной методики на веществах с хорошо изученными теплофизическими и электрическими свойствами. Для этих целей был проведен ряд экспериментов с образцами из тугоплавких металлов, таких как молибден и тантал. Был проведен анализ полученных данных по энтальпии, теплоемкости, удельному электрическому сопротивлению и линейному термическому расширению для перечисленных выше материалов.

1 Моделирование эксперимента

Целью численного моделирования эксперимента являлось определение оптимального значения напряжения заряда конденсаторного накопителя, параметров разрядной цепи, а также расчет предполагаемого времени нагрева. Кроме того, моделирование было необходимо для определения оптимальных диапазонов измерения системы сбора данных, напряжения на образце и тока через образец.

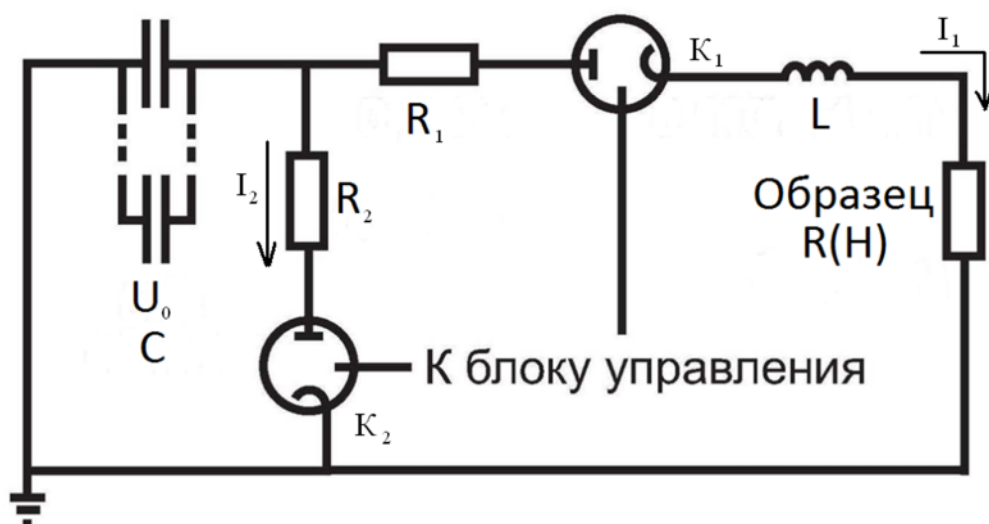


Рисунок 32 – Принципиальная схема модели эксперимента

На рисунке 32 показана принципиальная схема модели эксперимента. Электрическая цепь модели состоит из батареи конденсаторов емкости C , заряженных до начального напряжения U_0 , индуктивности L , а также сопротивлений R_1 и R_2 . Сопротивление R_1 включает в себя все распределенные активные сопротивления, которые имеются в разрядной цепи, когда батарея конденсаторов замкнута ключом K_1 . Это сопротивления проводов, различных соединений, а также внутреннее сопротивление конденсаторов. Сопротивление R_2 включает в себя все сопротивления, которые имеются в цепи, когда батарея конденсаторов замкнута ключом K_2 , а ключ K_1 разомкнут. Сопротивление образца учитывается отдельно, оно является величиной, зависящей от удельной внутренней энергии, введенной в образец (энтальпии).

Таким образом, модель эксперимента в самом простом приближении представляет собой RLC-цепочку с переменным сопротивлением образца. Система уравнений, которые используются в модели, выглядит следующим образом.

В момент времени, когда цепь замкнута на батарею конденсаторов ключом K_1 , решается следующая система уравнений:

$$\begin{cases} \frac{q}{C} + L \frac{dI}{dt} + (R_1 + R(H/\nu))I = 0 \text{ (закон Кирхгофа для цепи)} \\ I = \frac{dq}{dt} \\ \frac{dH(t)/\nu}{dt} = I^2(t)R(H/\nu) \text{ (ур. баланса ввода энергии в образец)} \end{cases} \quad (0 \leq t \leq \tau) \quad (2.1)$$

В данной системе уравнений:

q – заряд на конденсаторах, I – ток в системе, H – энергия, введённая в образец, ν – количество моль вещества в образце.

Начальные условия для системы уравнений:

- 1) $q_{t=0} = -U_0 C$ (конденсаторы заряжены до напряжения U_0)
- 2) $I_{t=0} = 0$ (в начальный момент времени ток в цепи отсутствует)
- 3) $H_{t=0} = 0$ (образец не нагрет)

В момент времени, когда ключ размыкается, а батарея замкнута ключом K_2 на разрядное сопротивление R_2 , решаемая система уравнений выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{q}{C} + R_2 * I_2 + L \frac{dI_1}{dt} + (R_1 + R(H))I_1 = 0 \\ \frac{dH(t)}{dt} = I_1^2(t)R(H) \\ (I_1 + I_2) = \frac{dq}{dt} \end{cases} \quad (\tau < t \leq t_{max}) \quad (2.2)$$

Начальные условия для этой системы ($I_{t=\tau}, H_{t=\tau}$) можно получить из решения предыдущей системы.

Обе системы уравнений решаются в системе Matlab численным методом Рунге-Кутты четвёртого порядка.

Функция $R\left(\frac{H}{\nu}\right)$ задается до решения системы уравнений и рассчитывается как $R\left(\frac{H}{\nu}\right) = \rho\left(\frac{H}{\nu}\right) l/S$, где l и S – эффективная длина и поперечное сечение образца соответственно. Эффективная длина образца всегда меньше его полной длины, так

как падение напряжения измеряется не на всём образце, а лишь на той его части, где закреплены потенциальные зонды.

Количество вещества в образце рассчитывается по обычной формуле $\nu = \frac{m}{M}$, где m — эффективная масса образца, а M — молярная масса вещества образца.

Температура образца в решаемых уравнениях не фигурирует, а вычисляется позже из энтальпии H . Из справочных данных также берётся зависимость $H = H(T)$. Так как для исследуемых веществ выполняется соотношение $C_p = \frac{\partial H}{\partial T} > 0$, то есть функция $H(T)$ монотонно возрастает с температурой, то можно построить обратную функцию $T = T(H)$.

Влияние радиационных потерь при моделировании не учитывается ввиду их относительно малой величины.

Итак, в численном моделировании в качестве входных данных фигурируют следующие величины:

U_0 — начальное напряжение на конденсаторах,

m — масса образца,

S — поперечное сечение образца,

l — длина образца,

τ — длительность импульса тока.

Также в программу моделирования вводятся все известные данные о материале образца, то есть плотность образца, молярная масса вещества образца, зависимость удельного сопротивления от температуры и энтальпии от температуры, а также температура и теплота плавления. Также при необходимости вводятся данные о расширении образца и иных свойствах.

На первом этапе предполагается, что сопротивление образца много меньше, чем общее сопротивление цепи, и сопротивление образца полагается равным нулю. При этом система упрощается и становится возможным найти аналитическое решение.

Оно выглядит следующим образом:

$$I(t) = U_0 C \lambda_1 \lambda_2 / (\lambda_1 - \lambda_2) (e^{\lambda_1 t} - e^{\lambda_2 t}), \quad (2.3)$$

где $\lambda_{1,2} = -\delta \pm \sqrt{\delta^2 - \omega_0^2}$, $\omega_0^2 = \frac{1}{LC}$, $\delta = \frac{R_1}{2L}$.

При этом предполагается, что режим цепи критический, то есть $\delta > \omega_0$. Поиск оптимальных значений R и L , которые бы реализовывали наиболее точное совпадение экспериментальной кривой тока $I_{\text{эксп}}(t)$ и теоретической кривой, производится нелинейным методом наименьших квадратов.

$$\int_0^\tau (I_{\text{эксп}}(t) - I(t, \lambda_1, \lambda_2)) dt \rightarrow \min(\lambda_1, \lambda_2) \quad (2.4)$$

Из полученных параметров λ_1 и λ_2 вычисляются значения R_1 и L .

Для достаточно массивных образцов отношение сопротивлений $\frac{R_{\text{образца}}}{R_{\text{цепи}}}$ может составлять до 0,1-0,2, что уже достаточно много, чтобы не учитывать влияние сопротивления образца при расчете параметров цепи.

Далее проводится второй этап расчёта параметров цепи. Для этого используется зависимость $R(H)$, полученная в реальном эксперименте.

$$R(t) = \frac{U(t)}{I(t)} \quad (2.5), \quad H(t) = \int_0^t U(t') I(t') dt' \quad (2.6) \rightarrow R(H)$$

Как и в предыдущей стадии расчёта, производится минимизация функции:

$$J(R_1, L) = \int_0^\tau (I_{\text{эксп}}(t) - I_{\text{расч}}(t, R_1, L))^2 dt \quad (2.7)$$

по параметрам R_1 и L .

$I_{\text{расч}}$ определяется из решения следующей системы дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dI}{dt} = -\frac{1}{L}((R_1 + R(H))I - \frac{1}{C}(\int_0^t I(t') dt' - U_0 C)) \\ \frac{dH}{dt} = I^2(t) R(H) \end{cases} \quad (2.8)$$

Начальные условия: $I_{t=0} = 0$, $H_{t=0} = 0$

Процедура минимизации начинается с тех параметров R_1 и L , которые были найдены на предыдущем этапе из аналитического решения. Далее определяется параметр цепи R_2 .

Аналогично предыдущему этапу производится минимизация функции:

$$J(R_2, L) = \int_{\tau}^{t_{max}} \left(I_{\text{эксп}}(t) - I_{\text{расч}}(t, R_1, R_2, L, q, C) \right)^2 dt \quad (2.9)$$

по параметру R_2 . Значение индуктивности цепи L соответствует вычисленному на этапе 2. $I_{\text{расч}}$ рассчитывается из решения системы дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} L \frac{dI_1}{dt} = -\frac{q}{C} - R_2 * I_2 - (R_1 + R(H))I_1 \\ \frac{dH(t)}{dt} = I_1^2(t)R(H) \\ \frac{dq}{dt} = (I_1 + I_2) \end{cases} \quad (2.10)$$

Начальные условия:

$$I_{\text{расч}}(t = \tau) = I_{\text{эксп}}(t = \tau)$$

$$H_{\text{расч}}(t = \tau) = H_{\text{эксп}}(t = \tau)$$

Для определения параметров цепи был взят один из экспериментов с танталом. Параметры данного эксперимента следующие:

$U_0 = 3005$ В, $C = 1600$ мкФ, $\tau = 114$ мкс. Параметры танталового образца: $m = 59,4$ мг, $l = 11,89$ мм. Данные для зависимости удельной энтальпии тантала от температуры были взяты из [59], зависимость удельного сопротивления от удельной энтальпии была взята из [5].

Экспериментальные кривые тока и падения напряжения на образце приведены на рисунке 33 и рисунке 34.

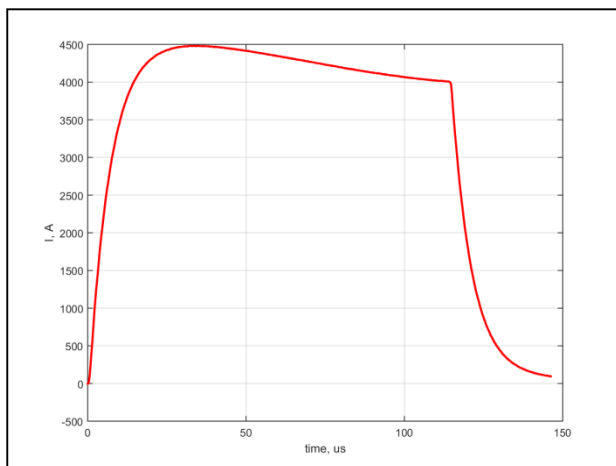


Рисунок 33 – Экспериментальная зависимость $I(t)$

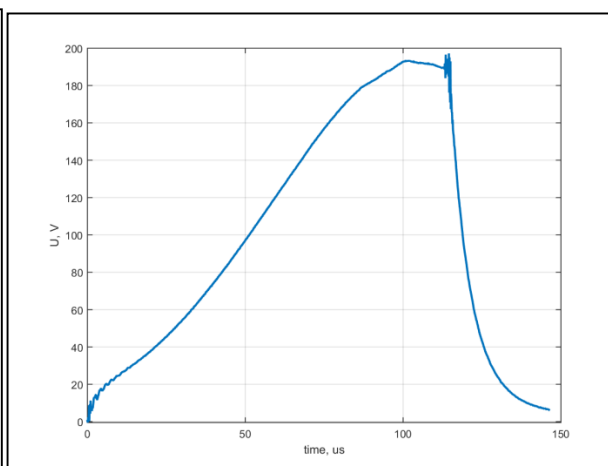


Рисунок 34 – Экспериментальная зависимость $U(t)$

Параметры цепи, полученные с помощью алгоритма, приведённого выше:

$$R_1 = 0,6384 \text{ Ом}, R_2 = 0,2643 \text{ Ом}, L = 4,9112 \text{ мкГн}.$$

Далее все параметры цепи подставляются в программу моделирования.

Таблица 1 – Параметры цепи

C	1600 мкФ
R_1	0,6384 Ом
R_2	0,2643 Ом
L	4,9112 мкГн

Таблица 2 – Параметры разряда

U_0	3005 В
τ	114 мкс

Таблица 3 – Параметры образца

m	59,4 мг
l	11,89 мм
S	0,33 мм ²
ρ	16650 кг/м ³

Результаты моделирования величины тока и сравнение этого моделирования с экспериментальными данными представлены на рисунке 35.

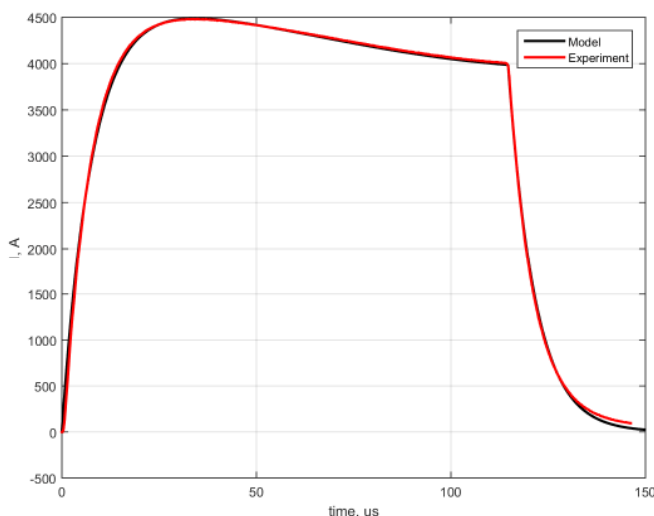


Рисунок 35 – Сравнение кривой тока, полученной в моделировании, с экспериментальной кривой

На рисунке 36 представлены результаты расчета температуры образца, полученные на основании параметров цепи, рассчитанных с помощью программы моделирования в сравнении с величиной истинной температуры, измеренной экспериментально (полученной из яркостной температуры с помощью известной излучательной способности тантала). Из рисунка видно, что начало плавления в моделировании происходит раньше, чем в эксперименте приблизительно на 6 мкс, а конец плавления в моделировании и эксперименте совпадают с точностью до 1 мкс. Следует подчеркнуть, что излучательная способность поверхности металла, используемого в реальном эксперименте, может для конкретного образца отличаться от табличной для твердой фазы, что может дать дополнительную погрешность. Кроме того, присутствующие примеси также могут сильно исказить начало фазы плавления.

Следует отметить, что для задач, которые ставились перед моделированием, то есть для подбора оптимального значения напряжения на конденсаторном накопителе U_0 для образцов из различных материалов и различных размеров, а

также подбора оптимальных параметров разрядной цепи, т.е. величин R_1 , L и R_2 , точность расчетной модели достаточна.

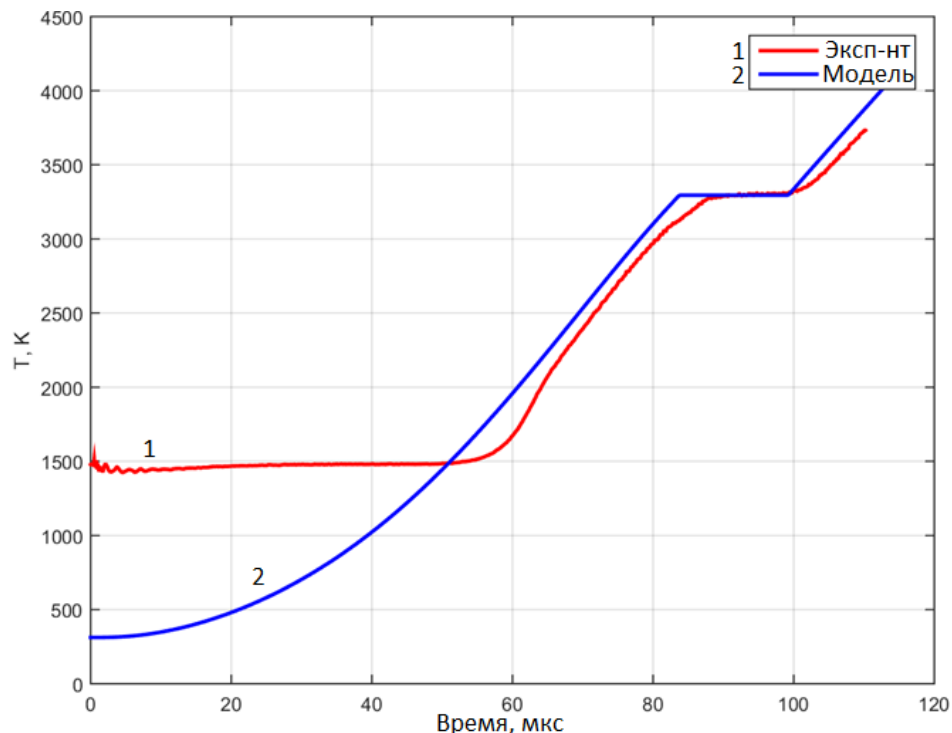


Рисунок 36 – Сравнение истинной температуры, полученной в моделировании, с экспериментальной истинной температурой

2 Оценка погрешностей метода, связанных с потерями тепла образцом

Для оценки погрешностей, обусловленных потерями тепла образцом в процессе нагрева, были проведены расчеты. Рассматривалось два типа образцов: цилиндрический с диаметром 1 мм и длиной 30 мм, и образец в форме параллелепипеда с размерами 0,3 x 0,8 x 15 мм. Подобная модель соответствовала реальным экспериментам с металлическими и металл-углеродными образцами.

Для численного моделирования различных видов теплопотерь в качестве рассматриваемых материалов были взяты тантал и карбид тантала. Высокотемпературные теплофизические свойства карбида тантала в силу его активного применения в промышленности широко представлены в литературе. Согласно справочникам [60] и [61], используемые для численного моделирования теплофизические свойства карбида тантала TaC и карбида молибдена MoC_{0,5} в области высоких температур представляют собой сравнимые величины. При этом

плотность, температура плавления, удельная теплоемкость и теплопроводность карбида тантала в рассматриваемом интервале температур выше, чем у карбида молибдена, следовательно, проведенная оценка тепловых потерь для экспериментов с близкими скоростями нагрева и параметрами образца будет оценкой сверху.

Потери за счет теплопроводности торцов стержня. Для учета потерь энергии за счет теплопроводности на концах образца была использована следующая модель: образец представлялся однородным стержнем, теплоизолированным по всей боковой поверхности. Ввиду симметрии задачи для простоты рассматривался полубесконечный стержень. Температура на торце стержня считалась постоянной вследствие большой массы цанг крепления стержня и равной t_0 . Тепловыделение полагалось не меняющимся со временем и равномерным по всей длине стержня, а удельная мощность составляла w . Таким образом, для определения теплового потока через торцевую поверхность стержня можно записать следующее уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial t(x, \tau)}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 t(x, \tau)}{\partial x^2} + \frac{w}{c\gamma}, \quad (2.11)$$

где a — температуропроводность материала стержня, c — его удельная теплоемкость, γ — удельная плотность, x — координата рассматриваемой точки стержня, t — температура, а τ — время.

Граничные условия ($\tau > 0$; $0 < x < \infty$)

$$t(x, 0) = t_0; \quad \frac{\partial t(\infty, \tau)}{\partial x} = 0; \quad t(0, \tau) = t_0$$

С помощью преобразований Лоренца можно найти изменение относительной температуры по длине стержня и поток тепла с нетеплоизолированной поверхности [62]:

$$\theta = \operatorname{erfc} \frac{x}{2\sqrt{a\tau}}; \quad (2.12)$$

$$q = -2w\sqrt{\frac{a\tau}{\pi}} \quad (2.13)$$

$$\operatorname{erfc} x = 1 - \operatorname{erf} x = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-x^2} dx \quad (2.14)$$

где $\operatorname{erf} x$ - функция ошибок Гаусса. Теплопроводность образца в твёрдом состоянии определялась с помощью аппроксимации справочных данных [63] и [5] полиномом 5-й степени, в жидком состоянии использовался закон Видемана – Франца:

$$\lambda = \frac{Lt}{\rho_{el}}, \quad (2.15)$$

где t – температура, L – число Лоренца, $L=2,45 \cdot 10^{-8} \text{ В}^2\text{К}^{-2}$, ρ_{el} – удельное сопротивление образца.

Для оценки теплотерь были проведены расчеты для тантала и его карбида, что позволило получить характерные величины для исследуемых материалов. Зависимости теплофизических свойств этих веществ были взяты из [59, 41].

Таким образом, величина потери энергии для образца с учётом его геометрии находилась по следующей формуле:

$$E = \int_{t_{пл}}^{t_0} 2Sqdt \quad (2.16), \quad q = \frac{-2iu}{Sl} \sqrt{\frac{\lambda\tau}{\pi\gamma c}}, \quad (2.17)$$

где i - ток, протекающий через образец, u - падение напряжения на образце, S - площадь его сечения, а l - половина его длины. Для образца из карбида тантала при длительности импульса в 400 мкс подобная поправка составляет 6,2 Дж, т.е. около 1 % от введенной энергии.

Для танталового образца при длительности импульса около 50 мкс величина потерь составляет 0,43 % от введенной энергии.

На рисунке 37 показаны расчетные значения относительной температуры в точках, отстоящих от края стержня на заданное расстояние. На рисунке 38 изображено распределение относительной температуры стержня в зависимости от координаты. Расчет части образца, которую требовалось заключить между потенциальными зондами, производился следующим образом. Допустив максимальное искажение измерений температуры образца $\cong 0,5 \%$, было оценено

расстояние, начиная с которого требуемое согласование выполняется. Воспользовавшись вышеприведенной формулой (2.12) для относительной температуры, можно получить расстояние 0,14 мм для 120 мкс и 0,44 мм для 1 мс нагрева, что составляет 0,9 % и 3 % длины соответственно, принимая в расчет наличие подобных зон на обоих концах стержня. Отсюда можно сделать вывод, что установка потенциальных зондов является необходимым условием для проведения экспериментов. При этом потенциальные зонды всегда закреплялись на расстоянии, заметно превышающем 1 мм, что гарантировало полное исключение влияния потерь за счёт теплопроводности в цанги на точность эксперимента.

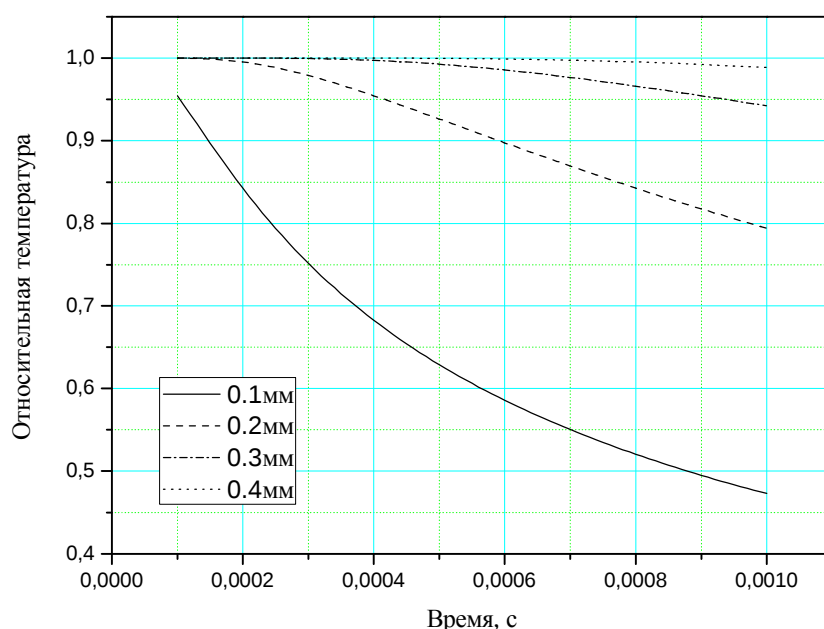


Рисунок 37 – Расчетные значения относительной температуры в точках, отстоящих от края стержня на 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 мм в зависимости от времени

Радиационные потери. Для оценки радиационных потерь (потерь за счет теплового излучения с поверхности образца) использовалась формула Христиансена-Нуссельта для результирующего потока излучения:

$$E(t) = \frac{1}{m} \int_0^t \sigma S (T(t)^4 - T_0(t)^4) dt \quad (2.18)$$

Для учета максимально возможных потерь интегральная излучательная способность ε считалась равной единице. Постоянная Стефана-Больцмана $\sigma=5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/м}^2\text{К}^4$.

