Экспериментальное исследование теплового расширения карбидов титана и молибдена при высоких температурах

В. Н. Сенченко[1], **С. А. Мельников**[1,2] **и А. Ч. Гаврильев**[1,2]
[1] Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., д. 13, стр. 2, Москва 125412, Россия
[2] Московский физико-технический институт (государственный университет), Институтский пер., 9, Долгопрудный 141701, Россия

E-mail: pyrolab@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 31 мая 2025 г.

Аннотация. Настоящая работа посвящена экспериментальному исследованию теплового расширения тугоплавких карбидов TiC и Mo_2C при высоких температурах (до 3200 K) и давлении буферного газа до 2 кбар. Рассматривается метод исследования теплофизических свойств веществ при высоких давлениях и температурах, основанный на быстром объемном нагреве образцов импульсом электрического тока. В настоящее время данные по расширению тугоплавких карбидных систем в области высоких температур (более 2600 K) и окрестности плавления практически отсутствуют в справочниках, а данные различных авторов имеют большой разброс. Целью настоящей работы является экспериментальное исследование расширения тугоплавких карбидов в указанной области температур.

1. ВВЕДЕНИЕ

Бескислородные тугоплавкие материалы для функционирования при температурах свыше 2300 K, обладающие способностью в таких условиях сохранять на высоком уровне свои эксплуатационные характеристики, используются в современных высокотехнологичных отраслях науки и техники, таких как авиационная промышленность, ракетостроение, атомная энергетика, металлургия и металлообработка. В связи с этим, актуальным для современной теплофизики становится экспериментальное исследование материалов (тугоплавких карбидов и керамик) для экстремальных и жестких условий эксплуатации [1, 2]. Такие материалы должны длительно противостоять комбинированному действию высоких температур, агрессивных сред, динамических и статических нагрузок. Среди таких веществ, способных обеспечить требуемый уровень эксплуатационных характеристик, особое место занимают монокарбиды и составные карбиды переходных металлов 4–5 групп, такие как TiC, ZrC, HfC, TaC, Ta_4HfC_5, Ta_4ZrC_5. Эти соединения характеризуются предельно высокими температурами плавления (более 3300 K), и поэтому рассматриваются как основа для жаропрочной керамики. Однако в силу своей крайне высокой тугоплавкости такие соединения трудно спечь до беспористого состояния. Для этих целей используют различные варианты спекания под давлением, такие как горячее прессование, изостатическое горячее прессование или искровое плазменное спекание. Очевидно, что получаемые материалы (образцы) могут иметь различные коэффициенты теплового расширения, в зависимости от технологии изготовления и состава и структуры исходных порошков. Поэтому актуальной научной задачей является исследование теплофизических свойств карбидов и карбидных керамик, в частности коэффициентов теплового расширения, в области высоких температур более 2500 K [1].

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И ОПИСАНИЕ МЕТОДА

На рисунке 1 показана упрощенная блок-схема экспериментальной установки, основными элементами которой являются камера высокого давления (КВД), система высокого давления, высоковольтный импульсный источник тока, двухканальный пирометр с блоком управления, система регистрации электрических сигналов, включающая аналого-цифровой (АЦП) и цифроаналоговый (ЦАП) преобразователи.

Для измерения размера образцов установка была оснащена системой теневой видеорегистрации, которая была подробно описана ранее [3]. Система состоит из высокоскоростной цифровой видеокамеры (с периодом регистрации до 4 мкс) и импульсной лазерной подсветки мощностью до 20 Вт с длиной волны излучения 455 нм. Высокая интенсивность лазерной подсветки позволила работать камере с короткой экспозицией до 2–4 мкс и получать десятки теневых изображений образца в одном эксперименте длительностью порядка 70–200 мкс. Увеличенное число регистрируемых серых изображений в одном эксперименте позволяет получить точность регистрации размеров до 2–3% вследствие уменьшения случайных погрешностей определения теневых границ за счет статистической обработки последовательности изображений [4, 5].

Суть экспериментов по изучению теплового расширения заключается в быстром нагреве проводящего вещества до температуры плавления $T_{пл}$ и более за время от десятков микросекунд до единиц миллисекунд за счет однородного объемного резистивного выделения тепла в образце при пропускании импульса электрического тока большой плотности. Нагрев осуществляется в изобарических условиях в камере высокого давления при высоком статическом давлении буферного (инертного) газа P до 2 кбар. Дополнительно настоящая экспериментальная методика позволяет рассчитать введенную энергию и удельную энтальпию образца $H(t)$ от времени по измерениям тока $I(t)$ и падения напряжения $e(t)$. Таким образом, измеряя температуру поверхности образца во время эксперимента $T(t)$, можно получить зависимость удельной энтальпии от температуры $H_P(T)$ и путем ее дифференцирования определить удельную изобарическую теплоемкость материала образца $C_P(T)$ одновременно с его тепловым расширением.