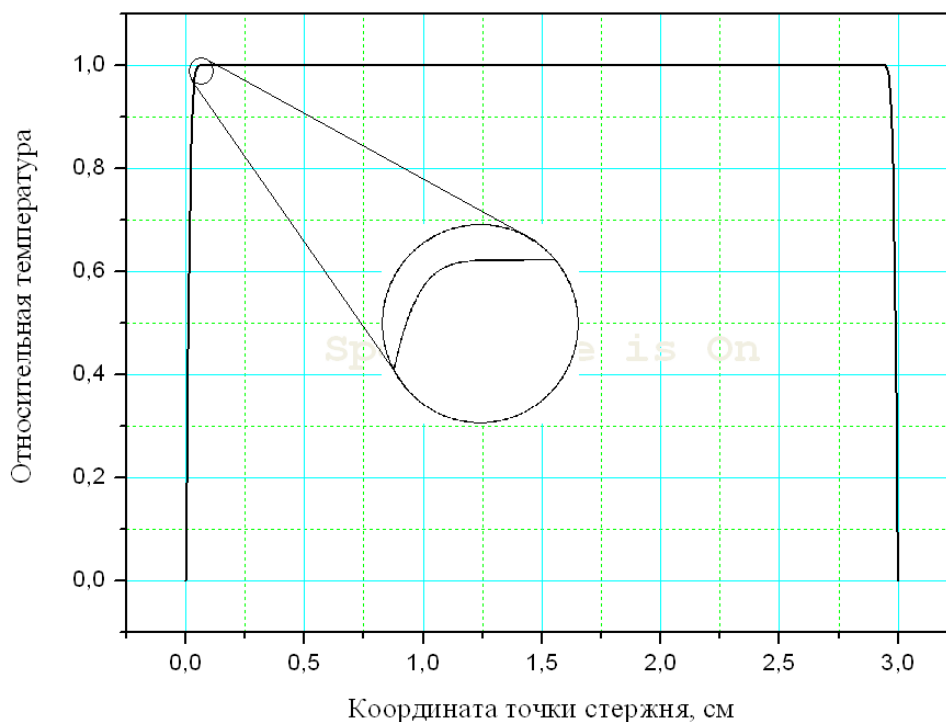


Рисунок 38 – Распределение относительной температуры стержня в зависимости от координаты, за ноль взят один из концов стержня

Для образца из карбида тантала величина потерь равна 3,4 Дж для 400 мкс импульса, что составляет 0,57 % от введенной энергии.

Для танталового образца величина радиационных потерь при длительности импульса в 50 мкс составляет 0,18 % от введенной энергии.

Из вышеприведенной формулы (2.18) следует, при дальнейших расчетах радиационные потери энергии несложно учесть.

Потери за счет теплопроводности в газ. Под данными потерями подразумеваются потери энергии, происходящие за счет теплообмена боковой поверхности стержня радиусом R с окружающим её газом. В качестве среды рассматривался аргон. Для оценки таких потерь использовалось решение уравнения теплопроводности с граничными условиями третьего рода для неограниченного

цилиндра в среде с температурой t_0 , внутри которого находятся постоянные источники тепла.

$$\frac{\partial t(r, \tau)}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 t(r, \tau)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial t(r, \tau)}{\partial r} \right) + \frac{w}{c\gamma} \quad (2.19)$$

$$(\tau > 0, 0 < r < R) \quad t(r, 0) = t_0 \quad (2.20)$$

$$\frac{\partial t(0, \tau)}{\partial r} = 0 \quad t(0, \tau) \neq \infty \quad (2.21)$$

$$-\frac{\partial t(R, \tau)}{\partial r} + \frac{\alpha}{\lambda} [t_c - t(R, \tau)] = 0 \quad (2.22)$$

Методом изображений можно получить решение для средней относительной температуры [62]:

$$\theta = 1 + \frac{1}{8} Po \left(1 + \frac{4}{Bi} \right) - \sum_{n=1}^{\infty} \left(1 + \frac{Po}{\mu_n^2} \right) B_n \exp(-\mu_n^2 Fo) \quad (2.23)$$

где $Po = \frac{wR^2}{\lambda(t_c - t_0)}$ – критерий Померанцева, $Fo = \frac{a\tau}{R^2}$ – критерий Фурье.

Постоянные B_n и корни μ_n характеристического уравнения определяются соответствующими соотношениями для неограниченного цилиндра и были взяты из таблиц [62].

Согласно [64], число Нуссельта для данного вида задачи определяется по следующим формулам:

$$Bi = \frac{\alpha}{\lambda} R = C(GrPr)^n K \quad (2.24),$$

$$Bi_{\text{полн}} = Bi + 0,52 \frac{L}{D} \quad (\text{ламинарный поток}) \quad (2.25)$$

Для обтекания тонкого цилиндра $C = 0,686$, $n = \frac{1}{4}$, $K = \left[\frac{Pr}{1+1,05Pr} \right]^{\frac{1}{4}}$,

где $Pr = \frac{\mu c_p}{\lambda}$ - число Прандтля, $Gr = g\beta\rho^2\Delta tX^3/\mu^2$ – число Грасгофа, g - ускорение свободного падения, β - температурный коэффициент объемного расширения, μ - динамическая вязкость, $X = L$ - характерный размер системы, в нашем случае равный длине стержня, D – диаметр стержня.

Расход тепла, согласно закону Ньютона-Рихмана, находился по формуле:

$$\Delta Q = c\gamma[t(\tau) - t_0] \quad (2.26)$$

Таким образом, для карбида тантала величина энергии, теряемой за время нагрева 400 мкс, равняется 0,685 Дж, т.е. 0,11% от введенной энергии.

Для танталового образца величина потерь за счет теплопроводности в газ для времени нагрева 50 мкс составляет 0,08% от введенной энергии.

В силу своей независимости и малой величины каждый упомянутый вид тепловых потерь рассматривался по отдельности, без учета влияния остальных.

В нижеприведенной таблице приведены расчеты потерь энергии импульса нагрева длительностью около 60 мкс для танталового образца и 400 мкс для образца TaC:

Таблица 4 – Оценка величин теплотерь

Потери энергии	Ta	TaC
за счет теплопроводности (без потенциальных зондов)	0,43 %	1,03 %
радиационные	0,18 %	0,57 %
за счет теплопроводности в газ	0,08 %	0,11 %
Достигнутая температура	3800 К	4600 К
Время импульса	60 мкс	400 мкс
Размер образца, мм	d=1*30	0,3*0,8*15

Исходя из полученных величин, был сделан вывод о необходимости численного учета радиационных потерь, а также о выборе экспериментальной методики, позволяющей практически полностью исключить потери за счёт

теплопроводности в цанги, т.е. использовании потенциальных зондов на удалении > 1 мм от них. Оставшиеся потери составляют около десятой доли процента, что позволяет ими пренебречь, так как погрешность измерения энтальпии $\pm 3 \%$.

3 Учет магнитного давления и скин-эффекта

Магнитное давление. Рассчитаем, какое дополнительное давление создает протекающий через образец ток. В рассмотрении образец представим как параллелепипед с квадратным сечением.

Для начала найдем величину магнитной индукции в точке на внешней поверхности образца. Воспользуемся для этого теоремой о циркуляции, записанной в системе СИ [65]:

$$\oint \vec{B} d\vec{l} = \mu_0 \int \vec{j} d\vec{s} \quad (2.27)$$

Контур, по которому производится интегрирование, разместим в плоскости, перпендикулярной оси образца, ограничив его внешней стенкой. Таким образом, после интегрирования мы получим:

$$4aB = \mu_0 a^2 j \quad (2.28)$$

где a – длина стороны образца, B – магнитная индукция в искомой точке, j – плотность тока. Выразим последнюю величину с помощью силы тока, протекающего через образец:

$$j = \frac{I}{S} = \frac{I}{a^2} \quad (2.29)$$

Отсюда для величины магнитной индукции на границе образца имеем:

$$B = \frac{\mu_0 I}{4a} \quad (2.30)$$

Очевидно, что магнитная индукция в образце растет от центра к границам квадратичным образом вместе с увеличением площади сечения образца,

ограниченного контуром. Таким образом, записав выражение для закона Ампера, найдем полную силу, создающую давление на стенки образца [66]:

$$F_A = IBL = \frac{\mu_0 I^2 L}{4a} \quad (2.31)$$

При этом был учтен тот очевидный факт, что направление тока в образце и направление магнитной индукции перпендикулярны друг другу. Подставив в полученное выражение такие значения, как характерная длина образца $L = 8$ мм, сила тока в образце $I = 5$ кА, характерная длина стороны образца $a = 1$ мм и, наконец, магнитная постоянная $\mu_0 = 4\pi * 10^{-7} \frac{\text{Гн}}{\text{м}}$, получим, что $F_A = 62,8$ Н.

В завершение найдем величину дополнительного давления, максимального в центре образца:

$$p = \frac{F_A}{S} = \frac{F_A}{4aL} \approx 2 * 10^6 \text{ Па} \approx 20 \text{ атм.} \quad (2.32)$$

Учитывая, что статическое давление буферного газа составляет величину на два порядка большую, очевидно, что влияние магнитного давления такой величины не может оказать влияние на измеряемые свойства вещества.

Заметим, однако, что в случае трубчатых образцов, магнитное давление на стенки образца может достигать величин, достаточных для деформации образцов с тонкими стенками ($\leq 0,05$ мм) и их разрушения во время эксперимента. Например, рассчитанное по той же методике давление на стенки типичного трубчатого образца из тантала составляет всего 5 кг/см^2 . Однако этой силы достаточно, чтобы наблюдать «схлопывание» цилиндрических щелевых образцов в процессе нагрева в области предплавления.

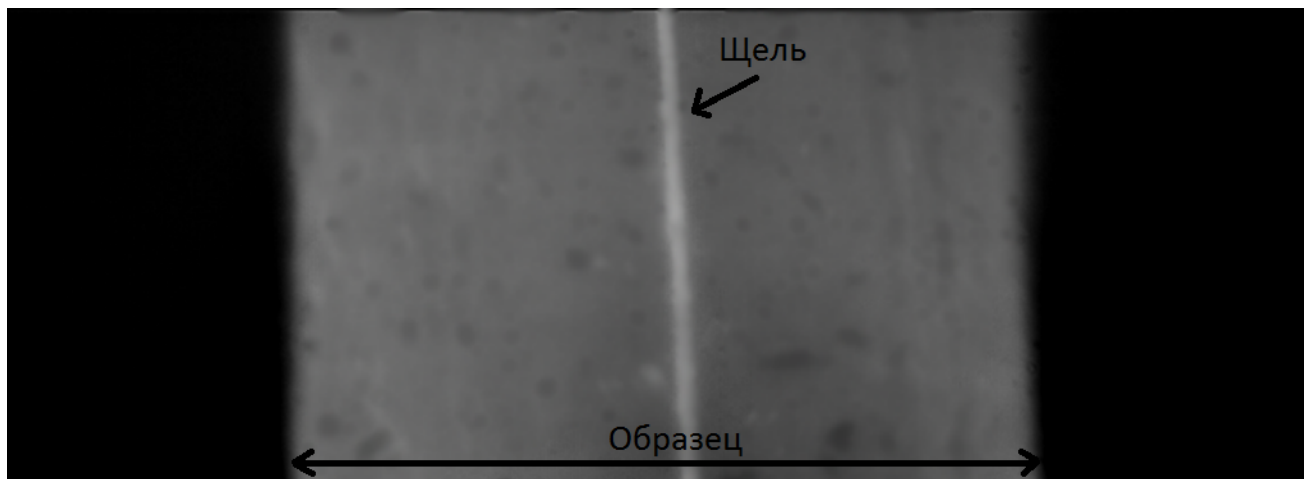


Рисунок 39 – Щелевой трубчатый образец в момент плавления

Как видно из рисунка 39, края образца, отстоящие друг от друга в холодном состоянии на расстояние порядка 0,3 мм (см. рисунок 14), в момент плавления практически полностью смыкаются, оставляя щель величиной менее 0,05 мм, обусловленную неровностями своих границ. Отсюда следует невозможность работы с подобным типом модели АЧТ для образцов с тонкими стенками.

Скин-эффект. Вследствие быстрого нарастания силы тока в начальные моменты времени, в поперечном сечении образца возникает радиальная неравномерность распределения плотности тока, обусловленная действием скин-эффекта. Для того чтобы оценить глубину проникновения тока, при которой влияние этого эффекта можно считать заметным, воспользуемся формулой для глубины скин-слоя из [65]:

$$\delta = \frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma\omega}}, \quad (2.33)$$

где c – скорость света, σ – удельная проводимость, а под ω понимается циклическая частота изменения тока. В нашем случае её можно получить, зная, что нарастание тока практически гармонично, а время нарастания соответствует четверти периода гармонической функции с полным периодом $\tau \sim 100$ мкс. Таким образом, считая для оценки проводимость изменяющейся незначительно, для тантала имеем:

$$\delta = 2c\sqrt{\frac{\tau}{4\sigma}} = 2 \text{ мм} \quad (2.34)$$

Для карбидных образцов, обладающих заметно меньшей, чем тантал проводимостью, данная цифра будет еще выше. Как известно, на этом расстоянии величина тока убывает в e раз. Зная, что функциональная зависимость убывания тока экспоненциальна, несложно построить график зависимости величины плотности тока, протекающего через образец от координаты для используемого в экспериментах образца, принимая во внимание, что поперечная толщина пластинки $d = 0,3$ мм. В данном случае формула для тока будет выглядеть следующим образом:

$$j = \frac{j_0}{2e} \left[\exp\left(1 - \frac{x}{\delta}\right) + \exp\left(1 - \frac{d-x}{\delta}\right) \right] \quad (2.35)$$

где x - координата, а j_0 - ток без учета скин-эффекта. Данная зависимость изображена на рисунке 40.

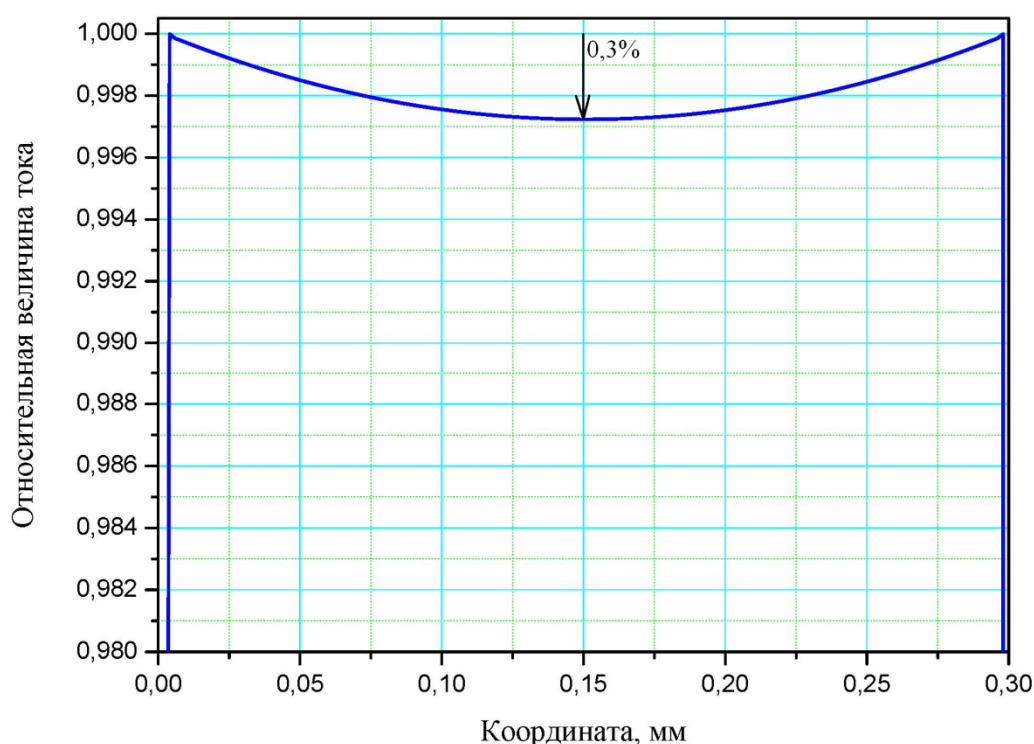


Рисунок 40 – Влияние скин-эффекта на плотность тока

Согласно приведенным выше расчётам можно сделать вывод, что влияние скин-эффекта можно не учитывать, так как максимальное отклонение плотности тока составляет менее 0,3 %, и что действие эффекта приходится на короткие моменты включения и выключения импульса, после чего сразу же начинается выравнивание температурного поля в образце за счет теплопроводности.

4 Оценка оптических искажений теневой фотосъемки

Рассчитаем, на какую величину увеличивается фиксируемая фотокамерой тень образца при прогреве прилежащих к образцу слоев аргона. Прогретые слои становятся менее плотными, а, следовательно, обладают меньшим коэффициентом преломления, чем непрогретые, и меняют ход оптических лучей, визуально увеличивая тень образца в свете лазера подсветки.

Как известно, зависимость показателя преломления газа от его плотности выражается уравнением Гладстона-Дейла [67]:

$$\frac{n - 1}{\rho} = K \quad (2.36)$$

где K – постоянная, сохраняющая своё значение для данного газа. Т.е.

$$\frac{n - 1}{\rho} = \frac{n_0 - 1}{\rho_0} \quad (2.37)$$

Плотность аргона можно найти в [68]. При высоких температурах и высоком статическом давлении для оценки плотности аргона воспользуемся уравнением состояния идеального газа

$$\rho = \frac{Mp}{RT} \quad (2.38)$$

Рассмотрим упрощенную модель отклонения луча лазера в прогретом слое, представленную на рисунке 41.

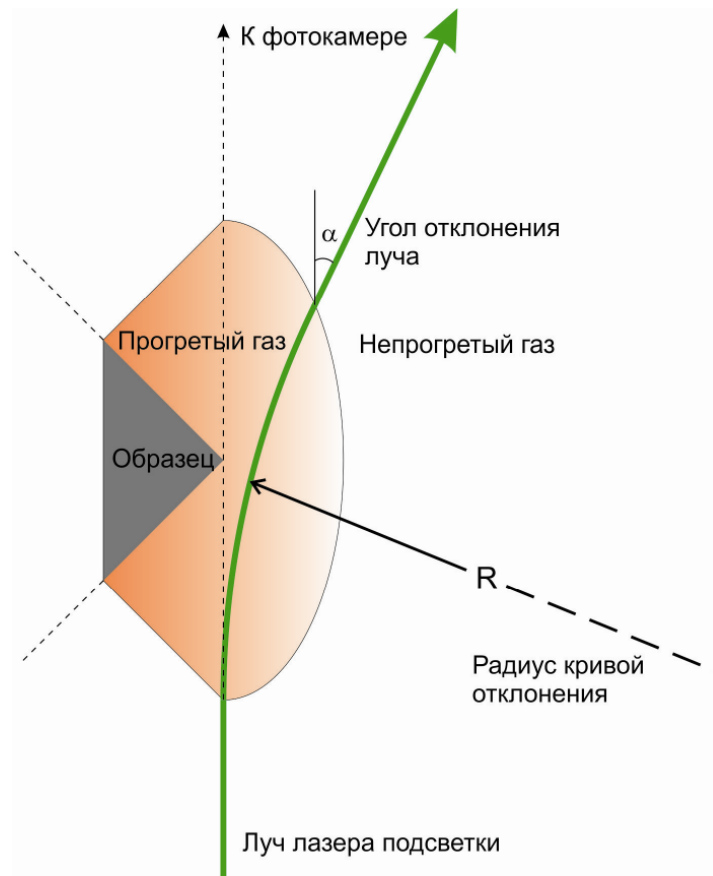


Рисунок 41 – Отклонение луча лазера подсветки прогретым газом

Дифференциальное уравнение распространения светового луча имеет вид:

$$\frac{1}{R} = \frac{1}{n} \frac{dn}{dx}, \quad (2.39)$$

где R - радиус кривой отклонения луча в прогретом газе. Угол отклонения светового луча – малый угол, и, следовательно, равен

$$\alpha = \frac{l}{R} = \frac{l}{n} \frac{dn}{dx}, \quad (2.40)$$

где l – характерный размер прогретой области газа.

Процесс теплопередачи для одномерного случая описывается уравнением

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \chi \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (2.41)$$

Краевые условия для модели полупространства имеют вид

$$T(x, 0) = \begin{cases} T_1, & x < 0 \\ T_2, & x \geq 0 \end{cases} \quad (2.42)$$

$$T(-\infty, t) = T_1 \quad (2.43)$$

$$T(+\infty, t) = T_2 \quad (2.44)$$

Общее решение вышеприведенного дифференциального уравнения с заданными краевыми условиями имеет вид

$$T(x, t) = \sum_{k=1}^{\infty} (A_k \cos kx + B_k \sin kx) e^{-k^2 \chi t} \quad (2.45)$$

Так как отток тепла в построенной модели не меняет температуры образца и k – произвольный параметр, то от суммирования можно перейти к интегрированию по параметру k от $-\infty$ до $+\infty$.

$$T(x, t) = \int_{-\infty}^{\infty} (A_k \cos kx + B_k \sin kx) e^{-k^2 \chi t} dk \quad (2.46)$$

При $t = 0$

$$T(x, 0) = \int_{-\infty}^{\infty} (A_k \cos kx + B_k \sin kx) dk \quad (2.47)$$

$$A_k = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} T(z, 0) \cos kz dz \quad (2.48)$$

$$B_k = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} T(z, 0) \sin kz dz \quad (2.49)$$

$$\begin{aligned}
T(x, t) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} c(z, 0) dz \int_{-\infty}^{\infty} (\cos kz \cos kx + \sin kz \sin kx) e^{-k^2 \chi t} dk \\
&= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} c(z, 0) dz \int_{-\infty}^{\infty} e^{-k^2 \chi t} \cos k(z - x) dk \quad (2.50)
\end{aligned}$$

Так как функция $\cos x$ – четная, то

$$T(x, t) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} c(z, 0) dz \int_0^{\infty} e^{-k^2 \chi t} \cos k(z - x) dk \quad (2.51)$$

Чтобы вычислить $J = \int_0^{\infty} e^{-k^2 \chi t} \cos k(z - x) dk = \int_0^{\infty} e^{-ak^2} \cos(kb) dk$,

где $a = \chi t$, $b = z - x$, продифференцируем это выражение по b

$$\frac{dJ}{db} = - \int_0^{\infty} e^{-ak^2} \sin(bk) k dk = \frac{1}{2a} \int_0^{+\infty} \sin(bk) d(e^{-ak^2}) \quad (2.52)$$

Методом интегрирования по частям можно получить

$$J = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} e^{-\frac{b^2}{4a}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\chi t}} e^{-\frac{z-x^2}{4\chi t}} \quad (2.53)$$

$$\begin{aligned}
T(x, t) &= \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} T(z, 0) dz \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\chi t}} e^{-\frac{z-x^2}{4\chi t}} \\
&= \frac{1}{2\sqrt{\pi\chi t}} \left[\int_{-\infty}^0 T(z, 0) e^{-\frac{z-x^2}{4\chi t}} dz + \int_0^{\infty} T(z, 0) e^{-\frac{z-x^2}{4\chi t}} dz \right] \\
&= \frac{1}{2\sqrt{\pi\chi t}} \left[T_1 \int_{-\infty}^0 e^{-\frac{z-x^2}{4\chi t}} dz + T_2 \int_0^{\infty} e^{-\frac{z-x^2}{4\chi t}} dz \right] \quad (2.54)
\end{aligned}$$

Далее, обозначив

$$y = -\frac{z-x}{2\sqrt{\chi t}}, dy = -\frac{dz}{2\sqrt{\chi t}}, dz = -2\sqrt{\chi t}dy \quad (2.55)$$

Получим:

$$T(x, t) = -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[T_1 \int_{\infty}^{x/2\sqrt{\chi t}} e^{-y^2} dy + T_2 \int_{x/2\sqrt{\chi t}}^{-\infty} e^{-y^2} dy \right] \quad (2.56)$$

$$T(x, t) = -\frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[-T_1 \int_{x/2\sqrt{\chi t}}^{\infty} e^{-y^2} dy - T_2 \int_{-\infty}^{x/2\sqrt{\chi t}} e^{-y^2} dy \right] \quad (2.57)$$

$$T(x, t) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[T_1 \int_0^{\infty} e^{-y^2} dy - T_1 \int_0^{x/2\sqrt{\chi t}} e^{-y^2} dy - T_2 \int_0^{-\infty} e^{-y^2} dy + T_2 \int_0^{x/2\sqrt{\chi t}} e^{-y^2} dy \right] \quad (2.58)$$

Так как

$$\int_0^{\pm\infty} e^{-y^2} dy = \pm \frac{\sqrt{\pi}}{2} \quad (2.59)$$

$$\begin{aligned} T(x, t) &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \left[T_1 \frac{\sqrt{\pi}}{2} - T_1 \int_0^{x/2\sqrt{\chi t}} e^{-y^2} dy - T_2 \frac{\sqrt{\pi}}{2} + T_2 \int_0^{x/2\sqrt{\chi t}} e^{-y^2} dy \right] \\ &= \frac{T_1 + T_2}{2} - \frac{T_1 - T_2}{2} \int_0^{x/2\sqrt{\chi t}} e^{-y^2} dy \quad (2.60) \end{aligned}$$

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-y^2} dy = \operatorname{erf}(z) \quad (2.61)$$

Таким образом,

$$T(x, t) = \frac{T_1 + T_2}{2} + \frac{T_2 - T_1}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{\chi t}}\right) \quad (2.62)$$

При $x = 0$ и любых значениях t , не равных 0, и малых изменениях температуры её градиент будет в таком случае равен

$$\frac{dT}{dx} = \frac{T_2 - T_1}{2\sqrt{\pi\chi t}} e^{-\frac{x^2}{4\chi t}} \quad (2.63)$$

Будем считать, что показатель преломления обратно пропорционален температуре. Тогда, соответственно, градиент показателя преломления будет равен

$$\frac{dn}{dx} = \frac{2\sqrt{\pi\chi t}}{n_2 - n_1} e^{-\frac{x^2}{4\chi t}} \quad (2.64)$$

Если взять в качестве показателя преломления для каждой конкретной точки его среднее значение в прогретой области, то приблизительный угол отклонения при выходе луча из этой области (при $l = x$) можно найти по формуле

$$\alpha = \frac{l}{n} \frac{2\sqrt{\pi\chi t}}{n_2 - n_1} e^{-\frac{x^2}{4\chi t}} = \frac{2l}{n_2 + n_1} \frac{2\sqrt{\pi\chi t}}{n_2 - n_1} e^{-\frac{x^2}{4\chi t}} \quad (2.65)$$

$$\alpha = \frac{4l\sqrt{\pi\chi t}}{n_2^2 - n_1^2} e^{-\frac{l^2}{4\chi t}} \quad (2.66)$$

В таблице ниже представлены значения показателя преломления (для близкой к используемой длине волны 546 нм) для находящегося при комнатной температуре и прогретого до сравнимой с образцом температуры аргона, а также его плотности.

Таблица 5 – Параметры аргона при расчетных давлениях и температурах

Параметр	1 бар, 300 К	1 кбар, 300 К	1 кбар, 1 кК
ρ , г/см ³	1,784*10 ⁻³	1,8	0,6
n	1,000263	1,08	1,26

Опираясь на значения плотности, теплоемкости и теплопроводности аргона при рассматриваемых давлениях и температурах из [68], можно рассчитать среднюю температуропроводность газа при заданных условиях. Таким образом, подставив $\chi_{\text{средняя}} = 0,07 \frac{\text{Вт}}{\text{м К}}$, характерное время процесса $t = 1 \text{ мс}$ и характерный размер прогретой области $l = 0,5 \text{ мм}$, получим значение угла отклонения $\alpha = 7 * 10^{-5} \text{ рад}$. При используемой оптической схеме теневой фотосъемки до объектива фотокамеры этот световой луч пройдет расстояние $l_{\text{ф}} = 0,2 \text{ м}$, что в итоге приведет к искомой величине искажений размера образца с каждой из двух его сторон на $\Delta L_{\text{искажений}} = 0,014 \text{ мм}$.

Полученная оценка подтверждается экспериментальными результатами, составляющими ту же по порядку величину.

Отсюда можно сделать следующий вывод: при высоких давлениях и температурах, миллисекундных временах и размерах образцов около 1 мм (т.е. при ожидаемом линейном расширении при плавлении на уровне 2-4 %) увеличение размера образца составит 0,02-0,04 мм т.е. величину, сравнимую с величиной оптических искажений. Поэтому при использовании теневой фотосъемки ошибка может составить 100 %, и, таким образом, метод не позволит определить зависимость размеров от температуры.

5 Эксперименты с тугоплавкими металлами Мо и Та

Апробация созданной экспериментальной установки была реализована на веществах с хорошо известными теплофизическими свойствами. Эксперименты были проведены как в твердой, так и в жидкой фазах. В качестве «эталонных веществ» были выбраны тугоплавкие металлы – тантал и молибден, так как их температуры плавления близки к температурам плавления веществ, подлежащих изучению: металл-углеродных систем и углерода. Химический состав и геометрические размеры исследованных в экспериментах образцов подробно описаны в главе 1.

В первую очередь, целью тестовых экспериментов была проверка измерительной аппаратуры экспериментальной установки, в частности проверка

погрешностей измерения тока, напряжения и температуры, а также проверка схемы синхронизации, выключения тока, программы управления экспериментом, системы высокого давления и высокоскоростной съемки с лазерной подсветкой. На рисунках 42 и 43 показаны зависимости тока и напряжения, полученные на образцах из Мо и Та при скоростях нагрева около 10^8 К/с.

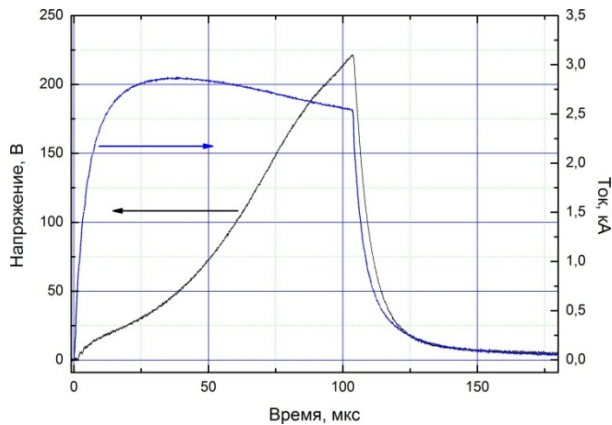


Рисунок 42 – Нагрев молибденового образца из отожжённой фольги толщиной 0,05 мм

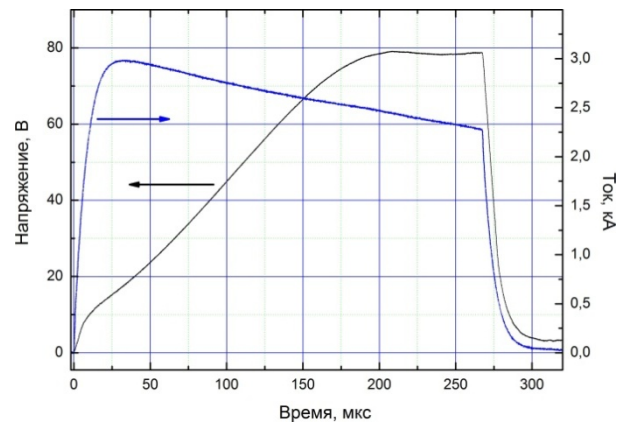


Рисунок 43 – Нагрев танталового образца из полосы толщиной 0,3 мм

Особое внимание было уделено проверке работы пирометра и методики измерения температуры. Для образцов Та, изготовленных из одной и той же заготовки (лист толщиной 0,3 мм), разброс температуры плавления составил не более ± 50 К. Дополнительную сложность представляло резкое изменение спектральной излучательной способности в области предплавления, которое имеет место для Та и других тугоплавких металлов [47], [69], и приводит к большим ошибкам определения dT/dt и теплоемкости. На рисунке 44 в качестве иллюстрации показан ход излучательной способности в области предплавления, полученный поляризметрическими методами при импульсном нагреве [47].

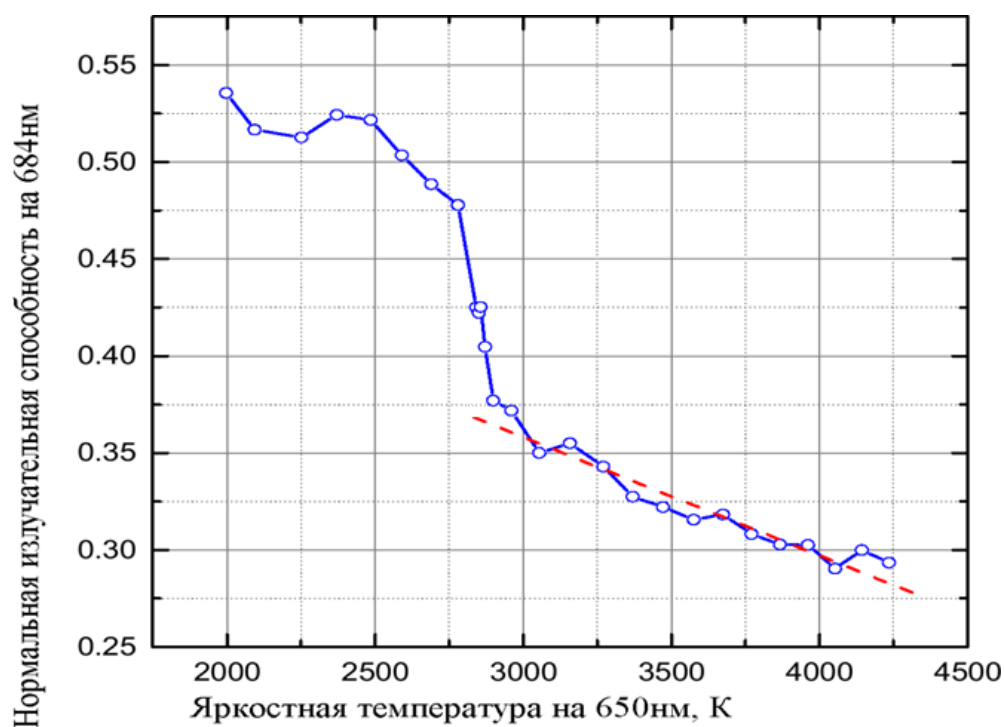


Рисунок 44 – Зависимость излучательной способности Та от температуры из [47]

Также была проведена серия экспериментов по быстрому нагреву образцов из Та и Мо со скоростью до $10^8 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$.

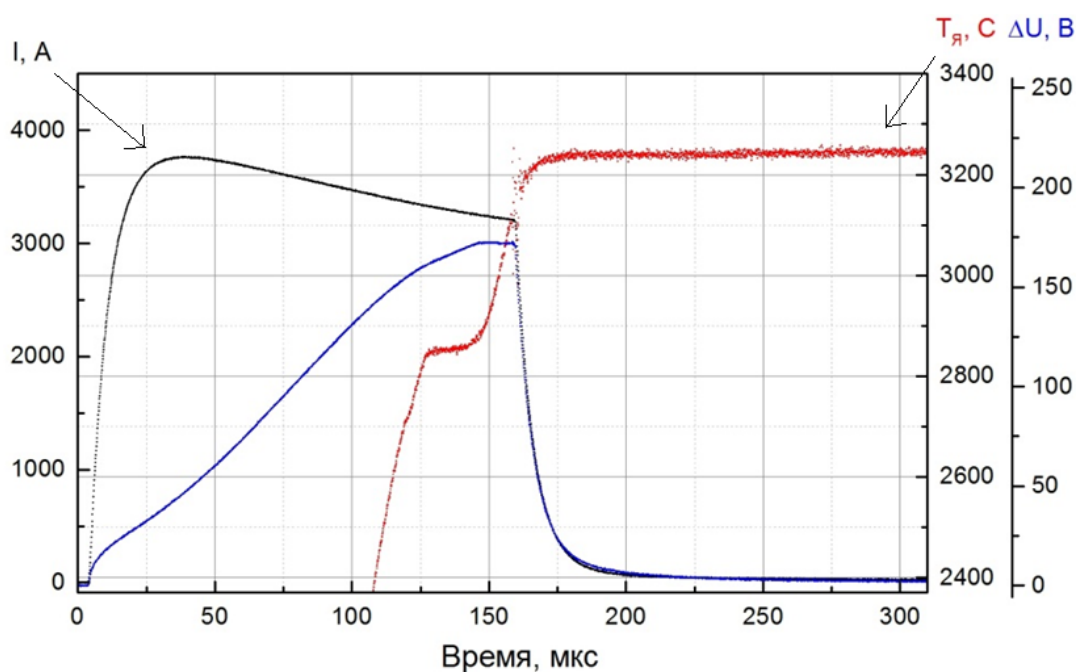


Рисунок 45 – Яркостная температура, ток и напряжение на образце из тантала

На рисунке 45 показана термограмма нагрева Та образца, напряжение на образце и ток. Излом на зависимости напряжения в момент окончания плавления с

хорошей точностью соответствует геометрическому пересечению линий на термограмме. Таким образом, излом на кривой напряжения в момент начала плавления дает дополнительные основания для выбора интервала температуры для расчетов теплоёмкости в области предплавления. Исходя из этого, расчет теплоемкости твердой фазы Та выполнялся до температуры 3200 К. На рисунке 46 показана зависимость теплоемкости Та, полученная в быстром эксперименте, в сравнении с данными других авторов. Из рисунка видно, что экспериментальные данные данной работы показывают хорошее согласие с данными В.Ю. Бодрякова [70] до температуры 3150 К. Данные [70] были получены расчетным путем и позволяют учитывать влияние нелинейного вклада ангармонизма решетки, электронной составляющей теплоемкости и вклада равновесных вакансий. При более высоких температурах в диапазоне $T_{пл} - 100$ К полученные данные показывают интенсивный рост теплоемкости. Аномальный рост теплоемкости наблюдался [71] при быстром нагреве при скоростях около 10^8 - 10^9 К/с на образцах, представляющих собой цилиндрические АЧТ, свернутые из тонкой фольги $\delta = 0,013$ мм.

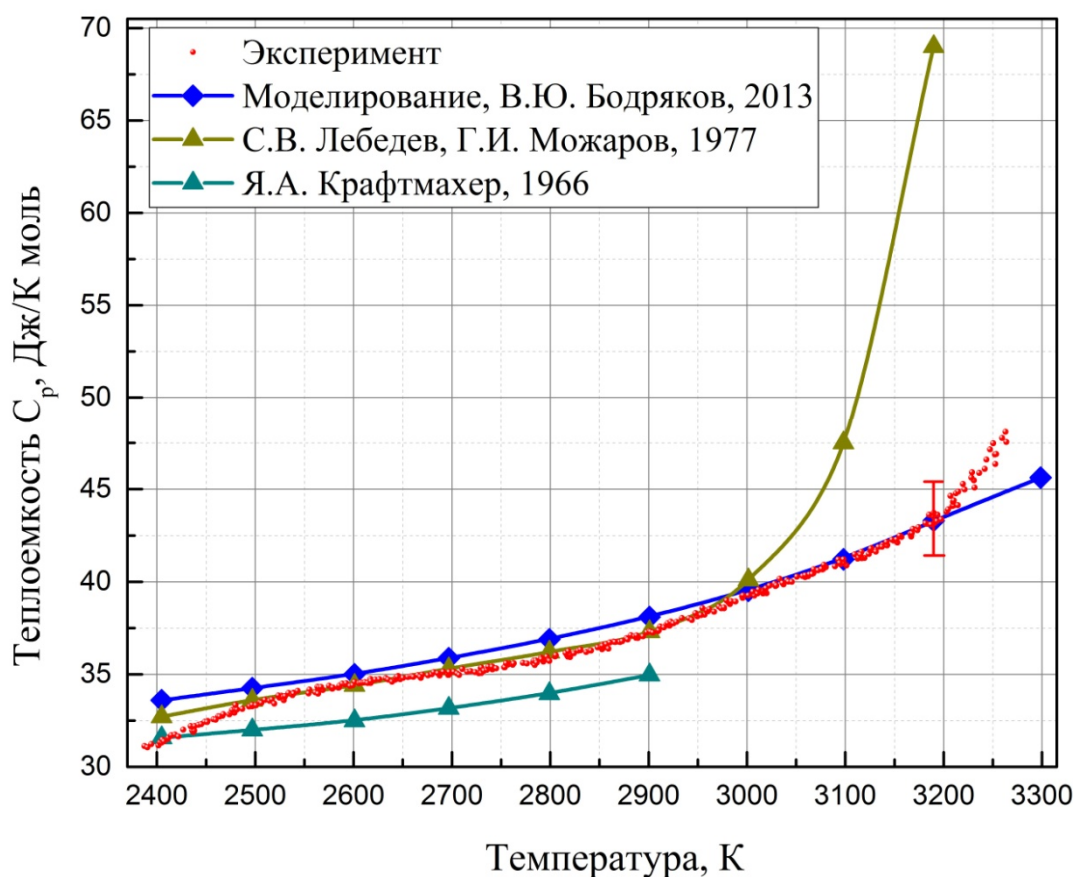


Рисунок 46 – Температурная зависимость C_p тантала в сравнении с [70], [71] и [18]

Эксперименты на образцах из Та и Мо при различных скоростях нагрева продемонстрировали хорошее согласие между полученными экспериментальными данными по теплоемкости, энтальпии и электросопротивлению и имеющимися литературными. На рисунке 47 приведена экспериментальная зависимость удельного электросопротивления тантала от температуры в сравнении с данными других авторов.

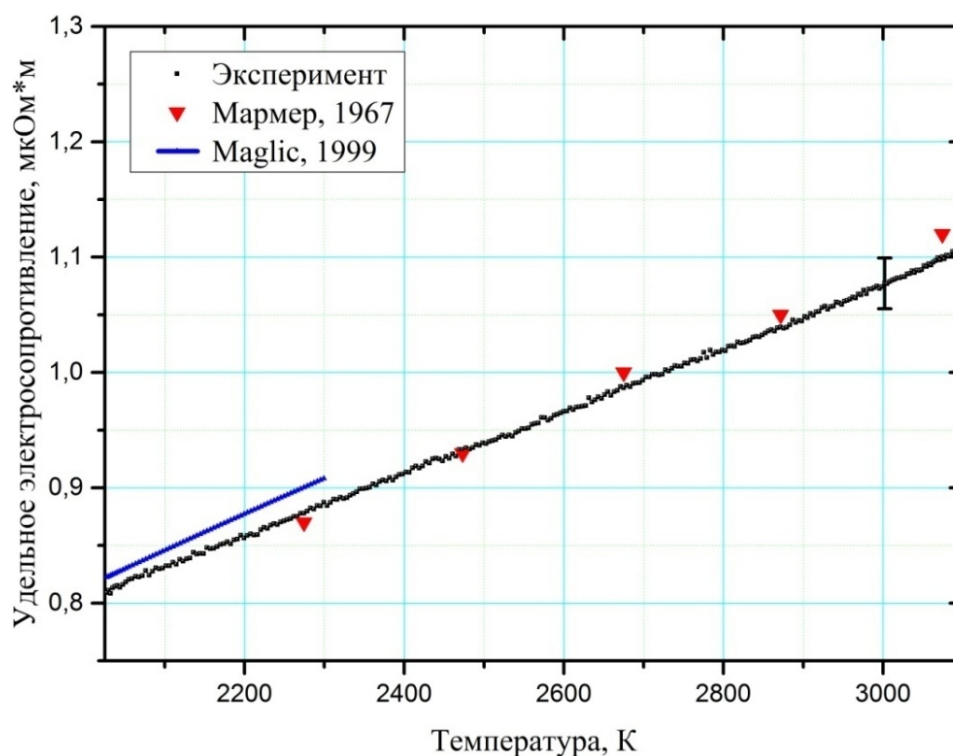


Рисунок 47 – Зависимость сопротивления Та от температуры в сравнении с [5], [72]

Таким образом, проведенные эксперименты продемонстрировали пригодность новой экспериментальной установки для исследования теплофизических свойств тугоплавких веществ в области высоких температур 2000-5000 К.

Также для проверки метода и установки были проведены измерения линейного расширения тантала и молибдена. Полученные результаты представлены в таблицах 6 и 7.

Таблица 6 – Относительное линейное термическое расширение тантала (Та)

Температура, К	Линейное расширение, %	Способ измерения
1770	1,4	Теневая фотосъемка
2105	1,68	Теневая фотосъемка
2425	1,96	Теневая фотосъемка
2760	2,8	Тепловое изображение
3120	3,9	Тепловое изображение
3300	5	Тепловое изображение

Таблица 7 – Относительное линейное термическое расширение молибдена (Mo)

Температура, К	Линейное расширение, %	Способ измерения
2150	1,3	Тепловое изображение
2550	1,49	Тепловое изображение
2650	1,7	Тепловое изображение
2780	1,76	Тепловое изображение
2880	2,35	Тепловое изображение

Как видно из представленных ниже графиков (рисунок 48 и 49), полученные данные хорошо согласуются с имеющимися в литературе [73, 74, 75] и [5, 76, 77], что подтверждает пригодность разработанной методики для измерения относительного линейного расширения тугоплавких электропроводных веществ по анализу серых изображений теплового свечения образца.

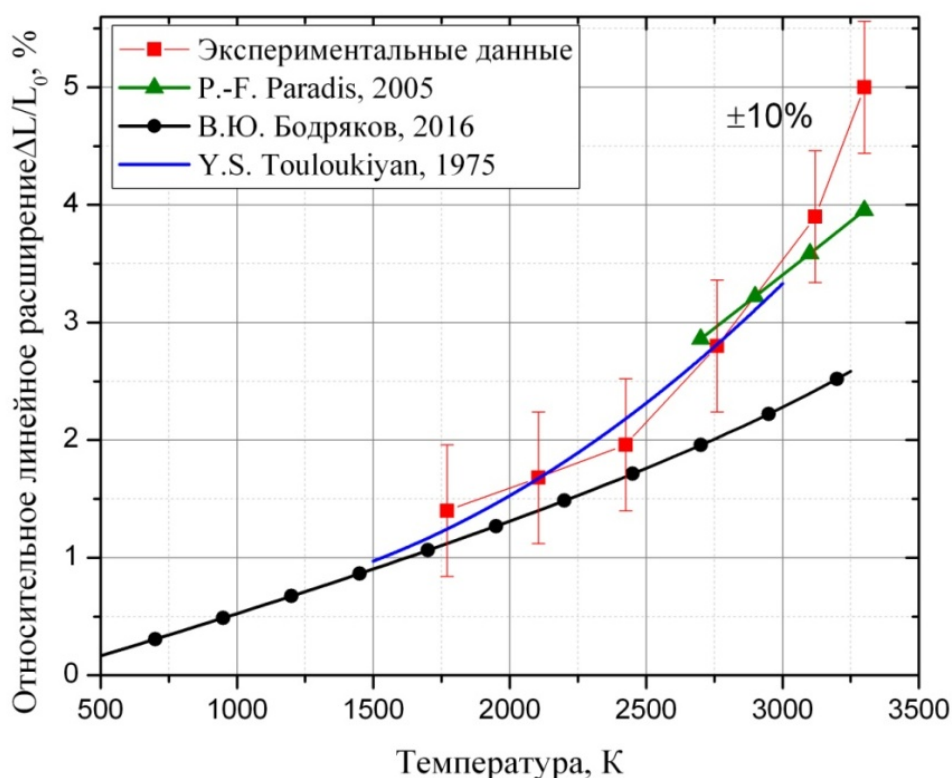


Рисунок 48 – Относительное линейное термическое расширение тантала

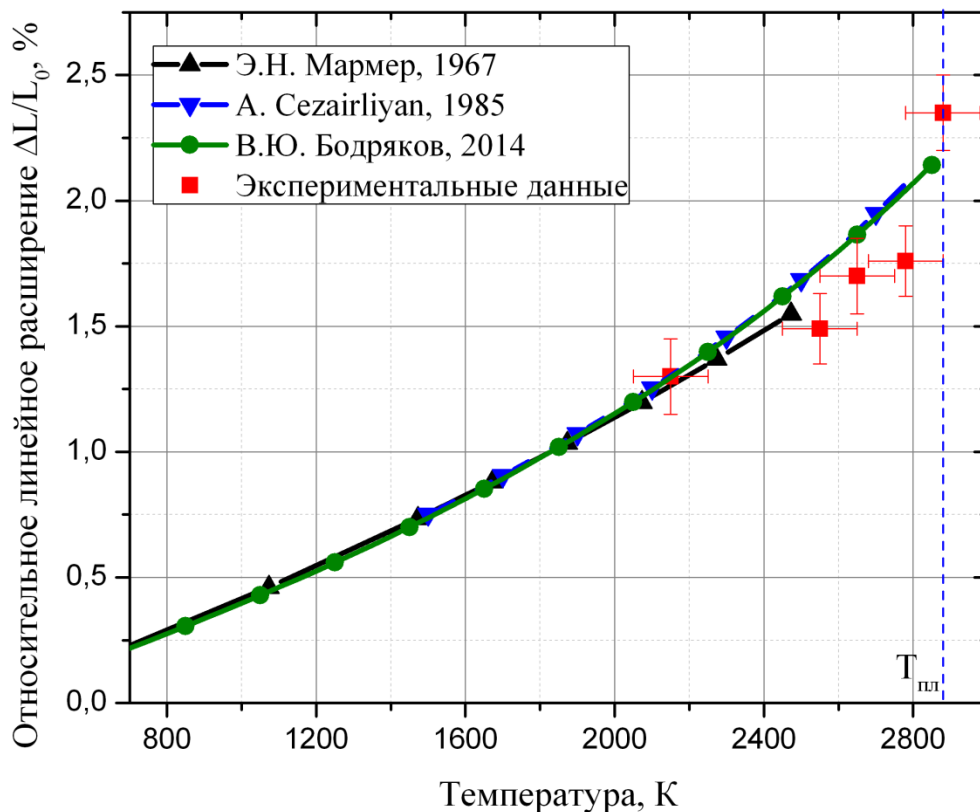


Рисунок 49 – Относительное линейное термическое расширение молибдена

6 Оценка систематических погрешностей измеряемых величин

Для расчета погрешностей полученных величин воспользуемся стандартными формулами для расчета погрешности косвенно измеряемой величины [78]:

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial \ln f}{\partial x_i} \delta x_i \right)^2} \quad (2.67)$$

где $f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ - косвенно измеряемая величина как функция непосредственно измеряемых величин $x_1, x_2, \dots, x_n$, а δx_i - абсолютная погрешность каждой из них.

Для расчета погрешностей искомых физических величин, таких как удельная теплоемкость, изменение удельной энтальпии, удельное электросопротивление, удельное термическое расширение и др. определим источники погрешностей. Для этого рассмотрим относительные погрешности непосредственно измеряемых тока, напряжения, размеров, массы, расширения и температуры.

Регистрация напряжений, соответствующих значениям тока, падению напряжения на образце и двум сигналам от пирометра, проводилась с помощью системы сбора данных с 16-разрядным АЦП, инструментальная погрешность которого не превышала $\pm 0,2$ % согласно паспорту изделия.

Геометрические размеры образцов определялось с инструментальной погрешностью $\pm 0,001$ мм, расстояние между потенциальными зондами определялось с помощью оптического микроскопа с погрешностью $\pm 0,01$ мм. Масса исходных образцов определялась с инструментальной погрешностью $\pm 0,015$ мг. Таким образом, фактическая погрешность измерения площади поперечного сечения образца достигала $\pm 0,2\%$, фактическая погрешность измерения длины образца $\pm 0,2$ %. Отсюда следует, что масса образца, расположенного между потенциальными зондами, определялась с погрешностью $\pm 0,3$ %.

Как видно из формул для расчета удельных энтальпии и теплоемкости, основная погрешность их определения связана с температурными измерениями. Погрешность температурных измерений складывается из приборной и систематической, присущей методу измерения температуры: яркостному или цветовому. Рассмотрим погрешности, возникающие при измерении температуры яркостным методом. Инструментальная погрешность пирометра для длины волны $\lambda_1 = 0,65$ мкм составляла 0,25 % в диапазоне 1800-3300 К. Источники, определяющие эту погрешность – пирометрическая лампа СИ 10-300 и модель АЧТ с эталонным пирометром, использованные при калибровке, ошибки логарифмирования и измерения напряжения, ошибки экстраполяции калибровки и погрешность, вносимая за счет дискретности измерений и шумов входных усилителей АЦП. Для яркостного метода измерения температуры методическая погрешность определяется согласно [43], как

$$\Delta T = \frac{\lambda}{C_2} T^2 \frac{\Delta \varepsilon_\lambda}{\varepsilon_\lambda}, \quad (2.68)$$

где $\lambda = 0,65$ мкм. Используя данные [58] по спектральной излучательной способности α -поверхности пиролитического графита на длине волны 0,65 мкм и

приняв $\varepsilon_\lambda = 0,6$ и $\Delta\varepsilon_\lambda = 0,04$, получим значения методической погрешности $\approx 2 \%$, т.е. при температуре плавления около ± 100 К. При этом шумы пирометра лежали значительно ниже этой погрешности и составляли около 10 К.

Погрешность цветовой пирометрии также складывается из приборной и методической. Приборная погрешность, согласно [43], равна

$$\Delta T = \frac{\Lambda}{C_2} T^2 \sqrt{\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_1^2 + \left(\frac{\Delta I}{I}\right)_2^2}, \quad (2.69)$$

где $\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_1$ и $\left(\frac{\Delta I}{I}\right)_2$ – относительные погрешности измерения интенсивностей на длинах волн $\lambda_1 = 0,65$ мкм и $\lambda_2 = 0,862$ мкм, $\Lambda = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1}$ эквивалентная длина волны для цветовой температуры, $C_2 = 14388$ мкм/К. Зная погрешность измерения температуры и длины волны, используя закон излучения Вина, несложно получить погрешность измерения спектральной интенсивности. Учитывая, что погрешности определения спектральных интенсивностей не превышали 0,2 % (погрешности АЦП и логарифмирующего усилителя), эта часть приборной погрешности составляет $\pm 0,25 \%$ при 3000 К. Ввиду того, что пирометр был градуирован по излучению модели черного тела, калиброванного с точностью 0,4 % в диапазоне 1600-3000 К, общая приборная погрешность яркостной пирометрии составляла $\approx 0,7 \%$ при температуре 3000 К. С учетом ошибки экстраполяции градуировки, при температуре 5000 К приборная погрешность составляла $\approx 1,5 \%$. Для цветового метода измерения температуры методическая погрешность, согласно [43], равна

$$\Delta T = \frac{\Lambda}{C_2} T^2 \frac{\Delta \varepsilon_{1,2}}{\varepsilon_{1,2}}, \quad (2.70)$$

где $\varepsilon_{1,2}$ – отношение спектральных излучательных способностей на длинах волн $\lambda_1 = 0,65$ мкм и $\lambda_2 = 0,862$ мкм. Согласно данной формуле, для системы $\text{MoS}_{0,82}$, приняв $\varepsilon_{1,2} = 1,03$ и $\Delta\varepsilon_{1,2} = 0,03$, получим значения методической погрешности $\approx 2 \%$.

Таким образом, доверительные границы неисключенных остатков систематических погрешностей определения энтальпии при доверительной вероятности $P = 0,95$ составляют:

$$\theta_H = 1,1\sqrt{\sum \theta_i^2} = 1,1\sqrt{\theta_m^2 + \theta_u^2 + \theta_I^2 + \theta_\tau^2 + \psi\theta_\Pi^2 + \theta_{отн}^2} \quad (2.71)$$

Расшифровка обозначений и значения составляющих приведены в таблице 8.

Таблица 8 – Обозначения и значения составляющих неисключенных остатков систематических погрешностей

Составляющая неисключенных остатков	Обозначение	Значения составляющей, %
Погрешность определения массы образца	θ_m	0,2
Погрешность определения напряжения	θ_u	0,4
Погрешность определения тока	θ_I	0,5
Погрешность кванта времени АЦП	θ_τ	0,005
Погрешность определения величины лучистых потерь	θ_Π	15
Отношение величины лучистых потерь к введенной энергии	ψ	1
Погрешность отнесения ($T = 5000 \text{ K}$)	$\theta_{отн}$	1,5
Итоговая величина доверительной границы систематической погрешности θ_H		2

Отметим, что высокое значение погрешности определения величины лучистых потерь обуславливается неизвестными оптическими свойствами системы Мо-С эвтектического состава, а именно интегральной полусферической излучательной способностью данного материала. Однако большая величина этого значения компенсируется низким (около 1 %) отношением величины лучистых потерь к введенной энергии.

Вычисление приведенной выше суммы для системы $\text{MoC}_{0,82}$ дает $\theta_H = 2 \%$.

Доверительные границы суммарной погрешности δ_0 по соотношениям, рекомендованным ГОСТ 8.381-2009:

$$\delta_0 = t_\Sigma \tilde{S}_0 \quad (2.72)$$

$$\tilde{S}_0 = \sqrt{S_0^2 + \theta_0^2/3} \quad (2.73)$$

$$t_\Sigma = \frac{\theta_0 + t_s S_0}{\theta_0/\sqrt{3} + S_0} \quad (2.74)$$

где $t_s = 2$ – коэффициент Стьюдента при доверительной вероятности $P = 0,95$, $\tilde{S}_0$ – суммарная средняя квадратическая погрешность, S_0 – среднее квадратическое отклонение результатов наблюдений, θ_0 – доверительные границы неисключенных остатков систематических погрешностей. Расчет дал для определения энтальпии рассматриваемой системы Мо-С значение $\Delta H_p = 3 \%$

При расчете границы неисключенных остатков систематических погрешностей определения удельной теплоемкости в сумму (2.71) добавится определяющий член $\theta_{\delta T} = 2 \%$. Расчет для погрешности определения теплоемкости $\text{MoC}_{0,82}$ дает $\Delta C_p = 4 \%$.

При этом вблизи от температуры плавления появлялась дополнительная погрешность, обусловленная тем, что моменты перехода от твердого к двухфазному и от двухфазного к жидкому состоянию выражены недостаточно резко. Эта погрешность появляется из-за неопределенности в выборе соответствующих этим переходам значений измеряемых величин для твердого и жидкого состояний при температуре плавления. По этой причине в области температур $T_{\text{пл}} \pm 50 \text{ К}$ энтальпия и теплоемкость не определялись. Местоположение условных точек начала и окончания плавления получены экстраполяцией экспериментальных температурных зависимостей. За счет этого возникала дополнительная погрешность в определении теплоты плавления, достигающая $\approx 6 \%$.

Подобный расчет доверительной границы суммарной погрешности удельного электросопротивления системы Мо-С эвтектического состава дает $\Delta\rho = 2\%$.

Вышеуказанные значения погрешностей измерения физических величин представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Погрешности измерения физических величин в проведенных экспериментах

Физическая величина	Погрешность измерения, %
ΔH_p	3
ΔC_p	4
$\Delta H_{пл}$	6
$\Delta\rho$	2

7 Основные результаты главы 2

В главе 2 продемонстрирована успешная апробация экспериментальной методики и созданной экспериментальной установки. Проведенное численное моделирование эксперимента и другие расчеты позволили оценить погрешности метода, связанные с теплотериями в ходе эксперимента. Расчеты также позволили оценить величину возникающего при прохождении импульса тока магнитного давления внутри образца и перераспределения тока в объеме образца за счёт действия скин-эффекта. Показано, что упомянутые систематические погрешности можно учесть при обработке данных, а другими погрешностями можно пренебречь, так как они существенно меньше погрешностей измерительной аппаратуры и, как правило, не превышают десятых долей процента.

Для проверки работы созданной экспериментальной установки на веществах с хорошо известными теплофизическими и электрическими свойствами был проведен ряд экспериментов с образцами из молибдена и тантала. Анализ полученных данных по энтальпии, теплоемкости, удельному электрическому сопротивлению и

линейному термическому расширению данных веществ продемонстрировал согласие с имеющимися литературными данными, а погрешности измерений продемонстрировали соответствие численным оценкам, сделанным в разделе 6.

Глава 3 Экспериментальное исследование теплофизических свойств металл-углеродной системы Мо-С в области высоких температур и давлений

Экспериментальные данные о теплофизических свойствах системы Мо-С эвтектического состава в области высоких температур и предплавления отсутствуют, малочисленные данные для стехиометрического состава карбида Mo_2C в различных литературных источниках демонстрируют заметный разброс [4], [79] и нуждаются в уточнении.

В главе 3 сделан обзор имеющихся литературных данных по удельной теплоёмкости и энтальпии Мо-С эвтектического состава и проведено сравнение этих данных с новыми экспериментальными данными, полученными в настоящей работе. Кроме того, в данной главе проведен анализ полученных экспериментальных данных по удельному электросопротивлению и линейному расширению эвтектического состава Мо-С в области высоких 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 электрического пробоя и механическому разрушению образца до достижения температуры плавления. Высокое давление позволяет успешно бороться с этим эффектом.

1 Литературные данные для различных стехиометрий Мо-С

Прежде всего, рассмотрим фазовую диаграмму системы углерод-молибден, показанную на рисунке 50. Стрелкой показано направление, которому должен следовать исследуемый эвтектический состав $\text{MoC}_{0,82}$ при нагреве. Как видно из рисунка, в исследуемом составе исходно могут присутствовать различные карбидные фазы и свободный углерод, причем при нагреве их соотношение может изменяться. Поэтому важно перед экспериментом исследовать фазовый состав исходного состава, а также оценить возможное влияние фаз на исследуемые свойства.

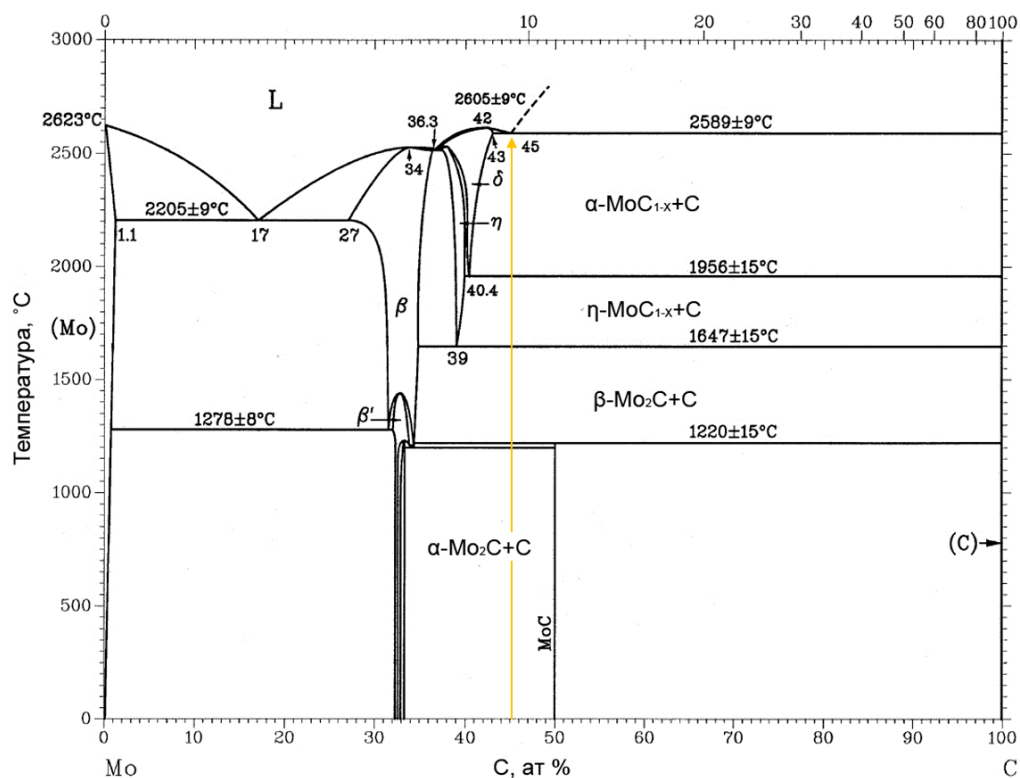


Рисунок 50 – Фазовая диаграмма Mo-C, согласно [60], [61] и [80]

Кристаллическая структура различных типов карбида молибдена может значительно различаться. В соединении α -Mo₂C атомы молибдена образуют гексагональную плотноупакованную решетку, в то время как атомы углерода занимают свои места в октаэдрической подрешетке, как это изображено на рисунке 51.

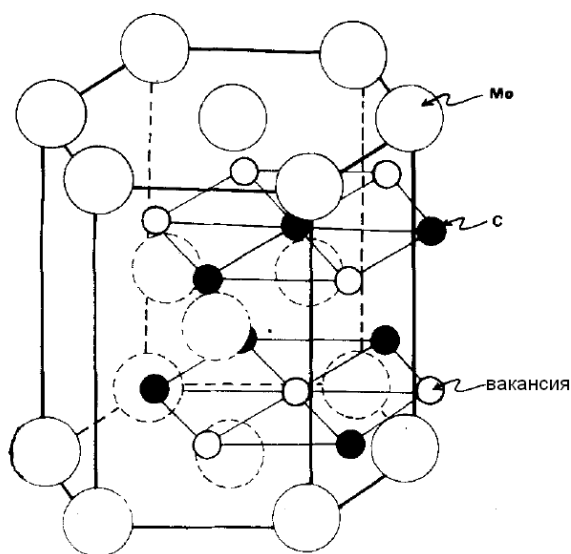


Рисунок 51 – Схема кристаллической структуры α -Mo₂C, согласно [81]

Согласно [79] и [82], карбид молибдена имеет существенно различающиеся решётки выше и ниже $\sim 1960\text{ }^{\circ}\text{C}$ (2233 K). Вероятнее всего, при этой температуре происходит изменение кристаллической решетки одного из компонентов исследуемой системы Мо-С эвтектического состава – $\eta\text{-MoC}_{0,67}$. Ниже указанного значения температуры этот карбид обладает сложной гексагональной структурой, которую можно представить как псевдокубическую (с удвоенным по оси с периодом решетки кубической ячейки), если последнюю рассматривать в гексагональном аспекте. На рисунке 52 можно увидеть схему упаковки и взаимного расположения атомов молибдена и углерода, откуда можно сделать вывод, что рассматриваемая структура представляет собой переходный случай от тригонально призматического окружения углерода к октаэдрическому его окружению и представляет смешанный тип обоих видов координации. Согласно [61] и [82], кристаллическая структура карбида $\eta\text{-MoC}$ принадлежит к кристаллографической группе $P6_3/mmc$ с параметрами решетки $a = 3,013\text{ \AA}$, $c = 14,64\text{ \AA}$.

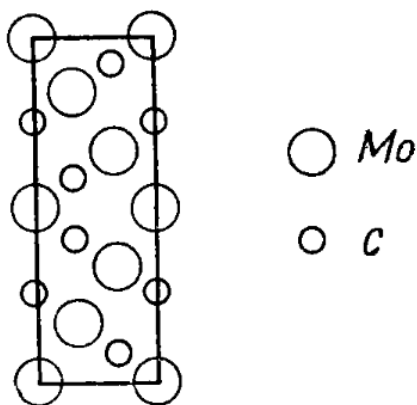


Рисунок 52 – Схема упаковки и взаимного расположения атомов Мо и С в кристаллической структуре $\eta\text{-MoC}_{0,67}$, согласно [82]

С повышением температуры уменьшается локализация d-электронов молибдена за счет d-s-возбуждения, при этом появляется возможность стабилизации октаэдрических валентных конфигураций углерода. При температуре $1960\text{ }^{\circ}\text{C}$ число электронов молибдена, не локализованных в наиболее стабильных связующих конфигурациях между одноименными атомами молибдена, становится настолько высоким, что возможным становится формирование другой формы карбида молибдена. Авторы [82] предполагают, что образуется кристаллическая решетка β -

MoC_{1-x} со структурой типа NaCl с высокой концентрацией углеродных вакансий в равновесных с углеродом составах. Согласно данным авторов [83] и [84], выше указанной температуры данный кристалл обладает разупорядоченной гексагональной структурой L'3-типа (с пространственной группой $P6_3/mmc$, $Z=1$), в которой атомы молибдена образуют гексагональную плотноупакованную решетку, а атомы углерода занимают половину узлов октаэдра случайным образом.

Рентгенографические исследования исходного состава были выполнены в Федеральном научно-исследовательском центре «Кристаллография и фотоника» Российской академии наук. Исследования двух образцов проведены на рентгеновском дифрактометре X'PERT PRO (PANalytical, Нидерланды) на излучении CuK α ($\lambda = 1.5418$ Å, фильтр Ni) в геометрии «на отражение» с фокусировкой по Брэггу-Брентано. Образцы вращались в своей плоскости во время съёмки. Обнаружены две основные фазы: Mo₂C – ромбическая, пр. гр. Rbcn (~ 77 %) и MoC – гексагональная, пр. гр. $P6_3/mmc$ (~ 23 %), а также небольшое количество свободного углерода. Указаны массовые доли, определенные расчетом при помощи корундового коэффициента.

На рисунке 53 показана рентгенограмма одного из образцов до проведения экспериментов, а на рисунке 54 изображена рентгенограмма образца, претерпевшего в процессе эксперимента нагрев до температуры около 2300 К. Цифрами «1» и «2» обозначены пики, обусловленные фазами Mo₂C и MoC соответственно, «Gr» - пики, обусловленные наличием свободного углерода (графита). Некоторые слабые неидентифицированные пики обусловлены постэкспериментальным загрязнением образца.

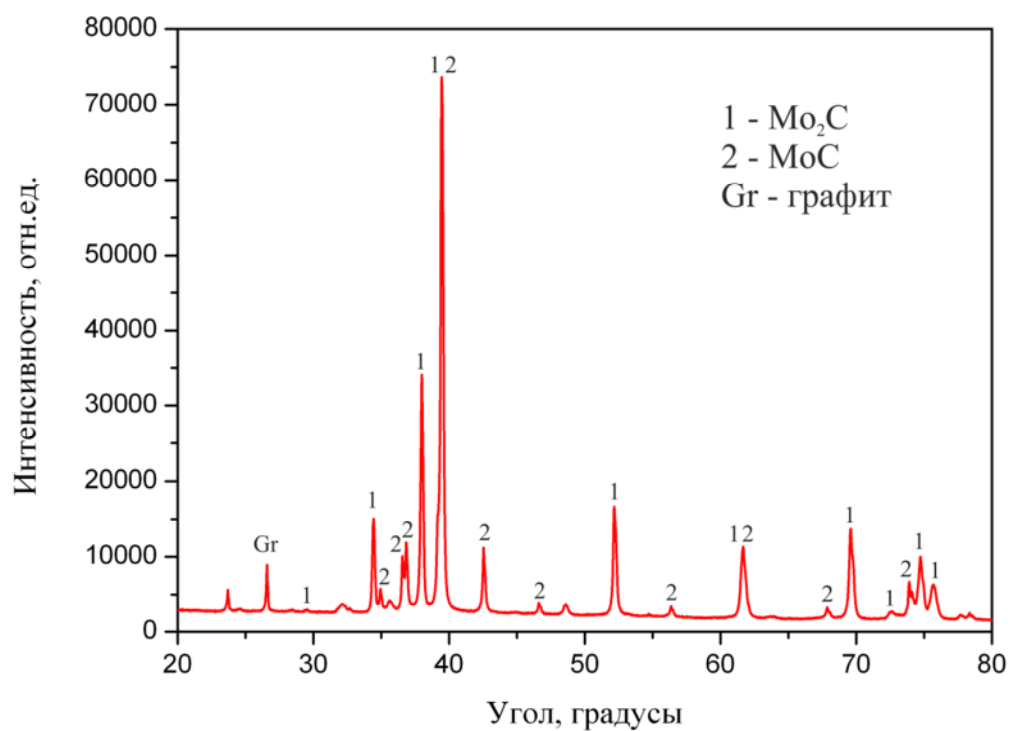


Рисунок 53 – Рентгенограмма исходного кристалла $\text{MoC}_{0,82}$

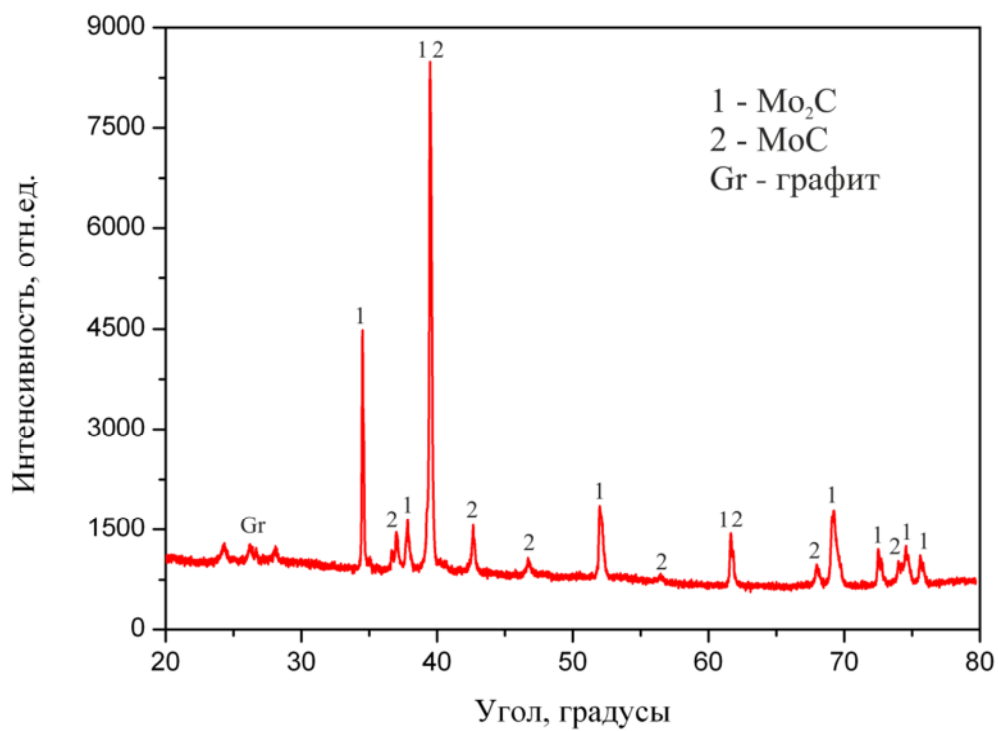


Рисунок 54 – Рентгенограмма кристалла $\text{MoC}_{0,82}$, претерпевшего нагрев до температуры около 2300 К

Как хорошо видно из сравнения рентгенограмм, фазовый состав кристалла при нагреве до этой температуры существенно не изменяется, и в образце, подвергнутом нагреву до 2300 К, сохраняет близкое соотношение между присутствующими карбидными фазами (80 % и 20 % соответственно). Небольшие отличия, возможно, объясняются незначительными различиями в стехиометрии исследованных образцов.

Данные для зависимостей удельной энтальпии и теплоемкости от температуры для данного материала в интервале температур 300-3000 К на сегодняшний день представлены только в одном источнике – справочнике Л. Тота 1974 года [61]. Здесь следует отметить, что имеющиеся литературные данные о теплофизических и электрических свойствах карбида молибдена относятся именно к первой из составляющих, т.е. α -Mo₂C.

В тоже время, данные по энтальпии в качестве источника используют неопубликованную работу Е.К. Стормса, полученную автором справочника в частном порядке. По этой причине остаются неясными ни условия эксперимента, ни способ подготовки образцов, ни, соответственно, погрешности измерений. В том же справочнике данные для теплоемкости получены из этих значений путем дифференцирования предложенной для их аппроксимации функции:

$$\begin{aligned} H_T^0 - H_{298,15}^0 &= -2,9502 * 10^3 + 8,0920T + 1,0471 * 10^{-3}T^2 - 9,9403 * 10^{-8}T^3 \\ &+ 1,3333 * 10^5 / T \left[\frac{\text{кал}}{\text{моль}} \right] \quad (3.1) \end{aligned}$$

В таблице 10 приведено сравнение этих данных с данными, рассчитанными по принципу аддитивности, основываясь на значениях для чистого молибдена и чистого графита, взятых из [59, 85]. Отметим также, что аддитивная теплоемкость, определенная по правилу Неймана-Коппа, практически всегда больше, чем экспериментальная [86], в то время как в указанном справочнике [61] они практически совпадают, а теплота фазового перехода не приводится при известной температуре эвтектического плавления $T_{\text{пл}} \approx 2859$ К.

Таблица 10 – Удельная энтальпия стехиометрического и эвтектического состава системы Мо-С

	МоС _{0,5}		МоС _{0,82} (расчет)	
Т, К	$H_T^0 - H_{298,15}^0$, кДж/моль, [61]	С _р , Дж/моль К, [61]	$H_T^0 - H_{298,15}^0$, кДж/моль, аддитив.	С _р , Дж/моль К, аддитив.
300	0,05577	30,1952	5,49812	28,2744
400	3,26989	33,69955	8,83558	32,9373
500	6,74912	35,71759	12,50894	35,9931
600	10,39582	37,1411	16,4207	38,32978
700	14,16813	38,26735	20,51878	40,25852
800	18,04092	39,22194	24,77758	41,92162
900	22,00582	40,07186	29,1766	43,39104
1000	30,17427	41,55399	33,70608	44,7099
1200	34,36107	42,20294	38,35426	45,9124
1300	38,61486	42,83096	43,11484	47,02082
1400	42,92726	43,41712	47,98416	48,05826
1500	47,29828	43,9614	52,9582	49,04136
1600	51,72373	44,50568	58,03494	49,98612
1700	56,19523	44,96623	63,21464	50,90818
1800	60,71697	45,42678	68,49756	51,82436
1900	65,28477	45,88733	73,88578	52,74848
2000	69,89444	46,26414	79,38484	53,69472
2100	74,5376	46,64095	84,99646	54,6779
2200	79,22263	47,01776	90,72846	55,71102
2300	83,93697	47,35271	96,5862	56,8099
2400	88,68898	47,60392	102,57996	57,98672
2500	93,46612	47,89699	108,71756	59,25812
2600	98,26838	48,1482	115,0091	60,63282

2700	103,09576	48,35754	121,46732	62,13156
2800	107,94408	48,56688	128,10232	63,7616
2900	112,80914	48,73435		
3000	117,69095	48,94369		

2 Анализ экспериментальных данных для эвтектического состава $\text{MoC}_{0,82}$

В ходе экспериментов были проведены измерения температуры плавления, удельных энтальпий, изобарной теплоемкости и теплоты плавления $\text{MoC}_{0,82}$. Величина истинной температуры плавления, полученная на основании 5 экспериментов, составила 2860 ± 28 К (что соответствует яркостным температурам, представленным в таблице 11), что в пределах погрешности соответствует высокоточным данным стационарных экспериментов ($2856 \pm 0,5$ К) [56].

Таблица 11 – Яркостная (на длине волны 862 нм) и истинная температуры плавления $\text{MoC}_{0,82}$

Номер эксперимента	$T_{\text{ярк}}, \text{ К}$	$T_{\text{ист}}, \text{ К}$
1	2512	2888
2	2493	2863
3	2467	2829
4	2497	2868
5	2486	2854

2.1 Зависимость изменения энтальпии $\text{MoC}_{0,82}$ от температуры

Для обработки данных по удельной энтальпии и теплоемкости $\text{MoC}_{0,82}$ использовалась методика, учитывающая вакансионный вклад в виде экспоненциального члена, описанная, например, в [87]. Такой метод расчета теплоемкости теоретически обоснован и используется для описания поведения материалов, не меняющих свою кристаллическую структуру в процессе нагрева (к примеру, для чистых металлов). Данный подход также был использован для эвтектического $\text{MoC}_{0,82}$, чтобы отразить полученный в экспериментах ускоренный

рост теплоемкости при приближении к температуре плавления, хотя в процессе нагрева кристаллическая структура материала может претерпевать изменения.

Однако, как отмечает J.-О. Andersson [88], разница между физическими характеристиками высокотемпературных фаз системы Мо-С, например, между энергиями Гиббса для η -фазы и другими фазами Мо-С с недостатком углерода, может быть незначительной. Отсюда можно сделать вывод, что описывать высокотемпературные свойства этих фаз с помощью единого уравнения на всём температурном интервале допустимо.

Изменение удельной энтальпии $\Delta H(\tau)$ определялось как интеграл подводимой к образцу мощности $P(\tau)$ с учетом потерь на излучение. Расчет интеграла выполнялся по правилу трапеций:

$$\Delta H(\tau) = \frac{1}{m} \int_0^{\tau} P(t) dt = \frac{1}{m} (P_0 + 2P_1 + \dots + P_n) \frac{\Delta t}{2n}, \quad (3.2)$$

где m – масса рабочего участка образца, Δt – время между ближайшими замерами P ($\Delta t = 100$ нс), n – число замеров P за время τ (характерное $n = 5000 - 50000$). Мощность P_i i -того замера определялась как

$$P_i = U_i I_i - \sigma A \varepsilon T_i^4, \quad (3.3)$$

где U_i – падение напряжения на рабочем участке образца, I_i – сила тока, протекающего через образец, A – площадь боковой поверхности рабочего участка образца при комнатной температуре, ε – интегральная полусферическая излучательная способность материала, σ – постоянная Стефана-Больцмана, T – температура образца.

Исключив из полученной по формуле (3.2) зависимости $\Delta H(\tau)$ время путем обратной подстановки $T(\tau)$ можно получить зависимость $\Delta H(T)$.

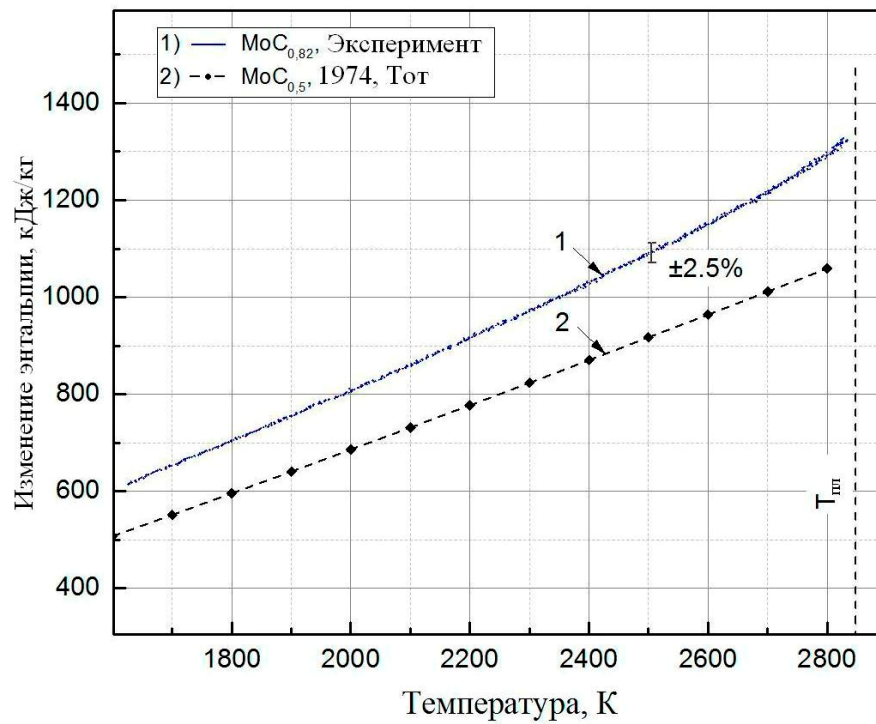


Рисунок 55 – Зависимость изменения удельной энтальпии для $\text{MoC}_{0,5}$ из [61] и экспериментально измеренной для $\text{MoC}_{0,82}$ от температуры

Полученные данные по изменению удельной энтальпии в области температур 1600-2800 К, представленные на рисунке 55, можно аппроксимировать следующим уравнением:

$$\Delta H_{298} = -105,03175 + 0,38668 * T + 3,47902 * 10^{-5} * T^2 + 8,47686 * 10^6 \exp\left(\frac{-34251.2}{T}\right) \left(\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}\right) \quad (3.4)$$

Методика построения аппроксимационного полинома для зависимости изменения энтальпии подробно рассмотрена на примере аппроксимации температурной зависимости удельной теплоемкости в следующем пункте.

2.2 Зависимость удельной теплоемкости $\text{MoC}_{0,82}$ от температуры

Проведенные исследования $\text{MoC}_{0,82}$ позволили впервые получить значения теплоёмкости вплоть до $\sim T_{\text{пл}} - 100$ К. Для сравнения с полученными экспериментальными данными на рисунке 56 приведены данные из справочника Л. Тота [61].

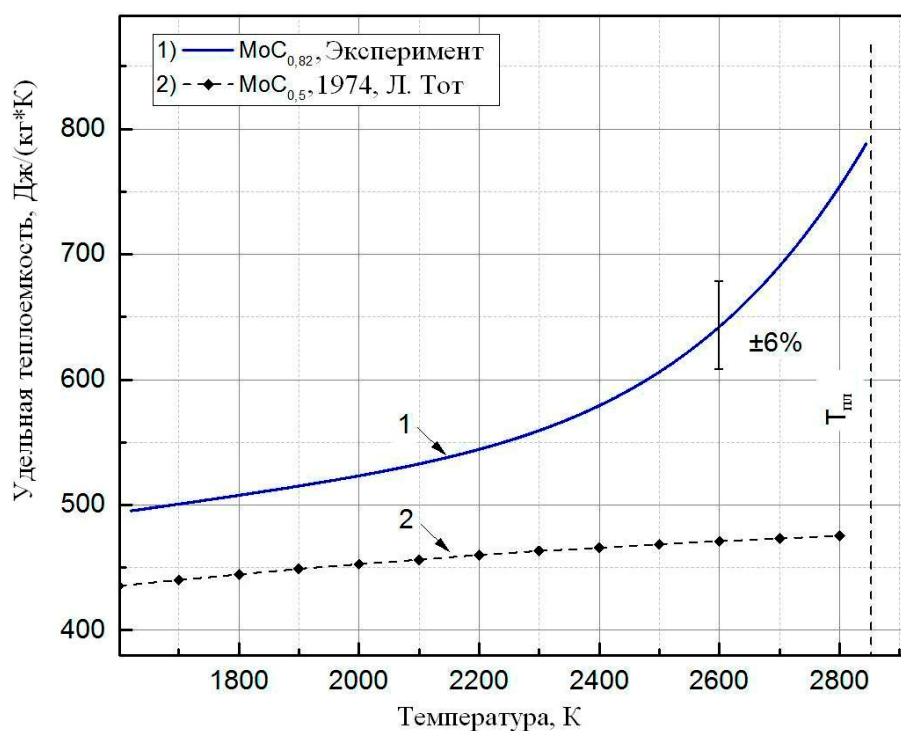


Рисунок 56 – Полученная зависимость удельной теплоемкости $\text{MoC}_{0.82}$ от температуры в сравнении с литературными данными [61]

Теплоемкость по определению равна $dH(\tau)/dT$, и может быть определена как рассмотренным ниже способом, так и путем дифференцирования исходного выражения для $\Delta H(\tau)$, при этом

$$C_p = \frac{P(\tau)}{m[dT(\tau)/d\tau]}, \quad (3.5)$$

где $dT(\tau)/d\tau$ – производная температуры по времени в момент времени τ при нагреве образца, остальные обозначения имеют тот же смысл, что и в уравнении (3.2). Исключив τ из зависимости $C_p(\tau)$, можно получить зависимость $C_p(T)$. С методической точки зрения оба метода расчета эквивалентны, однако в рассмотренном ниже случае мы получаем зависимость теплоемкости в виде уравнения, а в вышеописанном в виде массива значений теплоемкости и температуры. Вследствие этого оптимальной для расчета удельной изобарной теплоемкости представляется следующая методика.

Сначала полученная экспериментальная температурная зависимость от времени сглаживается путем усреднения по нескольким соседним точкам (число

усредняемых точек зависит от скорости нагрева). Затем в два шага аппроксимируется полученная первым из вышеупомянутых способов кривая для удельной теплоемкости. В первую очередь ищется выражение для средней изобарной теплоемкости:

$$\overline{C_p} = a + bT + \Delta\overline{C_p}, \quad (3.6)$$

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 равновесных термических вакансий и определяется по формуле:

$$\Delta\overline{C_p} = \frac{\Delta H_{298}}{T - 298} = \frac{AE}{T - 298} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right), \quad (3.7)$$

где A – энтропийный множитель, а E – энергия образования вакансий [18].

Коэффициенты, входящие в экспоненциальный член, подбирались во всем температурном диапазоне 1600-2800 К. Таким образом из экспериментальных данных были найдены коэффициенты $E/R = 34251,2 \text{ K}$; $AE = 8,47686 * 10^6 \text{ Дж/моль}$; .

Получившийся аппроксимационный полином для удельной теплоемкости имел следующий вид:

$$C_p = 389,68 + 6,695804 * 10^{-2} * T + \frac{2,90058 * 10^{11}}{T^2} * \exp\left(\frac{-34251,2}{T}\right) \left(\frac{\text{Дж}}{\text{кг} * \text{К}}\right) \quad (3.8)$$

Из коэффициентов, входящих в экспоненциальный член, можно получить оценку для величины энергии образования вакансий $E_{\text{вак}} = 2,9 \text{ эВ}$ для данного материала. Полученная оценка коррелирует с оценками для других тугоплавких материалов, сделанных на основании того же метода [18].

Исходя из полученных экспериментальных данных для вложенной энергии можно сделать вывод, что возможные структурные 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, это также касается и изменения энтальпии.

Как видно из рисунка 56, теплоемкость эвтектического состава $\text{MoC}_{0,82}$ имеет ускоренный рост в области температуры плавления, что можно объяснить образованием равновесных вакансий в поликристаллическом образце. В частности, авторы [6] указывают, что наблюдали при температуре выше 2200 К аномальный рост теплоёмкости почти для всех нестехиометрических карбидов титана, циркония и ниобия, и объясняют этот рост образованием термических вакансий в подрешетке углерода.

2.3 Теплота плавления системы $\text{MoC}_{0,82}$ эвтектического состава

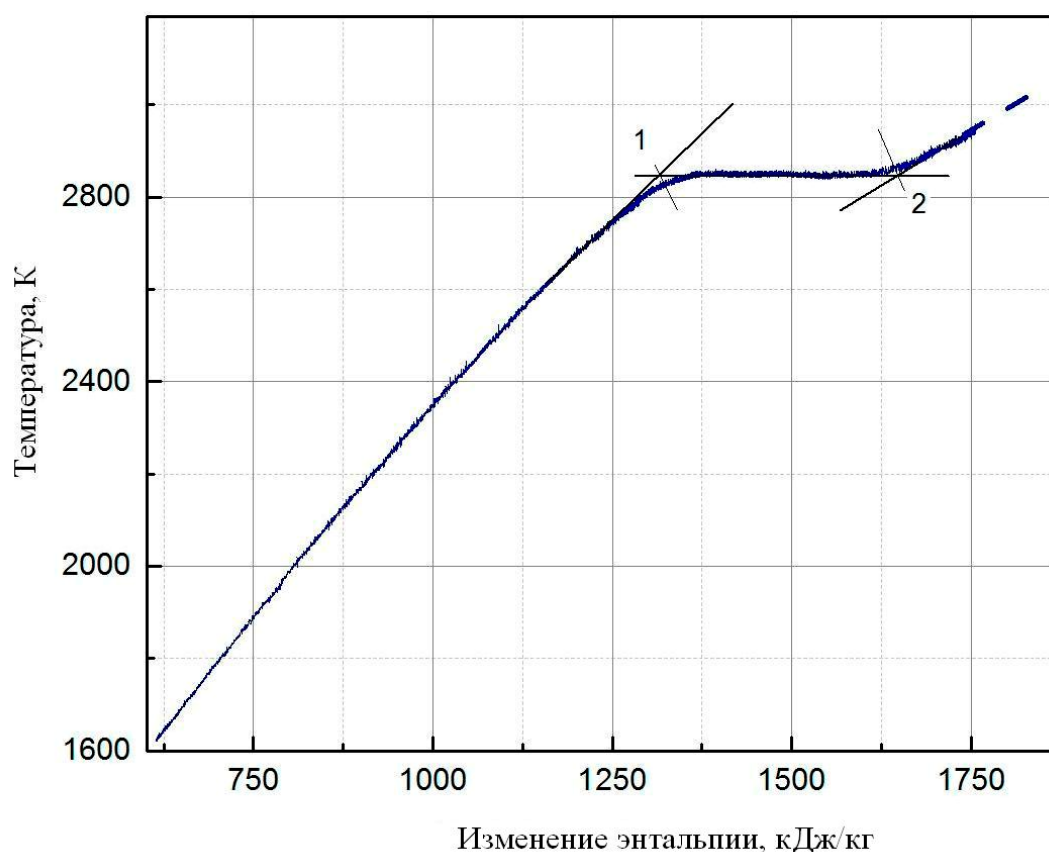


Рисунок 57 – Зависимость изменения удельной энтальпии $\text{MoC}_{0,82}$ в твердой и жидкой фазе

Из анализа зависимости $\Delta H(T)$, показанной на рисунке 57, можно определить значение теплоты плавления системы Мо-С эвтектического состава. Теплота плавления определялась по разнице вложенной энергии между точками начала и окончания горизонтального плато плавления, данные точки определялись согласно методике, предложенной в [10]. На основании пяти экспериментов было получено среднее значение теплоты плавления $\text{MoC}_{0,82}$, которое составило $H_{\text{пл}} = 298 \pm 18$ Дж/г.

Следует отметить, что одной из важных особенностей исследований системы $\text{MoC}_{0,82}$ методом импульсного электронагрева субмиллисекундной длительности является наличие на термограммах плато плавления без какого-либо существенного наклона. При этом значение температуры плавления совпадает со стационарными данными для $T_{\text{пл}}$ в пределах погрешности ± 25 К. Этот факт косвенно подтверждает конгруэнтность фазового перехода исследуемого вещества между твердой и жидкой фазами, а также высокую однородность исследуемого материала при плавлении. Как следует, например, из рисунка 57, исследуемая система $\text{MoC}_{0,82}$ обладает требуемой стехиометрией и высокой однородностью. В случае отсутствия одного из этих качеств, например, при неэвтектической стехиометрии материала, плато на экспериментальных термограммах имело бы заметный наклон, который, к примеру, составил около 500 К в работе [10]. Термограмма нагрева из работы [10] показана на рисунке 58.

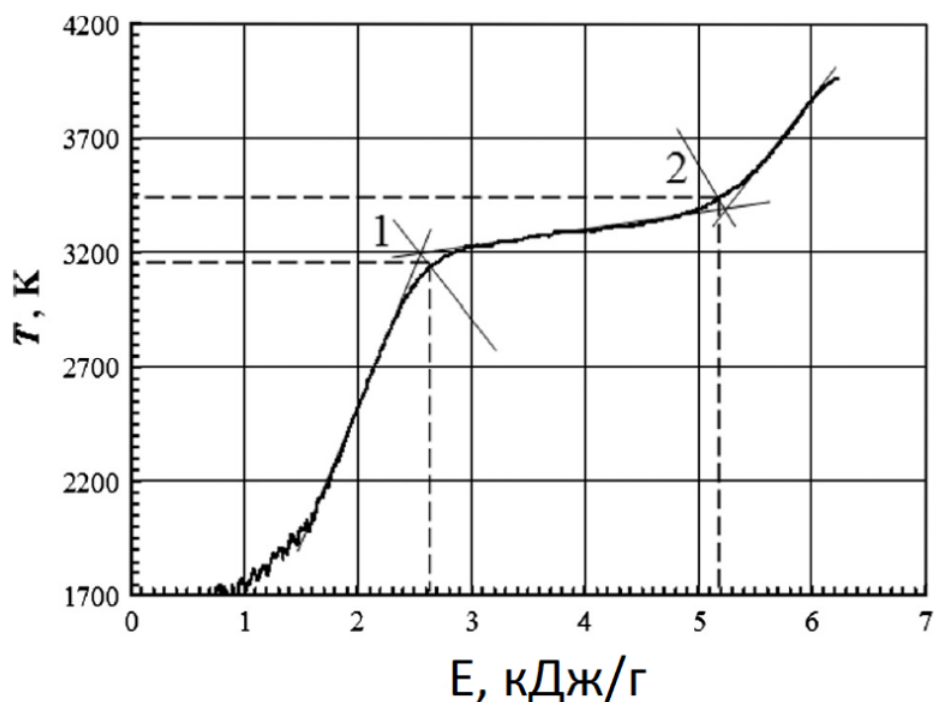


Рисунок 58 – Зависимость измеряемой температуры от вложенной энергии для системы $\text{ZrC}+\text{C}$ [10]

В работе [10] методом электрического нагрева исследовался карбидный материал $\text{ZrC}+\text{C}$, представляющий интерес для промышленности. Истинная температура определялась с помощью клиновидной модели АЧТ и по яркостной температуре с использованием значений спектральной излучательной способности, оценка которых была произведена авторами работы. Следует подчеркнуть, что причиной наклона регистрируемого авторами плато плавления является наличие протяженной температурной области сосуществования двух различных фаз системы $\text{ZrC}+\text{C}$ в отличие от эвтектических систем, где такая область отсутствует.

3 Линейное расширение и электросопротивление системы $\text{Mo}-\text{C}$ эвтектического состава

Удельное электросопротивление и линейное расширение карбидов тугоплавких металлов в значительной степени зависит от стехиометрии рассматриваемых веществ и свойств их кристаллической структуры [5]. Таким образом, значения этих параметров даже для веществ с весьма близкой стехиометрией могут демонстрировать значительное расхождение. Поэтому

экспериментальное исследование электросопротивления и коэффициента термического расширения различных карбидных материалов является на сегодняшний день актуальным.

3.1 Обзор имеющихся литературных данных по электросопротивлению и линейному расширению карбида молибдена

Литературные данные для системы Мо-С эвтектического состава отсутствуют. Относительно близкими значениями, в особенности для удельного электросопротивления, обладает стехиометрический карбид димолибдена Mo_2C .

Таблица 12 – Удельное линейное термическое расширение Mo_2C , согласно [60]

Температура, К	$\Delta L/L_0$, %
400	0,128
600	0,232
800	0,352
1000	0,496
1200	0,632
1400	0,800
1600	0,952
1800	1,104
2000	1,272
2100	1,360

Данные по удельному электросопротивлению системы Мо-С эвтектического состава в литературе также отсутствуют, однако ввиду относительного подобия этой стехиометрии карбиду молибдена Mo_2C логично ожидать сходства температурных зависимостей электросопротивления для этих веществ. Литературные данные для зависимости удельного электросопротивления карбида димолибдена от температуры представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Зависимость электросопротивления Mo_2C от температуры

T, K	[79], мкОм*см	[4], мкОм*см
300	55,2	-
400	66,0	98,9
500	76,3	111,8
600	85,8	119,3
700	94,6	125,1
800	102,8	129,0
900	109,6	131,3
1000	-	133,5
1100	-	134,8
1200	-	134,8

3.2 Анализ полученных данных для коэффициента термического расширения эвтектического состава $\text{MoC}_{0,82}$

В ходе проведенных экспериментов по измерению термического расширения системы Mo-C эвтектического состава в интервале температур 2350-2800 К была получена зависимость линейного термического расширения от температуры, что позволяет рассчитать коэффициент термического расширения исследуемого материала в указанном диапазоне температур. Полученные значения линейного термического расширения приведены в таблице 14 и представлены на рисунке 59.

Таблица 14 – Экспериментальные значения линейного термического расширения $\text{MoC}_{0,82}$

№ экспериментальной точки	Температура, К	Линейное расширение $\Delta L/L_0$, %
1	2360	1,47
2	2470	1,58
3	2610	1,69
4	2685	1,79
5	2785	1,91

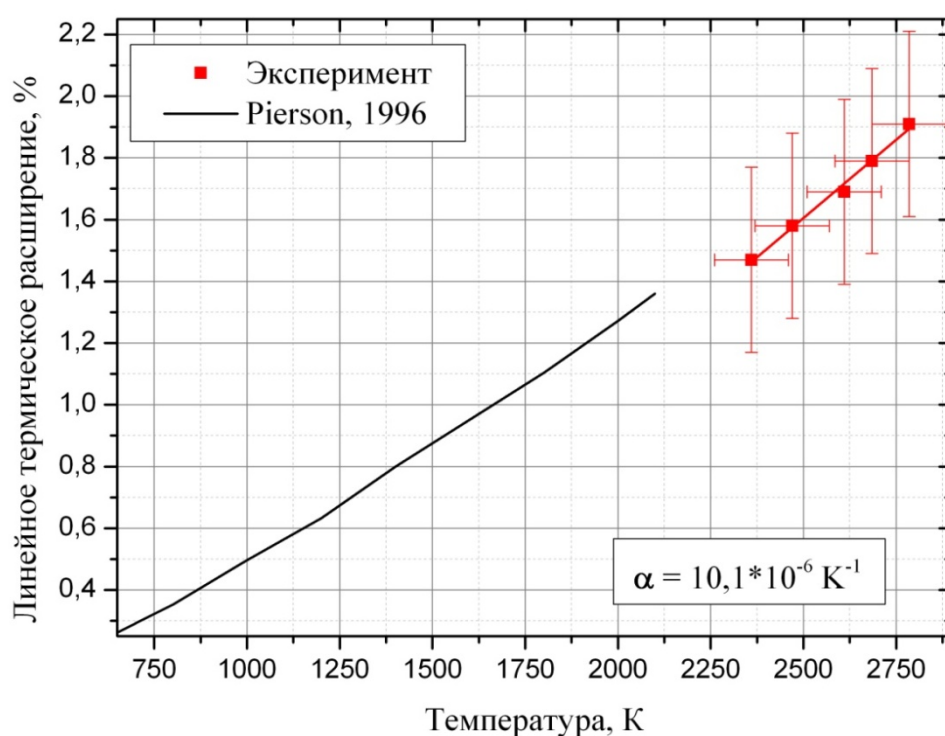


Рисунок 59 – Температурные зависимости термического расширения Mo_2C из [60] и экспериментальные данные для $\text{MoC}_{0,82}$

Имеющиеся данные для термического расширения стехиометрического карбида Mo_2C из источников [60] и [89] в сравнении с полученными данными приведены в таблице 15.

Таблица 15 – Литературные значения коэффициента линейного термического расширения для Mo_2C и экспериментальные значения для $\text{MoC}_{0,82}$

Источник	Температурный диапазон, К	Коэффициент α , ($\times 10^{-6}$) K^{-1}
[60]	293-2150	7,9
[89]	1573-2223	9,5
Настоящая работа, эксперимент	2350-2800	$10,1 \pm 0,6$

Вероятной причиной того, что полученный коэффициент линейного термического расширения эвтектического $\text{MoC}_{0,82}$ имеет более низкое значение, чем коэффициент линейного термического расширения стехиометрического Mo_2C (см.

рисунок 59), является наличие в исследуемом материале небольших (характерным размером порядка 50 микрон) включений свободного углерода с плотностью значительно меньше теоретической. Наличие подобных включений приводит к уменьшению коэффициента термического расширения материала в целом.

3.3 Анализ полученных данных для удельного сопротивления эвтектического состава $\text{MoC}_{0,82}$

Как было упомянуто выше, данные по удельному электросопротивлению системы Mo-C эвтектического состава в литературе отсутствуют, однако ввиду близости этой стехиометрии карбиду молибдена Mo_2C , справедливо ожидать некоторого сходства поведения электросопротивления для этих веществ. Кроме того, большую часть (приблизительно 80 % по массе согласно рентгенографическим исследованиям) кристаллической структуры исследуемого вещества составляет гексагональная фаза карбида $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$, стабильная при высоких температурах.

Таблица 16 – Измеренное удельное электросопротивление $\text{MoC}_{0,82}$ (данные для температур ниже 1600 К были получены пересчетом из аппроксимации энтальпии в область низких температур)

Т, К	Сопротивление, мкОм*см
400	79
500	89,9
600	98,7
700	105,7
800	112,8
900	118,5
1000	123,9
1100	128,8
1200	132,9
1300	137,4
1400	140,6

1500	144,5
1600	147,7
1700	150,4
1800	152,8
1900	155,4
2000	156,3
2100	156,6
2200	156,9
2300	156,7
2400	156,4
2500	156,4
2600	156,5

Для расчета температурной зависимости сопротивления при $T < 1600$ К использовалась аппроксимация полученных значений удельной энтальпии $\text{MoC}_{0,82}$ в область низких температур. Усредненные результаты пяти экспериментов приведены на рисунке 60, разброс данных составил ~ 9 мкОм*см, что находится в пределах погрешности измерений ± 3 %.

Таким образом, удельное электросопротивление системы Мо-С эвтектического состава без учёта расширения в области температур до 2000 К можно описать зависимостью:

$$\rho_{\text{эл.}} = 8,59137 + 0,24508 * T - 2,12252 * 10^{-4} * T^2 + 1,0157 * 10^{-7} * T^3 - 1,91606 * 10^{-11} * T^4 (\text{мкОм} * \text{см}) \quad (3.9)$$

При больших температурах ($T > 2000$ К) вплоть до температуры плавления эффективное удельное сопротивление (без учета расширения) можно считать постоянным и равным $\rho_{\text{эл.}} = 157 \pm 5$ мкОм * см.

Отсутствие изменения характера поведения сопротивления в области высоких температур для исследуемой системы можно рассматривать как дополнительный аргумент в пользу рассмотрения теплофизических свойств $\text{MoC}_{0,82}$ единообразно на

всем интервале температур вплоть до $T_{пл}$, используя для аппроксимации единые для всего интервала выражения.

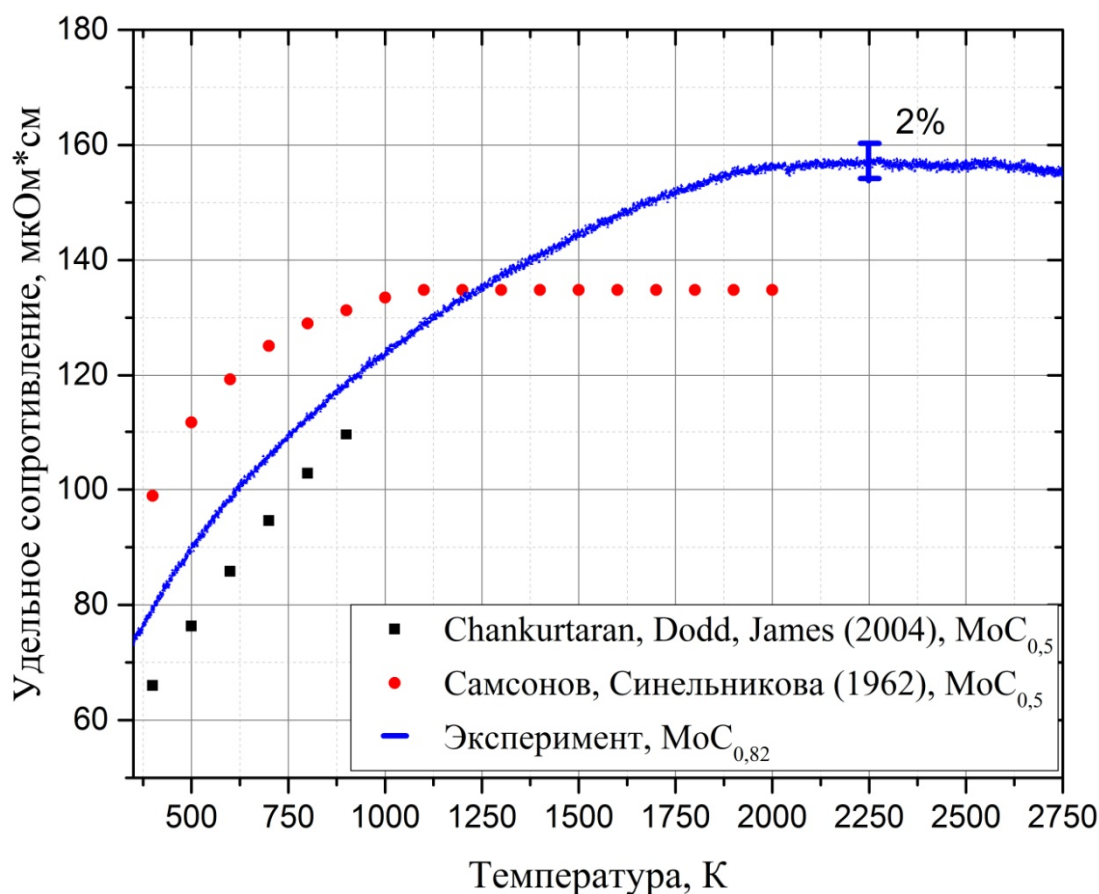


Рисунок 60 – Зависимость удельного электросопротивления от вложенной энергии для $\text{MoC}_{0,82}$ в сравнении с литературными данными для стехиометрического карбида Mo_2C из [79] и [4] без учета объемного расширения

Как видно из рисунка 59, характер зависимости электросопротивления для эвтектического состава подобен зависимости для стехиометрического карбида димолибдена. Более высокое значение электросопротивления для $\text{MoC}_{0,82}$ можно объяснить наличием в веществе свободного углерода. Кроме того, как отмечают авторы [90], углеродная подрешётка различных карбидов может аккумулировать до 50 % вакансий, что значительно повышает электросопротивление этих материалов. На рисунке 61 представлена зависимость удельного электросопротивления эвтектического состава системы Mo-C с учётом объемного расширения и её

аппроксимация. При этом предполагалось, что коэффициент термического расширения при температурах ниже 1600 К равнялся $\alpha = 7,9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ согласно [60], в диапазоне температур 1600-2300 К был равен $\alpha = 9,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ согласно [89] для Mo_2C , а в диапазоне температур 2300-2800 К был равен $\alpha = 10,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ согласно полученным экспериментальным данным.

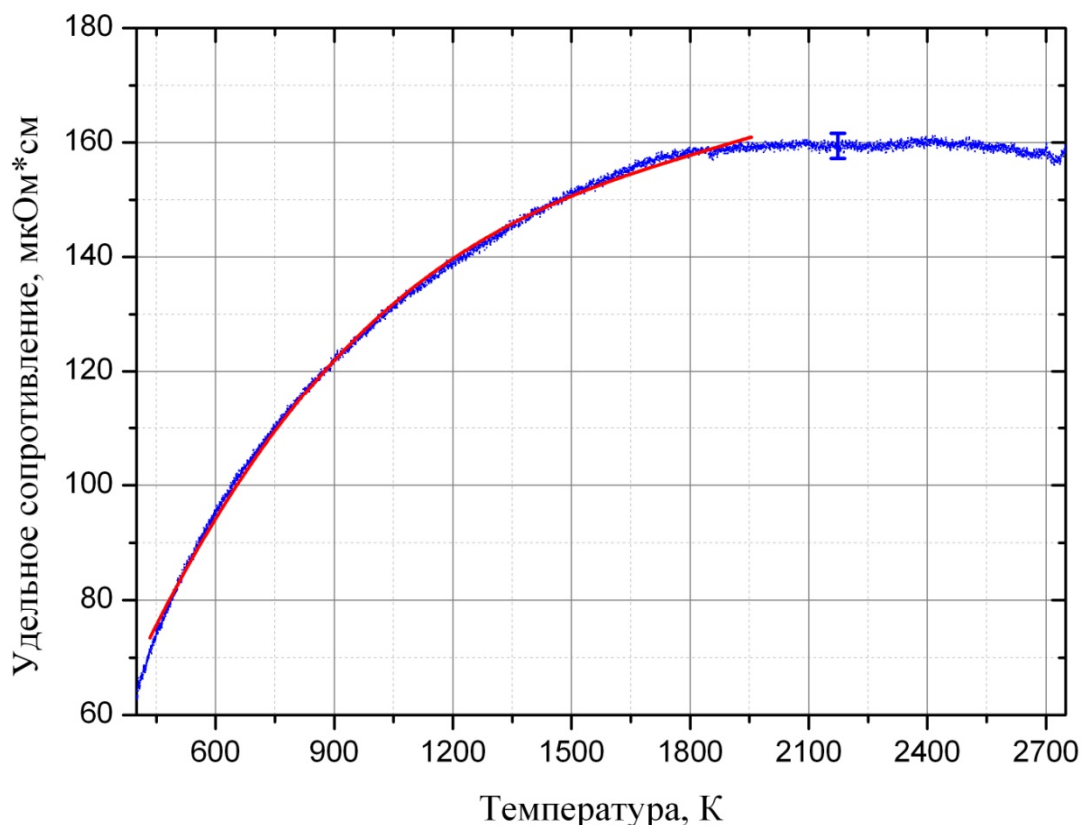


Рисунок 61 – Удельное электросопротивление $\text{MoC}_{0,82}$ с учётом объемного расширения

Зависимость удельного электросопротивления системы Мо-С эвтектического состава (с учетом термического расширения) в области температур 500-1900 К, т.е. в области интенсивного роста, можно аппроксимировать формулой:

$$\rho_{\text{эл}} = -3,08794 + 0,21875 * T - 1,05669 * 10^{-4} * T^2 + 1,87719 * 10^{-8} * T^3 \text{ [мкОм * см]} \quad (3.10)$$

При больших температурах ($T > 1900$ К) вплоть до температуры плавления удельное сопротивление можно считать постоянным и равным $\rho_{\text{эл.}} = 160 \pm 5$ мкОм * см.

4 Основные результаты главы 3

В главе 3 приведены впервые полученные экспериментальные данные по теплоте плавления $\Delta H_{\text{пл}}$, $C_p(T)$ и $\Delta H(T)$ системы эвтектического состава $\text{MoC}_{0,82}$. Приведен анализ полученных на экспериментальной установке новых данных по удельной теплоемкости и энтальпии $\text{MoC}_{0,82}$ и сравнение их с имеющимися литературными данными для подобных систем с близкой стехиометрией и значениями, полученными методом аддитивности. Объяснено поведение полученных зависимостей в области предплавления.

В данной главе также приведены впервые полученные данные по термическому расширению и удельному электросопротивлению системы Mo-C эвтектического состава в интервале температур вплоть до температуры плавления. Приведен анализ указанных данных по термическому расширению и удельному электросопротивлению $\text{MoC}_{0,82}$ в указанном интервале температур при статическом внешнем давлении до 0,5 кбар. Полученная зависимость удельного электросопротивления $\text{MoC}_{0,82}$ демонстрирует характер поведения с явно выраженным плато при $T > 2000$ К, аналогичный электросопротивлению стехиометрического карбида Mo_2C , что, вероятно, связано с заселенностью электронами d -уровней молибдена в высокотемпературной кристаллической структуре фазы η - MoC исследуемой системы $\text{MoC}_{0,82}$ [82].

Глава 4 Исследование термического расширения графита в области температур 3300-4800 К в изобарных условиях

Экспериментальное исследование термического расширения и определение плотности графита при температурах выше 3300 К является актуальной с фундаментальной и технической точек зрения задачей и остается нереализованным для изобарических условий.

Физические свойства нестехиометрических карбидов с избыточным содержанием углерода в области высоких температур могут зависеть от включений свободного углерода. Поэтому изучение термического расширения графита представляется обоснованным с точки зрения его влияния на механическую устойчивость карбидных образцов при нагреве до высоких температур.

Как известно, кристалл графита обладает гексагональной решеткой и является основным представителем класса слоистых кристаллов. Отличительной чертой таких кристаллов является значительная анизотропия физических свойств в направлениях параллельном и перпендикулярном формирующим кристалл слоям атомов. Это объясняется наличием различного типа связей: сильной ковалентной между атомами в слое и слабой ван-дер-ваальсовой между слоями. Расстояния между атомами в плоскости слоев гораздо меньше, чем межслоевые расстояния (1,42 А и 3,35 А для графита). Изучение особенностей протекания физических процессов в слоистых кристаллах представляет интерес, например, в связи с перспективами обнаружения в них эффектов, присущих низкоразмерным (двумерным) системам [91]. Существующие модели теплового расширения слоистых кристаллов, например, модель, предложенная И.М. Лифшицем [92], описывают поведение коэффициентов линейного термического расширения в низкотемпературной области. В то же время, для высокотемпературной области наблюдаются сложности с интерпретацией немногочисленных экспериментальных данных, в особенности в области температур вблизи $T_{пл}$. Следует отметить, что сильная анизотропия сил связи в кристалле, имеющая место в графите, является исключительной особенностью слоистых кристаллов и приводит к необходимости

пересмотра условий применимости некоторых приближений, используемых при описании упругих свойств таких кристаллов [93].

1 Обзор литературных данных по исследованию расширения графита

Исследования высокотемпературных свойств графита методом импульсного электрического нагрева имеют длительную историю, как за рубежом [21], так и в нашей стране [94]. Однако экспериментальные данные для изобарного расширения пиролитического графита в области предплавления отсутствуют.

Для исследования объемного расширения графита методом импульсного электрического нагрева крайне важным является выбор образцов с плотностью, близкой к теоретической ($\sim 2,265 \text{ г/см}^3$). Низкая начальная плотность образцов может приводить как к неоднородному нагреву, так и к разрушению образца в процессе быстрого нагрева [95]. Необходимо, кроме того, учитывать склонность графита при недостаточно быстром нагреве образовывать значительное количество непрозрачного пара [96], [97]. Оба этих факта следует принимать во внимание при выборе материала образцов и таких параметров эксперимента, как величина статического газового давления и скорость нагрева образца.

Величина теплового расширения графитов при их нагреве до температуры плавления варьируется в различных литературных источниках в широком диапазоне от 70 % [98] до 50 % и 45 % [99, 100].

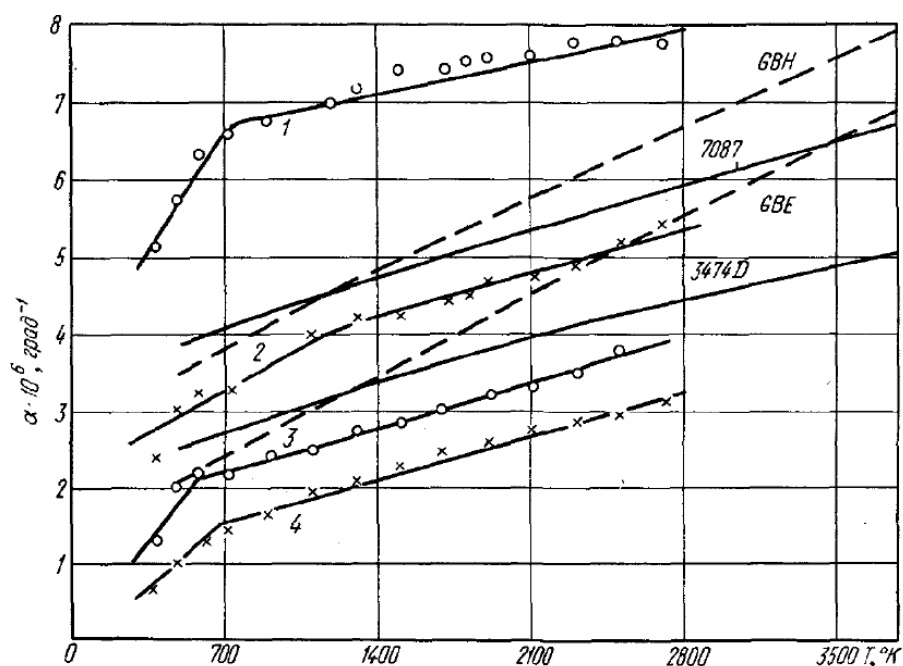


Рисунок 62 – Зависимости КТР различных видов графита из [101], типы графита: 1- на основе ламповой сажи, 2 - металлургического кокса, 3 и 4 - грубозернистого и мелкозернистого нефтяного кокса, а также 3474D, 7087, GBG и GBE

Как видно из рисунка 62, зависимость коэффициента линейного расширения графита от температуры зависит от выбранного вида графита, и в первую очередь от его начальной плотности.

К примеру, данные авторов [102] для зависимости плотности графита от введенной энергии демонстрируют рост плотности графита в твердой фазе. Авторы видят причину увеличения плотности графита при температурах вплоть до 3-4 кК в отличии начальной плотности графита (довольно низкой $\sim 1,8 \text{ г/см}^3$) от его теоретической плотности ($\sim 2,26 \text{ г/см}^3$). На рисунке 63 точками изображены экспериментальные данные, сплошной линией результаты моделирования, пунктирная линия соответствует области плавления.

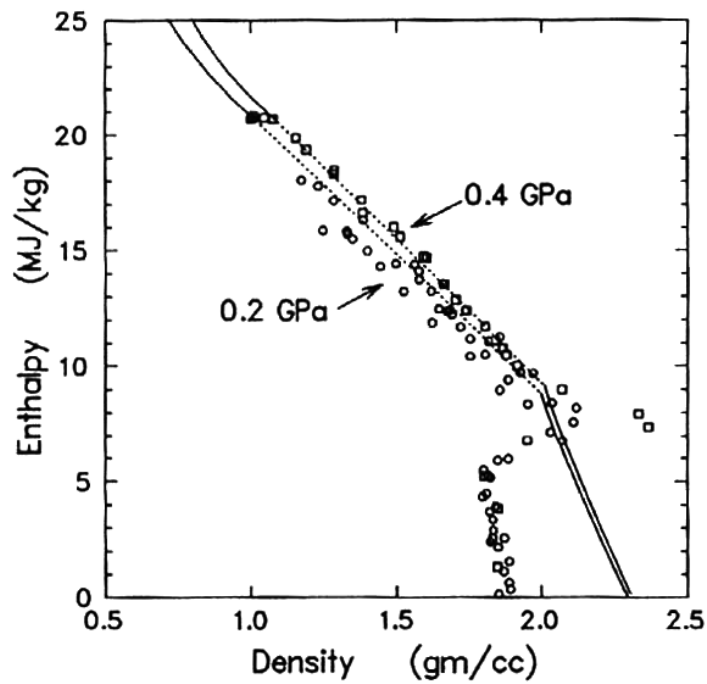


Рисунок 63 – Зависимость плотности графита с начальной плотностью $1,83 \text{ г/см}^3$ от введенной энергии из работы [102]

Литературные данные по коэффициенту линейного расширения для пиролитического графита, который исследовался настоящей работе, представлены на рисунке 64 [103] и в таблицах 17 и 18.

Таблица 17 – Литературные данные для КТР пиролитического графита [103]

Т, К	$\alpha_{\text{прод}}, 10^{-6} \text{ 1/K}$	$\alpha_{\text{поперечн.}}, 10^{-6} \text{ 1/K}$
400	-1,3	25
800	-0,3	26,5
1300	0,7	27
1800	1,2	27,5
2300	1,35	28
2800	1,5	-
3300	1,65	-

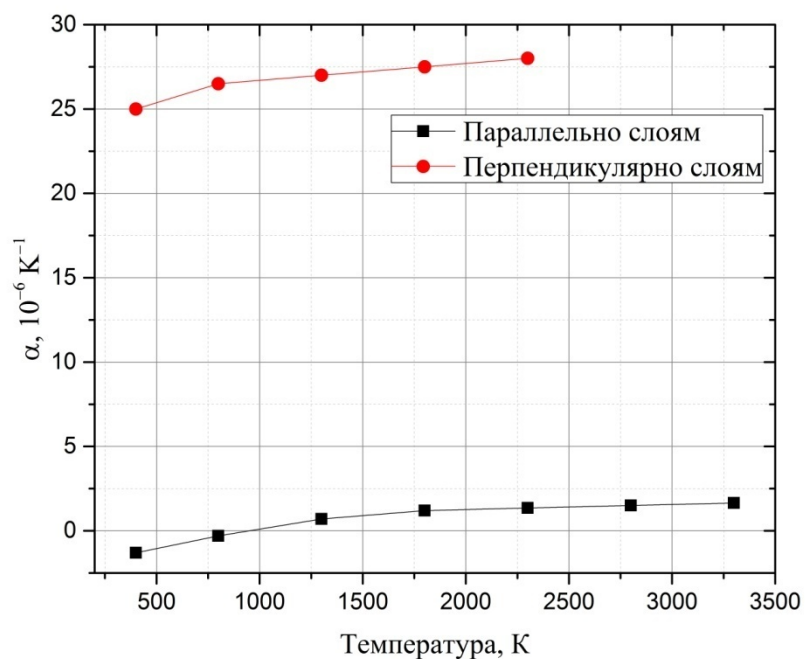


Рисунок 64 – Зависимость линейного расширения пиролитического графита [103]

Таблица 18 – Относительное линейное расширение пиролитического графита параллельно и перпендикулярно слоям согласно [104]

Температура, К	$\Delta L/L$ ($\parallel$ слоям), %	$\Delta L/L$ ($\perp$ слоям), %
800	1,245	-0,01
1000	1,772	0,033
1200	2,316	0,065
1400	2,875	0,11
1600	3,447	0,158
1800	4,03	0,216
2000	4,621	0,281
2200	5,22	0,353
2400	5,822	0,43
2600	6,427	0,51

2800	7,033	0,6
3000	7,637	0,69
3200	8,238	0,783

Как видно из рисунка 64, значительная (около одного порядка) величина разницы между коэффициентом линейного расширения в направлениях, параллельном и перпендикулярном графитовым слоям, может являться причиной механического разрушения образцов из-за возникновения в них термомеханических напряжений при их быстром нагреве. Особенно ярко этот эффект проявляет себя для поликристаллических графитовых образцов, например, для мелкозернистого графита. В созданной экспериментальной установке этот эффект был значительно нивелирован за счет применения подвижной цанги, позволяющей образцу расширяться свободно вдоль оси его наибольшего размера.

2 Экспериментальная методика и исследуемый материал

В качестве исследуемого вещества был использован пиролитический графит производства «НИИ графит» с плотностью $2,18 \text{ г/см}^3$. Высокая плотность данного материала позволила проводить измерения термического расширения вплоть до температуры плавления без нарушения целостности (формы) образцов. Было проведено 46 успешных экспериментов, в которых использовались образцы, каждый из которых представлял собой параллелепипед размерами порядка $1 \times 1 \times 10 \text{ мм}$. Фотография одного из образцов приведена на рисунке 65.

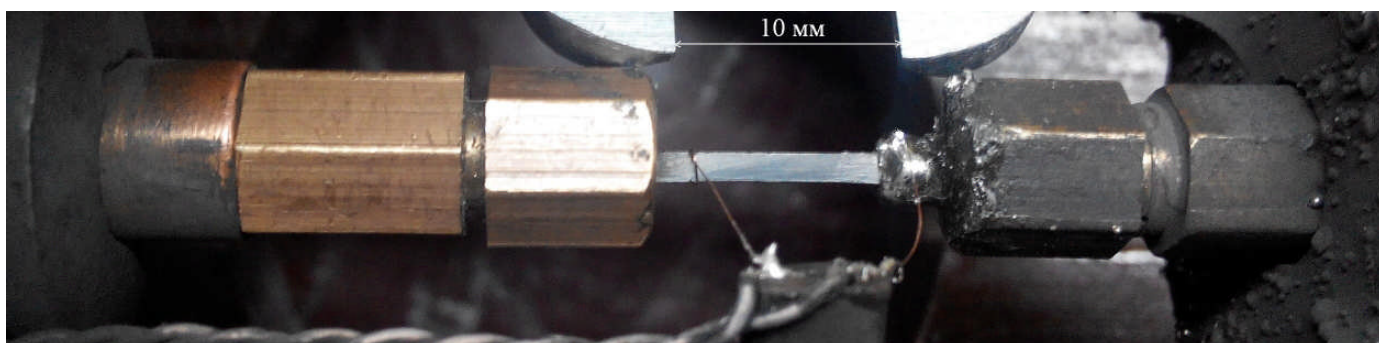


Рисунок 65 – Фотография графитового образца, закрепленного в цангах

Вследствие хрупкости графита и одновременно высокого коэффициента термического расширения, в некоторой части проведенных экспериментов имело место механическое разрушение образца в процессе нагрева. В экспериментах, где разрушение образца не наблюдалось, образцы нагревались за время порядка 1,5 мс до температуры плавления, о чем можно было судить по наличию плато плавления на термограммах. Характерная термограмма нагрева приведена на рисунке 66. Яркостная температура плавления составила около 4500 К для α -поверхности. Пересчет яркостной температуры в истинную производился в предположении постоянства излучательной способности в исследуемом температурном интервале 3300-4800 К, значение излучательной способности $\varepsilon = 0,65$ было взято из статьи [57].

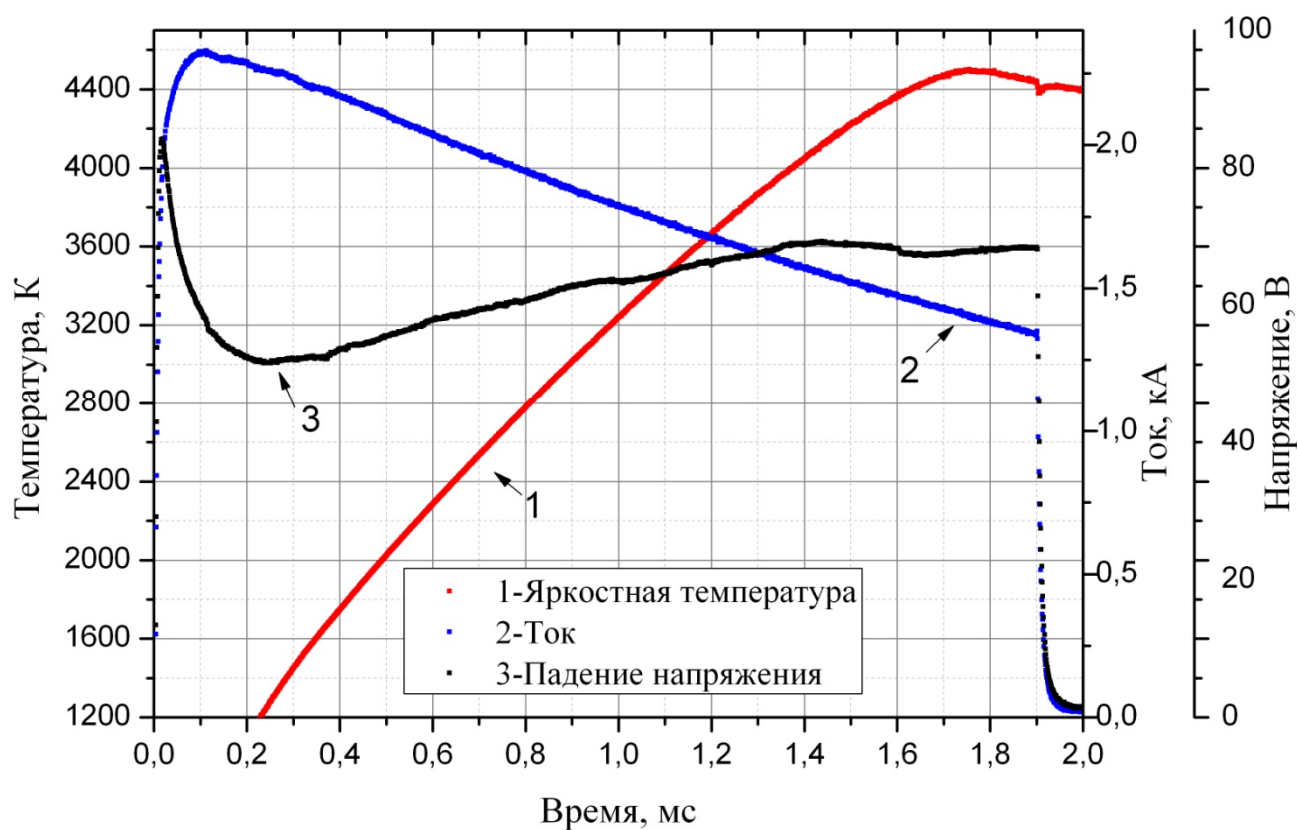


Рисунок 66 – Характерная зависимость яркостной температуры, тока и падения напряжения от времени для образца из пиролитического графита

В ходе эксперимента измерялись также ток и напряжение на образце, откуда, зная массу образца, можно было получить значение вложенной энергии. Получаемые значения изменения энтальпии графита соответствовали данным, представленным в литературе [105, 106].

Целью эксперимента было измерение линейного расширения пиролитического графита в зависимости от температуры (а не вложенной энергии, т.е. изменения энтальпии пирографита). Дополнительные погрешности, обусловленные значительной длительностью нагрева и трудно учитываемыми потерями, связанными с находящимся в непосредственной близости от образца защитным стеклом, делали привязку расширения к удельной вложенной энергии менее точной, чем установление соответствия между расширением и температурой образца. В таблице 19 приведены в качестве иллюстрации значения удельной вложенной энергии в точке начала плавления без учета теплотерь для нескольких экспериментов с пиролитическим графитом. Расчетная оценка суммарных теплотерь составляет порядка 6,5 % (из них радиационные составляют ~ 4 %, за счет теплопроводности в газ $\sim 0,5$ %, потери за счет теплопередачи в цанги ~ 2 %), учет которой дает значение энергии, поглощенной к моменту начала плавления $\sim 10,5 \pm$ кДж/г, что согласуется с экспериментальными данными других авторов.

Таблица 19 - Удельная вложенная энергия в точке начала плавления без учета теплотерь для ряда экспериментов

Порядковый номер эксперимента	Вложенная энергия, кДж/г
7	12,3
16	12,1
19	11,8
20	11,9
21	11,5
23	11,7

Измерение линейного расширения графита осуществлялось по изложенной в главе 2 методике, путем фотофиксации собственного теплового свечения нагретого образца, однако в методику были внесены существенные изменения, обусловленные активной сублимацией графита при высоких температурах и высоким давлением буферного газа ~ 1 кбар.

Для исключения влияния оптических искажений в парах, над поверхностью графита, на которую направлен объектив камеры, размещалась тонкая плоскопараллельная пластинка из оптического стекла марки К8 или кварца. Схема размещения стеклянной пластинки изображена на рисунке 67.

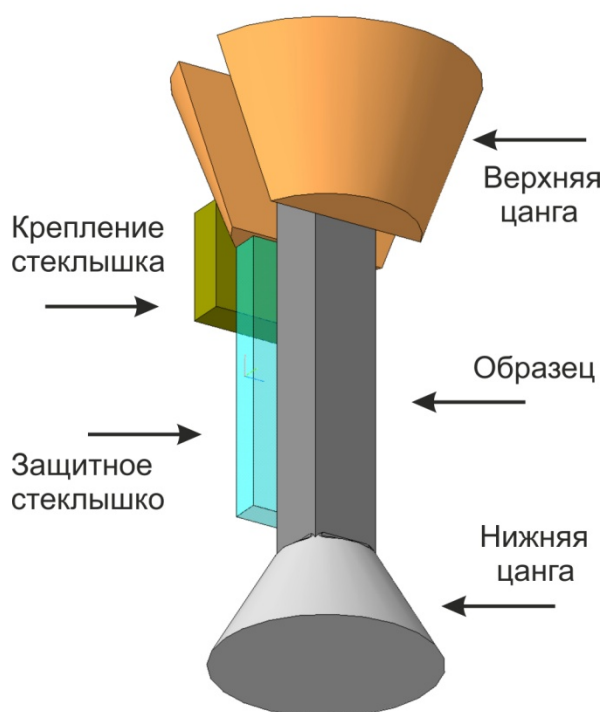


Рисунок 67 – Схема размещения защитной пластинки, предназначенной для исключения влияния оптических искажений в парах углерода

Толщина защитного стекла составляла 0,3 мм, а размеры порядка 2 x 8 мм. Стекло размещалось близко к одной из поверхностей образца, на расстоянии порядка 20 микрон, практически полностью устраняя искажения изображения, обусловленные парами графита при высоких температурах. Тем не менее, в области, где происходило измерение размеров, т.е. в поле зрения высокоскоростной видеокамеры, соприкосновения стекла и образца не наблюдалось. Это

подтверждается тем, что в некоторых (трёх из всей серии) неудачных экспериментах на кадрах отчётливо видно взаимодействие нагретого образца с соприкасающимся с ним стеклом. При этом градиент яркости на изображении сильно искажает границы и не позволяет проводить измерения размеров образца. С помощью фотокамеры также было измерено расстояние между поверхностью стекла и образцом. Фотосъёмка нескольких подготовленных образцов дала характерную величину порядка 20 микрон.

На рисунке 68 показан характерный кадр свечения нагретого до 4000 К образца из пиролитического графита, выполненный с трехкратным увеличением и дающий панорамную картину большей части образа. Измерения поперечных размеров выполнялось с использованием телецентрического объектива с девятикратным увеличением. На изображении наблюдаются небольшие изменения яркости свечения, вызванные неоднородными потоками пара графита, вероятно связанные с недостаточно плотным прилеганием защитного стекла. Однако такие небольшие искажения учитывались при обработке увеличенных изображений и практически не сказывались на погрешности определения размеров нагретого образца.

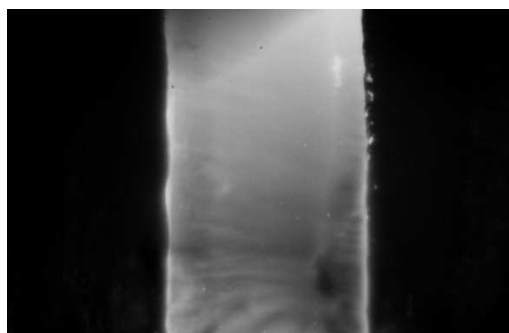


Рисунок 68 - Кадр теплового свечения образца из пирографита, нагретого до 4000 К
(экспозиция 6 мкс, давление Ar 1 кбар)

Обработка полученных кадров и анализ границ изображения образца производились также согласно процедуре, описанной в главе 2, с усреднением по строкам. Характерная кривая распределения интенсивности собственного свечения образца в кадре, усредненная по 30 строкам, представлена на рисунке 69.

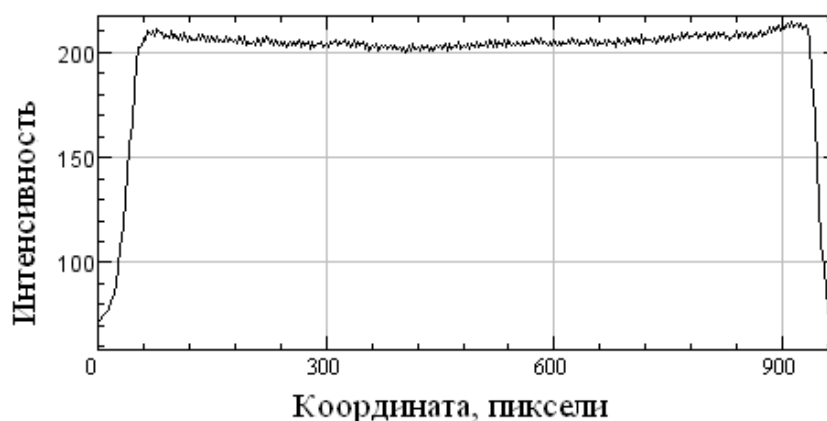


Рисунок 69 - Характерная кривая распределения интенсивности свечения графитового образца в зависимости от поперечной координаты

На рисунке 70 показано совмещенное изображение двух кадров образца, полученных с использованием телецентрического объектива с девятикратным увеличением при комнатной температуре и при температуре, близкой к температуре плавления, в эксперименте по определению расширения перпендикулярно базисной плоскости, расширение составляет порядка 16 %.

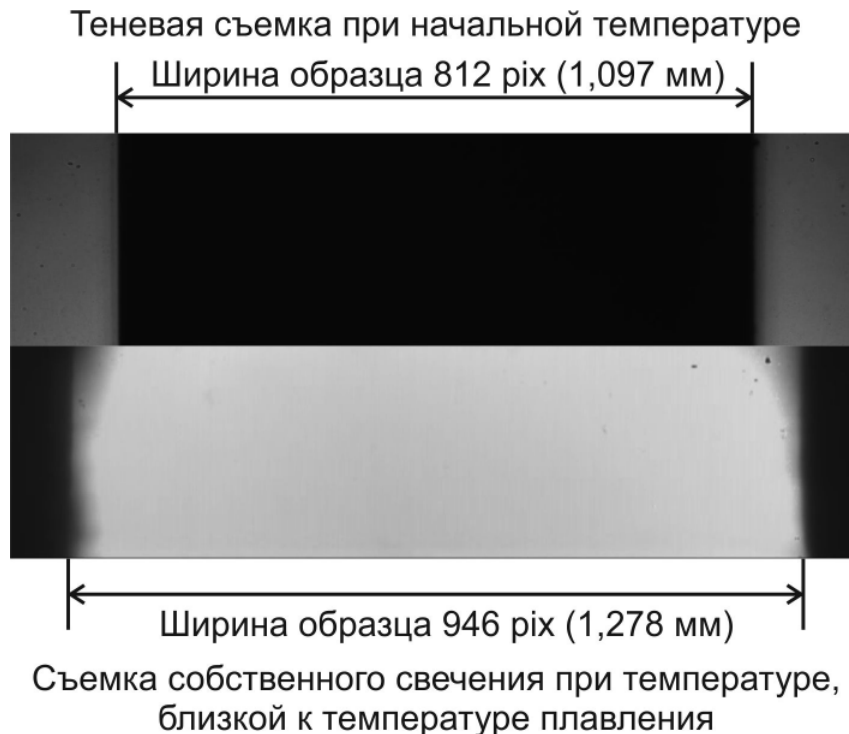


Рисунок 70 – Совмещенное изображение двух кадров образца, полученных при комнатной температуре и при температуре, близкой к температуре плавления (давление Ar 1 кбар)

3 Анализ экспериментальных данных

Полученные экспериментальные данные по линейному расширению пиролитического графита представлены в таблице 20 и на рисунке 71.

Таблица 20 – Экспериментальные данные по линейному расширению пиролитического графита в направлении, перпендикулярном базисной плоскости

Порядковый номер	T, К	$\Delta L/L_0$, %
1	3033	8,4
2	3071	6,6
3	3209	8,4
4	3331	8,4
5	3552	9,9
6	3603	10,35
7	3677	9,2
8	3698	9,9
9	3955	11,5
10	3992	11,5
11	4145	10,3
12	4283	12,8
13	4359	12,3
14	4417	15
15	4488	13,1
16	4641	14,2
17	4756	16,3
18	4764	14,8
19	4769	16,4
20	4784	16,5

Полученные значения относительного линейного расширения удобно выразить с помощью истинного (α), среднего ($\bar{\alpha}$) и интегрального (α_I) коэффициентов линейного расширения [107].

$$\alpha_I = \frac{\Delta L / L_0}{T - T_0} \quad (4.1)$$

$$\bar{\alpha}(T) = \frac{1}{L_0} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P = \alpha_I + \left(\frac{\partial \alpha_I}{\partial T} \right)_P (T - T_0) \quad (4.2)$$

$$\alpha(T) = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_P = \frac{\bar{\alpha}}{1 + \alpha_I(T - T_0)} \quad (4.3)$$

Для аппроксимации коэффициента линейного расширения графита (КТР) в направлении, перпендикулярном слоям, в области температур 3300-4800 К была выбрана линейная функция температурной зависимости. Таким образом, аппроксимационный полином для зависимости коэффициента линейного расширения выглядит следующим образом:

$$\alpha_{\perp} = -7,42 * 10^{-5} + 3,1 * 10^{-8} * T [K^{-1}] \quad (4.4)$$

Если зависимость относительного расширения $\Delta L / L_0$ аппроксимировать линейной функцией, то можно получить значение среднего коэффициента линейного расширения графита в направлении, перпендикулярном слоям, на данном температурном интервале, равное $\bar{\alpha}_{\perp} = 4,83 \pm 0,37 * 10^{-5} K^{-1}$.

Полученная экспериментальная зависимость относительного линейного расширения пиролитического графита представлена на рисунке 71. Штриховыми линиями даны аппроксимационные кривые для полученных экспериментальных данных с учетом постоянного на исследуемом температурном промежутке КТР в направлении, параллельном слоям, и линейной температурной зависимости КТР в направлении, перпендикулярном слоям. Аппроксимационный полином для температурной зависимости относительного линейного расширения пирографита в направлении, перпендикулярном базисной плоскости, выглядит следующим образом:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = 0,16 - 7,42 * 10^{-5} * T + 1.55136 * 10^{-8} * T^2 \quad (4.5)$$

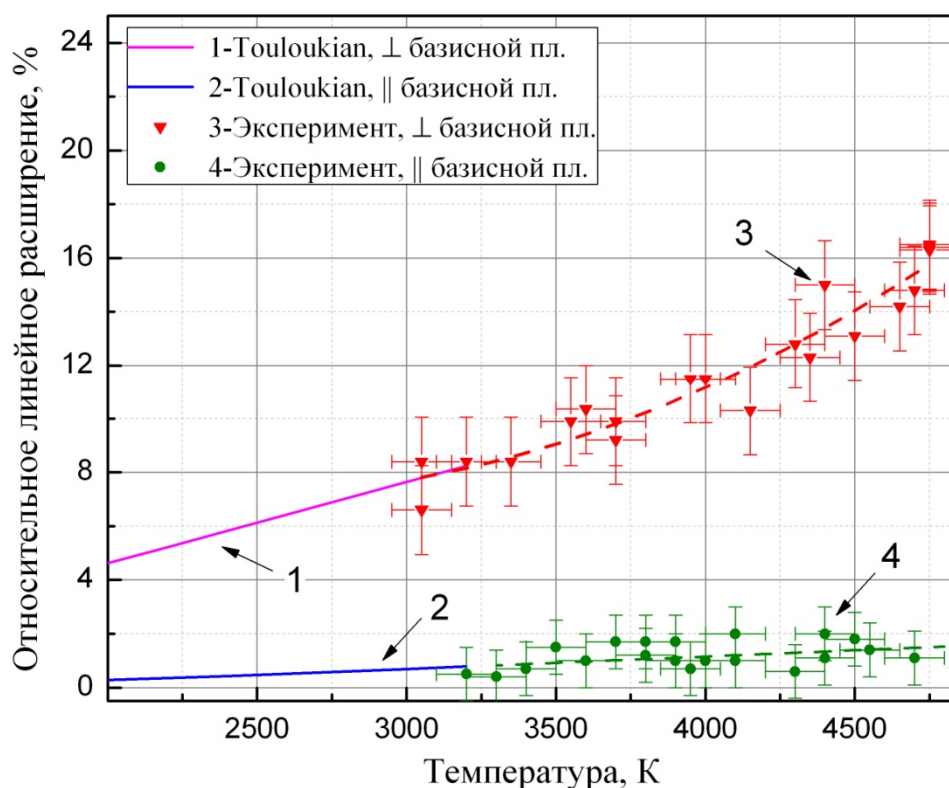


Рисунок 71 – Экспериментальные данные по величине линейного термического расширения пиролитического графита в сравнении с [104], красная штриховая линия соответствует уравнению (4.5), зеленая штриховая линия построена в предположении постоянного КТР $\bar{\alpha}_{\parallel} = 4,65 * 10^{-6} K^{-1}$

Определить коэффициенты в уравнении, описывающем температурную зависимость линейного расширения в направлении, параллельном слоям, для пиролитического графита из набора полученных экспериментальных данных не удалось вследствие значительного разброса экспериментальных точек. Однако из представленного графика следует сделать обоснованное предположение о том, что на промежутке 3300-4800 К рост относительного термического расширения аналогичен таковому при более низких температурах 3000-3300 К. Таким образом, оправданной является аппроксимация зависимости относительного расширения в

области высоких температур прямой, наклон которой совпадает с наклоном прямой в высокотемпературной области имеющихся в литературе [104] значений (3000-3300 К). Отсюда следует вывод, что КТР пиролитического графита в направлении, параллельном слоям, в области температур 3300-4800 К можно принять равным $\bar{\alpha}_{\parallel} = 4,65 * 10^{-6} K^{-1}$.

Из полученных зависимостей относительного расширения пиролитического графита в перпендикулярном и параллельных базисной плоскости направлениях можно получить зависимость плотности графита от температуры в указанном диапазоне температур 3300-4800 К. На рисунках 72 и 73 представлена зависимость относительной плотности пирографита от температуры в сравнении с известными литературными данными [104, 108, 109]. На этих рисунках кривые, отображающие полученные экспериментальные данные, соответствуют давлению 1 кбар, т.е. 0,1 ГПа. На рисунке 72 для аппроксимации КТР в направлении, перпендикулярном слоям, использована линейная функция, а на рисунке 73 КТР в направлении, перпендикулярном слоям, константа $\bar{\alpha}_{\perp} = 4,83 \pm 0,37 * 10^{-5} K^{-1}$. Для пересчета зависимости плотности от введенной энергии, представленной в [109] в зависимость плотности от температуры использовалась зависимость удельной энтальпии от температуры для квазимонокристаллического графита, опубликованная в ГСССД [105].

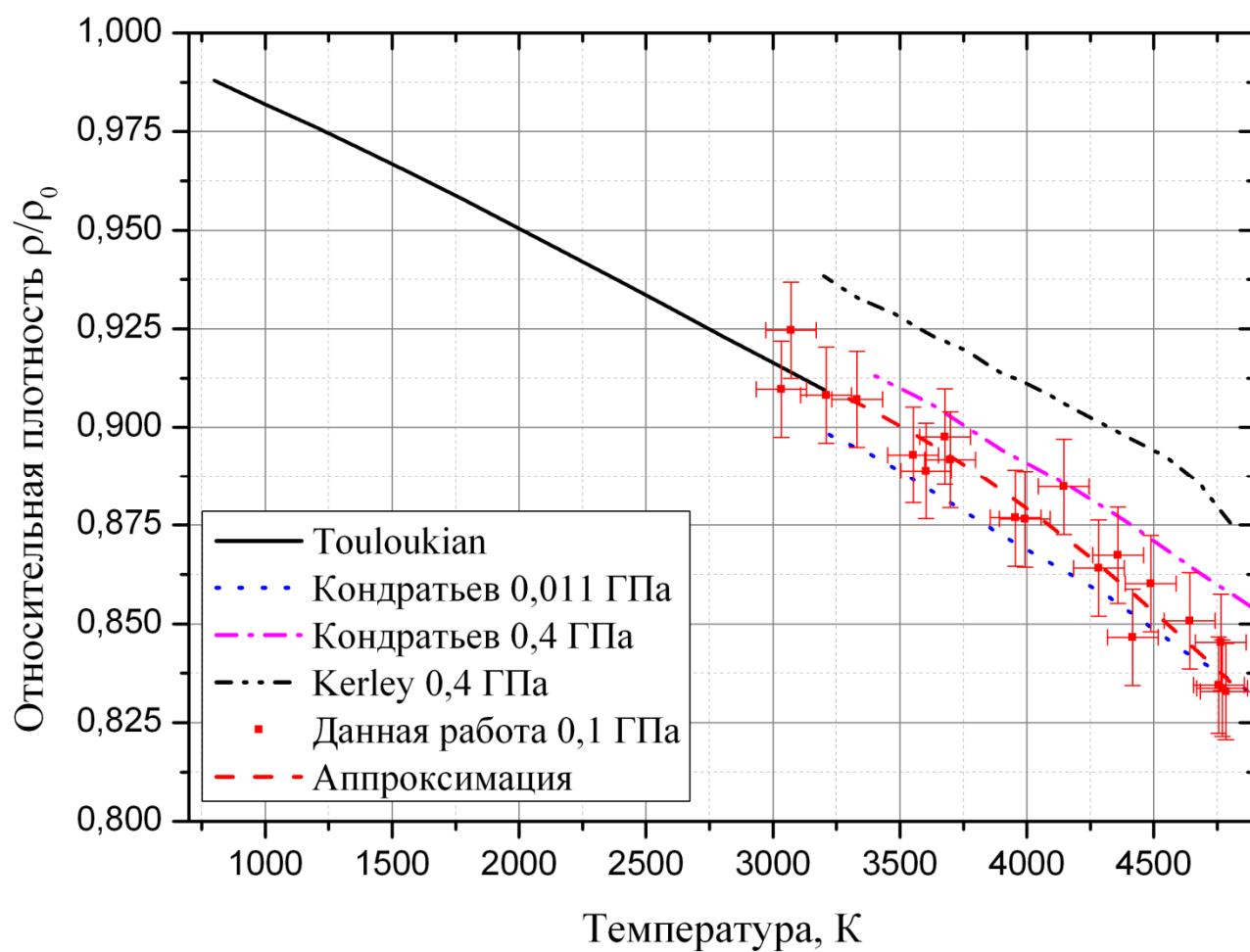


Рисунок 72 – Зависимость относительной плотности пирографита от температуры в сравнении с литературными данными [104, 108, 109], $\alpha_{\perp}(T) = A + BT$

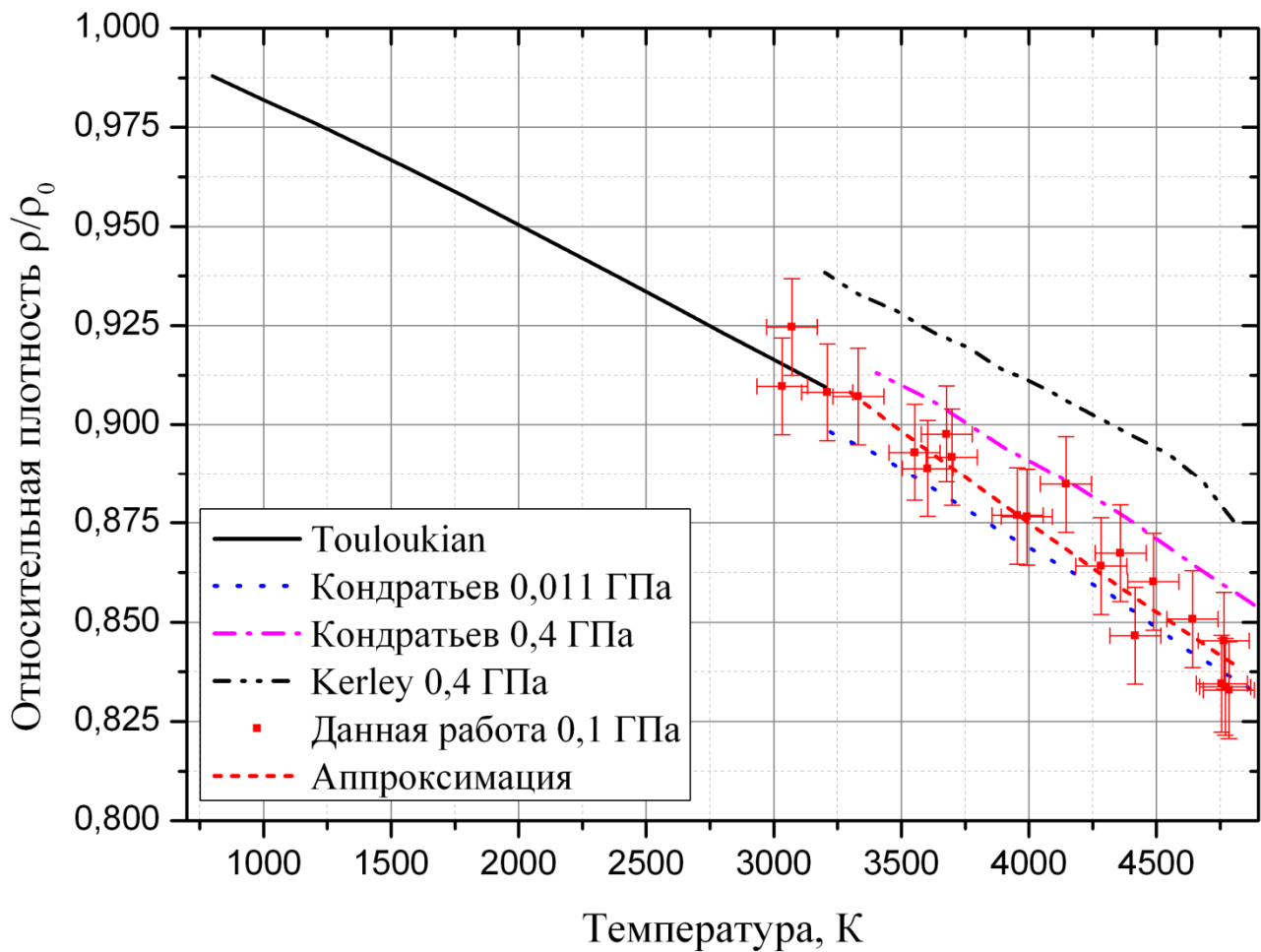


Рисунок 73 – Зависимость относительной плотности пирографита от температуры в сравнении с литературными данными [104, 108, 109], $\bar{\alpha}_{\perp}(T) = const$

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

$$\bar{\beta} = \bar{\alpha}_{\perp} + 2\bar{\alpha}_{\parallel} = 5,76 * 10^{-5} K^{-1} \quad (4.6)$$

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 $2,18 \text{ г/см}^3$, плотность в точке начала плавления составляет $1,82 \text{ г/см}^3$, а изменение объема составляет 16,5 %.

4 Основные результаты главы 4

В главе 4 представлены впервые полученные данные по измерению термического расширения пиролитического графита с начальной плотностью $2,18 \text{ г/см}^3$ в направлениях, перпендикулярном и параллельном базисной плоскости, в области температур 3000-4800 К в изобарических условиях при статическом давлении аргона 1 кбар. Описана методика проведения таких измерений, представляющих большую сложность вследствие специфических свойств материала, таких как выраженная анизотропия расширения и хрупкость образцов из пиролитического графита, а также из-за его интенсивной сублимации при высоких температурах. Проведен анализ полученных экспериментальных данных.

Из анализа полученных экспериментальных данных следует, что расширение пиролитического графита в направлении, перпендикулярном базисной плоскости, согласуется с имеющимися литературными данными [109], полученными расчетным путем из экспериментов с неизобарическим субмикросекундным нагревом образца, а также с расчетными данными [108].

Полученные экспериментальные данные демонстрируют, что температурная зависимость КТР графита во всех направлениях вплоть до точки плавления по своему характеру соответствует имеющимся в литературе экспериментальным данным для $T < 3300 \text{ К}$.

Заключение

В данной диссертационной работе решена проблема исследования металл-углеродных систем в области плавления методом субмиллисекундного нагрева с отключением импульса греющего тока по достижению заданной температуры. В частности, этим методом были впервые проведены исследования теплофизических и электрических свойств тугоплавкой металл-углеродной системы $\text{MoC}_{0,82}$ в области температур 1500-2900 К и изобарного термического расширения пиролитического графита в области температур 3000-4800 К. Была разработана методика и создана экспериментальная установка для исследования тугоплавких электропроводящих материалов с возможностью отключения греющего импульса и прямым измерением температуры.

Основные результаты работы сводятся к следующему:

- Создана экспериментальная установка (с возможностью прекращения нагрева по достижению заданной температуры) для исследования теплофизических свойств тугоплавких электропроводящих материалов в области высоких температур (до 10 кК) и давлений (до 2 кбар).
- Разработана методика исследования удельных энтальпии, теплоемкости, электросопротивления и линейного расширения тугоплавких карбидоподобных систем в области предплавления.
- Впервые измерены значения энтальпии эвтектического состава системы Мо-С в области температур 1600–2800 К:

$$\Delta H_{298}$$

$$= -105,03175 + 0,38668 * T + 3,47902 * 10^{-5} * T^2 + 8,47686 * 10^6 \exp\left(\frac{-34251.2}{T}\right) \left(\frac{\text{кДж}}{\text{кг}}\right)$$

- Впервые измерена теплота плавления $\text{MoC}_{0,82}$ $\Delta H_{\text{пл}} = 298 \pm 18 \text{ кДж/кг}$.

- Впервые измерена удельная теплоемкость $\text{MoC}_{0,82}$ в области температур 1600–2800 К:

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

- Впервые измерено удельное электросопротивление $\text{MoC}_{0,82}$ в области температур до 2800 К. Зависимость удельного электросопротивления системы Мо-С эвтектического состава (с учетом термического расширения) в области температур 500-1900 К:

$$\rho_{\text{эл}} = -3,08794 + 0,21875 * T - 1,05669 * 10^{-4} * T^2 + 1,87719 * 10^{-8} * T^3 \text{ (мкОм} * \text{см)}$$

При температуре выше 1900 К удельное электросопротивление можно считать постоянным и равным $\rho_{\text{эл.}} = 160 \pm 5 \text{ мкОм} * \text{см}$.

- Впервые измерен коэффициент линейного термического расширения $\text{MoC}_{0,82}$ в интервале температур 2350-2800 К: $\bar{\alpha} = (10,1 \pm 0,6) * 10^{-6} \text{ К}^{-1}$.
- Впервые измерено удельное линейное расширение пиролитического графита в изобарических условиях в направлении, перпендикулярном базисной плоскости, в интервале температур 3000-4800 К:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = 0,16 - 7,42 * 10^{-5} * T + 1,55136 * 10^{-8} * T^2$$

- Впервые определен изобарный коэффициент объемного термического расширения пиролитического графита в интервале температур 3300-4800 К: $\bar{\beta} = 5,76 * 10^{-5} \text{ К}^{-1}$.

Список использованных источников

1. Simonenko E.P., Sevast'yanov D.V., Simonenko N.P., Sevast'yanov V.G., and Kuznetsov N.T., Promising Ultra-High-Temperature Ceramic Materials for Aerospace Applications // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2013. – Vol. 58. – № 14, P. 1669–1693.
2. Sapristky V.I., Ogarev S.A., Khlevnoy B.B., Samoylov M.L., Khromchenko V.B., Development of metal-carbon high-temperature fixed-point blackbodies for precision photometry and radiometry // Metrologia. –2003. – Vol. 40. – № 1. – P. 128-131.
3. Shohoji, N., Formation of hexagonal η -MoC_{1-x} phase at a temperature lower than 1660°C by solar radiation heating under presence of excess free carbon / N. Shohoji, J.-M. Badie, B. Granier, F. Almeida, C. Oliveira, J.C. Fernandez, L.G. Rosa // Int. J. of Refr. Metals & Hard Materials. – 2007. – Vol. 25. – P. 220-225.
4. Samsonov G.V, Sinelnikova V.S., The resistivity of refractory compounds at high temperatures // Poroshkovaya Metallurgiya. – 1962. – Vol.4. – P.59-62.
5. Мармер Э.Н., Гурвич О.С., Мальцева Л.Ф., Высокотемпературные материалы // М.: Металлургия. – 1967. – 216 с.
6. Болгар А.С., Турчанин А.Г., Фесенко В.В., Термодинамические свойства карбидов // Киев: Наукова думка. – 1973. – 272 с.
7. Cezairliyan A., High-speed methods of measuring specific heat of electrical conductors at high temperatures // High Temp.-High Press. – 1969. – Vol. 1. – P. 517-529.
8. Лебедев С.В., Савватимский А.И., Металлы в процессе быстрого нагревания электрическим током большой плотности // Успехи Физических Наук. – 1984. – Том 144. – Вып. 2. - С. 215-250.
9. Gathers G.R., Fast transient thermophysical measurements at Livermore // International Journal of Thermophysics. – 1990. – Vol.11. – №4. – P. 693-708.
10. Kondratyev A., Muboyajan S., Onufriev S., Savvatimskiy A., The application of the fast pulse heating method for investigation of carbon-rich side of Zr-C phase

- diagram under high temperatures // Journal of alloys and compounds. – 2015. – Vol. 631. – P. 52-59.
11. Boivineau V., Pottlacher G., Thermophysical properties of metals at very high temperatures obtained by dynamic heating techniques: recent advances // Int. J. Materials and Product Technology. – 2006. – Vol. 26. – №3/4. – P. 217-246.
 12. Baykara T., Hauge R.H., Norem N., Lee P. and Margrave, J.L., A review of containerless thermophysical property measurements for liquid metals and alloys // High Temp. Sci.–1991. – Vol. 32. – P.113-153.
 13. Okress E.C., Wroughton D.M., Comenetz G., Brace P.H. and Kelly J.C.R., Electromagnetic levitation of solid and molten metals // J. Appl. Phys. – 1952. – Vol. 23. – № 5. – P. 545-552.
 14. Rhim W.K., Ohsaka K., Paradis P.F. and Spjut R.E., Noncontact technique for measuring surface tension and viscosity of molten materials using high temperature electrostatic levitation // Rev. Sci. Inst. – 1999. – Vol. 70. – P.2796-2801.
 15. Ishikawa T., Paradis P.-F., Itami T. and Yoda Sh., Non-contact thermophysical property measurements of refractory metals using an electrostatic levitator // Measurement Science and Technology. – 2005. – Vol. 16. – P. 443-451.
 16. Kraftmakher Ya., Modulation calorimetry and related techniques // Physics Reports. – 2002. – Vol. 356. – P. 1-117.
 17. Corbino O.M., Thermodynamics of Irreversible processes // Phys. Zeitschrift.– 1910. – Vol. 11. – P. 413.
 18. Крафтмахер Я.А., Теплоемкость при высоких температурах и образование вакансий в тугоплавких металлах. В сб. Исследования при высоких температурах. Ред. И.И. Новиков, П.Г. Стрелков // Новосибирск: Наука. – 1966. – С.5-54.
 19. Kraftmakher Y., Advances in modulation calorimetry and related techniques // High Temp.-High Pressure. – 1992. – Vol. 24. – P. 145-154.
 20. Boboridis K., Pottlacher G. and Jaeger H., Determination of the Critical Point of Gold // International Journal of Thermophysics. – 1999. – Vol. 20. – № 4. – P. 1289-1298.

21. Bundy F.P., Melting of Graphite at Very High Pressure // The Journal of Chemical Physics. – 1963. – Vol. 38. – № 3. – P. 618-630.
22. Cezairliyan A., Advances in measurements of thermophysical properties by dynamic techniques // High Temp.-High Press. – 1979. – Vol. 11. – P.9-27.
23. Pottlacher G., Hixson R.S., Melnitzky S., Kaschnitz E., Winkler M.A., Jaeger H., Thermophysical properties of POCO AXF-5Q graphite up to melting // Thermochimica Acta. – 1993, – Vol. 218. – P. 183-193.
24. Worthing A.G., Atomic heats of tungsten and of carbon at incandescent temperatures // Phys. Rev. – 1918. – Vol. 12. – P.199-225.
25. Пелецкий В.Э., Сизов В.И., Саакян А.Г., Шур Б.А., Установка для комплексных исследований теплофизических характеристик электропроводных материалов методом субсекундного резистивного нагрева // ТВТ. – 2010. – Том 48. – №3. – С. 463-469.
26. Петрова И.И., Чеховской В.Я., Определение истинной теплоемкости карбидов циркония, ниобия и тантала импульсным методом // ТВТ. – 1978. – Том 16. – №6. – С.1226-1231.
27. Kaschnitz E., Reiter P., and McClure J. L., Thermophysical Properties of Solid and Liquid 90Ti–6Al–4V in the Temperature Range from 1400 to 2300 K Measured by Millisecond and Microsecond Pulse-Heating Techniques // International Journal of Thermophysics. – 2002. – Vol. 23. – № 1. – P. 267-275.
28. Ruffino G., Recent advances in optical methods for thermal expansion measurements // International Journal of Thermophysics. – Vol. 10. – №1. – P.237-249.
29. Cezairliyan A, A dynamic technique for measurements of thermophysical properties at high temperatures // International Journal of Thermophysics. – 1984. – Vol. 5. – №2. – P. 177-193.
30. Лебедев С.В., Хайкин С.Э., Некоторые аномалии в поведении металлов, нагреваемых импульсами тока большой плотности // ЖЭТФ. – 1954. – Том 26. – №5 – С.629-639.

31. Lebedev S.V., Savvatimski A.I. and Smirnov Y.B., Measurement of latent heats of fusion for refractory metals // High Temp. – 1971. – Vol. 9. – P.578-581.
32. Мартынюк М.М., Цапков В.И., Пантелейчук О.Г., Каримходжаев И., Исследование физических свойств металлов методом импульсного нагрева // Москва. – 1972. – 128 С.
33. Seydel U., Bauhof H., Fucke W. and Wadle H., Thermophysical data for various transition metals at high temperatures obtained by a submicrosecond pulse-heating technique // Temp.-High Press.– 1979. – Vol. 11. –P.635-642.
34. Knyazkov A.M., Kurbakov S.D., Savvatimskiy A.I., Sheindlin M.A. and Yanchuk V.I., Melting of carbides by electrical pulse heating // High Temperatures-High Pressures. – 2011. – Vol. 40. – P. 349-358.
35. Gallob R., Jaeger H., and Pottlacher G., A submicrosecond Pulse Heating System for the Investigation of Thermophysical properties of Metals at High Temperatures // International Journal of Thermophysics. – 1986. – Vol. 7. – № 1. – P. 139-147.
36. DeSilva A. W. and Katsouros J. D., Measurement of the Electrical Conductivity of Metals in the Vicinity of the Critical Point // International Journal of Thermophysics. – 1999. – Vol. 20. – № 4. – P. 1267-1277.
37. Коробенко В.Н., Савватимский А.И., Плотность жидкого гафния от точки плавления до точки кипения // ТВТ. – 2007. – Том 45. – № 2.– С. 187-192.
38. Malvezzi A.M., Laser heating and surface optical monitoring techniques: A survey // International Journal of Thermophysics. – 1993. – Vol. 14. – № 3. – P. 347-359.
39. Kim Y.W. and Park C.S., Measurement of laser-produced plasma impulses on molten metals for thermophysical property determination // Int. J. Thermophys.– 1996. – Vol. 17. – P.713-721.
40. Kirillin A.V. and Sheindlin M.A., A laser heating system for researching the parameters of refractory substances at high temperatures and pressures // High Temp. – 1980. – Vol. 18. – P.733-738.
41. Jager H., Neff W., and Pottlacher G., Improved Thermophysical Measurements on Solid and Liquid Tantalum // International Journal of Thermophysics. – 1992. – Vol. 13. – № 1.– P. 83-93.

42. Fan Yi, Sun Xiaogang, and F. Righini, A Multiwavelength Reflectometric Technique for Normal Spectral Emissivity Measurements by a Pulse-Heating Method // International Journal of Thermophysics. – 2003. – Vol. 24. – №3. – P. 849-857.
43. Геращенко О.А., Гордов А.Н., Еремина А.К. и др., Температурные измерения, справочник // Киев: Наукова думка. – 1989. – 704 С.
44. Латыев Л.Н., Петров В.А., Чеховской В.Я., Шестаков Е.Н., Излучательные свойства твердых материалов. Справочник под общ. ред. А.Е. Шейндлина // М.: Энергия. – 1974. – 472 С.
45. Снопко В.Н., Спектральные методы оптической пирометрии нагретой поверхности // Минск: Наука и техника. – 1988. – 152 С.
46. Куинн Т., Температура // М.: Мир. – 1985. – 448 С.
47. Seifter A., Sachsenhofer F., and Pottlacher G., A Fast Laser Polarimeter Improving a Microsecond Pulse Heating System // International Journal of Thermophysics. – 2002. – Vol. 23. – №5. – P. 1267-1280.
48. Можаров Г.И., Температурные зависимости теплоемкости и электросопротивления жидких тантала и ниобия до 5000 К, Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук // М.: Институт высоких температур АН СССР. – 1984.
49. Андреева Л.Е., Упругие элементы приборов // М.: Машиностроение. – 1981. – 392 С.
50. Шеншин Е.П., Структура поверхности и автоэмиссионные свойства углеродных материалов // М.: Издательство МФТИ. – 2001. – 288 С.
51. A.P. Karpov and G.E. Mostovoy, High-Temperature Mechanical Properties of Carbon and Composite Carbon-Carbon Materials // Inorganic Materials: Applied Research. – 2015. – Vol. 6. – № 5. – P. 454-460.
52. А.П. Степовик, Измерения коэффициента Грюнайзена некоторых анизотропных углеродных материалов // Прикладная Механика и Техническая Физика. – 2005. – Т. 46. – № 6. – С. 171-179.

- 53.Шейндлин М.А., Сенченко В.Н., Установка для комплексного исследования термодинамических свойств электропроводных веществ при импульсном нагреве током высокой плотности // ТВТ. – 1987. – Том 25. – № 2. – С. 369-375.
- 54.Шваб А., Измерения на высоком напряжении: Измерительные приборы и способы измерения // М.: Энергоатомиздат. – 1983. – 264 С.
- 55.Калантаров П.Л., Цейтлин Л.А., Расчет индуктивностей: Справочная книга // Л.: Энергоатомиздат. – 1986. – 488 С.
- 56.Yamada, Y. Application of metal (carbide)-carbon eutectic fixed points in radiometry / Y. Yamada, B. Khlevnoy, Y. Wang, T. Wang, K. Anhalt // Metrologia. – 2006. – Vol. 43. – P. 140-144.
- 57.Basharin A.Yu., Pahomov I.S., Scheindlin M.A. The Optical Properties of Polished Pyrographite // High Temp.-High Press. – 1991. – V. 23. – P. 543.
- 58.Baitin, A.V. The melting point and optical properties of solid and liquid carbon at pressures up to 2 kbar / A.V Baitin, A.A. Lebedev, S.V. Romanenko, V.N. Senchenko, M.A. Sheindlin // High Temp.-High Press. – 1990. – Vol. 21. – P. 157-170.
- 59.Глушко В.П., Гурвич Л.В. Термодинамические свойства индивидуальных веществ // М.: Наука. – 1978. – Том 4. – Ч.2.
- 60.Hugh O. Pierson, Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing, and applications // Noyes Publications. – 1996. – 340 P.
- 61.Тот Л., Карбиды и нитриды переходных металлов // М.: Мир. –1974. – 296 С.
- 62.Лыков А.В., Теория теплопроводности // М.: Наука. – 1964. – 488 С.
- 63.Кржижановский Р.Е., Штерн З.Ю., Теплофизические свойства неметаллических материалов (карбиды) // Л.: Энергия. –1977. – 119 С.
- 64.Уонг Х. Основные формулы и данные по теплообмену для инженеров // М.: Атомиздат. – 1979.– 216 С.
- 65.Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М., Теоретическая физика, Том VIII, Электродинамика сплошных сред // М.: Наука. – 1982.– 621 С.

66. Сивухин Д.В., Общий курс физики, Том III, Электричество // М.: Физматлит; Изд-во МФТИ. – 2004. – 656 С.
67. Хауф В., Григуль У., Оптические методы в теплопередаче // М.: Мир. – 1973. – 240 С.
68. Варгафтик Н.Б., Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей // М.: Наука. – 1972. – 721 С.
69. Pottlacher G., Seifert A. Microsecond Laser Polarimetry for Emissivity Measurements on Liquid Metals at High Temperatures-Application to Tantalum // International Journal of Thermophysics. – 2002. – Vol. 23. – № 5. – P. 1281-1291.
70. Бодряков В.Ю., Теплоемкость твердого тантала: самосогласованный расчет // ТВТ. – 2013. – Том 51. – № 2. – С. 233-242.
71. Лебедев С.В., Можаров Г.И., Теплоемкость тантала при быстром импульсном нагревании электрическим током большой плотности // ТВТ. – 1977. – Том 15. – №1. – С.53.
72. Milošević, N.D., Vuković, G.S., Pavičić, D.Z. and K.D. Maglić, Thermal properties of tantalum between 300 and 2300 K // International Journal of Thermophysics. – 1999. – Vol.20. – P.1129.
73. Paradis P.-F., Ishikawa T. and Yoda S., Electrostatic levitation research and development at JAXA: Past and present activities in thermophysics // International Journal of Thermophysics. – 2005. – Vol.26. – № 4. – P.1031-1049.
74. Touloukian Y.S., Kirby R.K., Taylor R.E. and Desai P.D., Thermal Expansion: Metallic Elements and Alloys // New York: IFI/Plenum. – 1975. – Vol. 12.
75. Бодряков, В.Ю. Корреляция температурных зависимостей теплового расширения и теплоемкости вплоть до точки плавления тантала / В.Ю. Бодряков // ТВТ. – 2016. – Том 54. – № 3. – С. 336-342.
76. Miiller A.P., Cezairliyan A., Thermal expansion of molybdenum in the range 1500-2800 K by a transient interferometric technique // International Journal of Thermophysics. – 1985. – Vol. 6. – № 6. – P. 695-704.

77. Bodryakov V.Yu., Correlation of temperature dependencies of thermal expansion and heat capacity of refractory metal up to the melting point: molybdenum // High Temperature. – 2014. – Vol. 52. - № 6. – P. 840-845.
78. Зайдель А.Н., Погрешности измерений физических величин // Л.: Наука. – 1985. – 112 С.
79. Charkurtaran M., Dodd S.P., James B., Ultrasonic study of the temperature and pressure dependences of the elastic properties of ceramic dimolybdenum carbide (α -Mo₂C) // Journal of Materials Science. – 2004. – Vol.39. – P. 1241-1248.
80. Okamoto H., Schlesinger M., Mueller E. (volume editors), Alloy Phase Diagrams, Volume 3 of the ASM Handbook // Materials Park.: ASM International. –1992. – 775 P.
81. Matthews R.B., Jenkins G.M., The high temperature interaction between molybdenum and graphite // Journal of Materials Science. – 1975. – Vol.10. – P. 1976-1990.
82. Самсонов Г.В., Упадхя Г.Ш., Нешпор В.С., Физическое материаловедение карбидов // Киев: Наукова думка. – 1974. – 454 С.
83. Granier B., Badie J.-M., Costa Oliveira F. A., Magalhaes T., Shohoji N., Rosa L.G. and Fernandes J.C., Carbide Synthesis from Graphite/molybdenum Powder Mixtures at Sub-Stoichiometric Ratios under Solar Radiation Heating to 1900°C // Materials Transactions. – 2008. – Vol. 49. – № 11. – P. 2673-2678.
84. Haines J., L'eger J.M., Chateau C., and Lowther J.E., Experimental and theoretical investigation of Mo₂C at high pressure // J. Phys.: Condens. Matter. – 2001. – Vol. 13. – P. 2447-2454.
85. Глушко В.П., Гурвич Л.В., Термодинамические свойства индивидуальных веществ // М.: Наука. – 1978. – Том 2. – Ч.2. – 342 С.
86. Турчанин А.Г., Турчанин М.А., Термодинамика тугоплавких карбидов и карбонитридов // М.: Металлургия. – 1991. – 352С.
87. Чеховской, В.Я. О вкладе равновесных вакансий в калорические свойства ванадия / В.Я. Чеховской, В.Д. Тарасов, Н.В. Григорьева // ТВТ. – 2011. – Т. 49. – Вып. 6. – С. 856-861.

88. Andersson, J.-O., Thermodynamic properties of Mo-C // CALPHAD. – 1988. – Vol. 12. – № 1. – P. 1-8.
89. T. Epicier, J. Dubois, C. Esnouf, G. Fantozzi, Neutron powder diffraction studies of transition metal hemicarbides M_2C_{1-x} . In situ high temperature study on W_2C_{1-x} and Mo_2C_{1-x} // Acta metal. – 1988. – Vol. 36. – № 8. – P. 1903-1921.
90. Modine F.A., Foegelle M.D., Finch C.B., and Allison C.Y., Electrical properties of transition-metal carbides of group IV // Physical Review B. – 1989. – Vol. 40. – № 14. – P. 9558-9565.
91. Абдуллаев Н.А., Особенности упругих свойств слоистых кристаллов // Физика Твёрдого Тела. – 2006. – Т. 48. – № 4. – С. 623-629.
92. Лифшиц, И.М. О тепловых свойствах цепных и слоистых структур при низких температурах // ЖЭТФ. – 1952. – Т. 22. – С. 475.
93. Беленький Г.Л., Салаев Э.Ю., Сулейманов Р.А., Деформационные явления в слоистых кристаллах // УФН. – 1988. – Т. 155. – № 1. – С. 89-127
94. Лебедев С.В., Савватимский А.И., Электросопротивление графита в широкой области конденсированного состояния // ТВТ. – 1986. – Том 24. № 5. – С. 892-899.
95. Savvatimski A.I., Fortov V.E., Cheret R., Thermophysical properties of liquid metals and graphite and diamond production under fast heating // High Temp.-High Press. – 1998. – Vol. 30. – P. 118.
96. Савватимский А.И., Плавление графита и жидкий углерод // УФН, Письма в редакцию. – 2003. – Том 173. – № 12. – С. 1371-1379.
97. Cezairliyan A. and Mueller A.P., Measurement of the radiance temperature (at 655 nm) of melting graphite near its triple point by a pulse-heating technique // International Journal of Thermophysics. – 1990. – Vol. 11. – № 4. – P. 643-651.
98. Korobenko V.N., Savvatimskiy A.I., Temperature: Its Measurement and Control in Science and Industry Vol. 7 (AIP Conf. Proc., Vol. 684, Ed. D.C. Ripple) // Melville, NY: AIP. – 2003. – P. 783.
99. Kerley G.I., Chhabildas L., Sand2001-2619 // Sandia Report. – 2001. – P. 50.

100. Musella M., Ronchi C., Brykin M., Sheindlin M., The molten state of graphite: An experimental study // J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 84. – P. 2530-2537.
101. Шулёпов С.В., Физика углеграфитовых материалов // М.: Металлургия. – 1972. – 256 С.
102. Savvatimskiy A.I., Liquid carbon density and resistivity // J.Phys.: Condens. Matter. – 2008. – Vol. 20. – P. 114112.
103. Багров Г.Н. (отв. редактор), Конструкционные материалы на основе углерода, Тематический отраслевой сборник трудов №10 // М.: Металлургия. – 1975. – 272 С.
104. Touloukian, Y.S., Kirby, R.K., Taylor, R.E., Lee, T.Y.R.: Thermophysical Properties of Matter. Thermal Expansion – Nonmetallic Solids // N.Y.: IFI/Plenum. – 1977. – Vol. 13. – 1810 P.
105. 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.
106. Онуфриев С.В., Савватимский А.И., Особенности высокотемпературных свойств графита HAPG в области плавления // ТВТ. – 2016. – Т. 54. – № 4. – С. 536-539.
107. Станкус С.В., Яцук О.С., Жмуриков Е.И., Текчио Л., Тепловое расширение искусственных графитов в интервале температур 293-1650 К // Теплофизика и аэромеханика. – 2012. – Т. 19. – № 5. – С. 637-642.
108. Kerley G.I., Chhabildas L.C., Multicomponent-Multiphase Equation of State for Carbon // Sandia report SAND2001-2619. – 2001. – 50 p.
109. Kondratyev A.M., Korobenko V.N. and Rakhel A.D., Experimental study of liquid carbon // Journal of Physics: Condensed matter. – 2016. – Vol.28. – №26. – P. 265501.