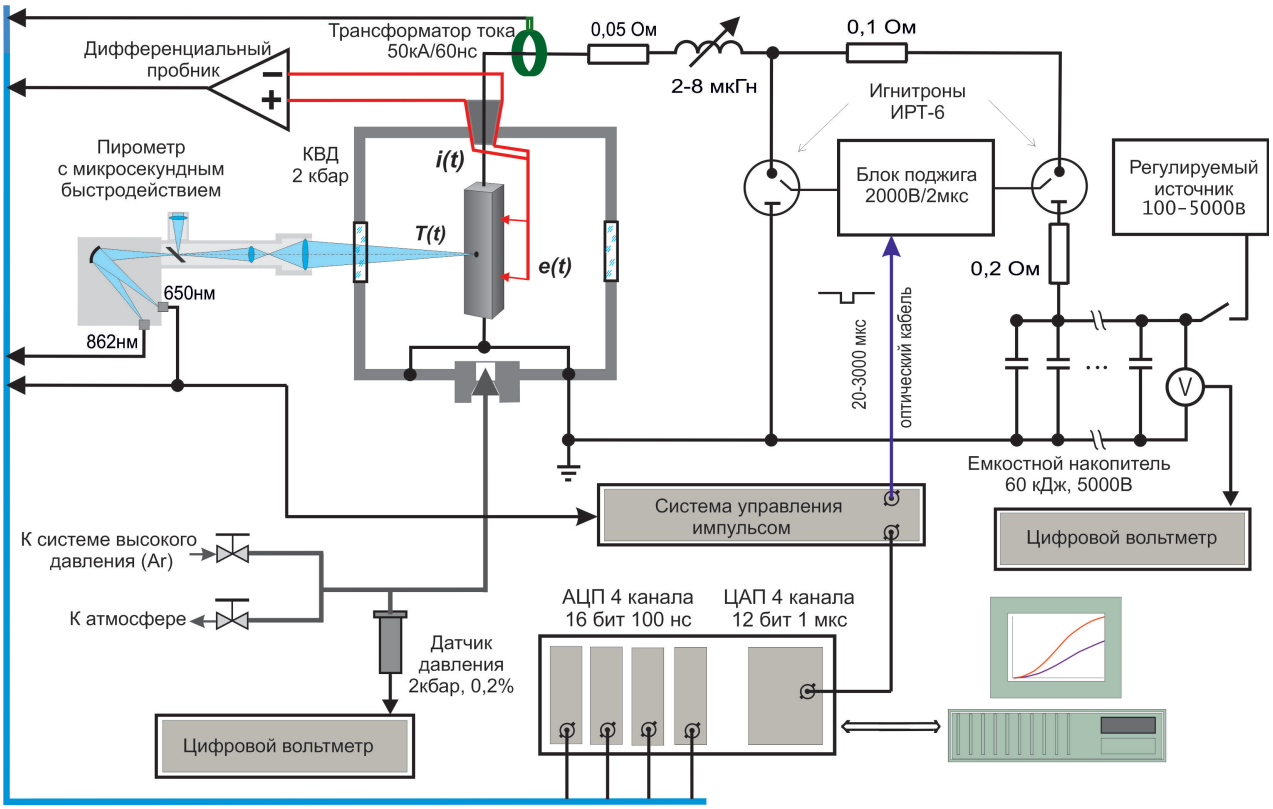

Рисунок 1. Упрощенная блок-схема импульсной экспериментальной установки с новой игнитронной разрядной системой.

Установка оснащена оригинальной силовой разрядной системой с управлением включения и выключения греющего импульса электрического тока по сигналу, передаваемому по оптоволокну, что обеспечивает высокую помехозащищенность измерительной системы и обеспечивает надежную коммутацию килоамперных токов при высоком напряжении на конденсаторной батарее. Система управления позволяет формировать короткие импульсы электрического тока до 15 кА с длительностью от 20 до 200 мкс, что позволяет использовать для исследований образы карбидов большого сечения.

На рисунке 2 показана конструкция усовершенствованного управляемого игнитронного разрядника оснащенного игнитронами ИРТ-6 с рабочими напряжениями до 25 кВ и крутизной нарастания анодного тока до 10 кА/мкс при максимальном значении электрического тока до 100 кА. Малоиндуктивный дисковый керамический объемный резистор сопротивлением 0.2 Ом имеет диаметр 152 мм (показан на переднем плане) и рассчитан на рабочее напряжение 28.3 кВ, имеет индуктивность менее 5 нГн и рассеивает энергию до 110 кДж.

Для непосредственного измерения температуры образца установка оснащена микросекундным пирометром, который был описан ранее [6]. Калибровка пирометра и спектрометра производилась по модели абсолютно черного тела (АЧТ) в температурном диапазоне 1800–2550 K. Площадка визирования пирометра имела диаметр 0.4 мм.

3. СВОЙСТВА КАРБИДА ТИТАНА И ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

Фазовая диаграмма системы Ti–C [7] приведена на рисунке 3. В системе Ti–C имеется только одно соединение — карбид титана, — имеющее широкую область гомогенности. Максимальная температура плавления карбида титана составляет 3413 K для $TiC_{0.8}$ [7, 8] и 3053 K для эвтектического состава [9]. При увеличении содержания углерода сверх 50 ат. % в этой системе наряду с карбидом титана существует углерод. Известно [10], что для карбида титана с ростом содержания углерода увеличивается значение микротвердости. Поэтому для получения порошкообразного карбида титана без примеси свободного углерода с высокими значениями температуры плавления и микротвердости температура синтеза не должна превышать температуру плавления,

Рисунок 2. Конструкция управляемого игнитронного разрядника.

а состав шихты должен соответствовать получению продукта реакции состава TiC_x.

Решетка кристалла карбида титана TiC_x представляет собой две гранецентрированные (титана и углерода) подрешетки, смещенные одна относительно другой на половину периода [10]. Карбид титана имеет кристаллическую решетку типа NaCl.

В металлической подрешетке TiC_x все узлы заполнены атомами Ti, узлы углеродной подрешетки заполнены атомами C с вероятностью, равной x. В карбиде TiC_x, как в нестехиометрическом соединении, число позиций в неметаллической (углеродной) подрешетке больше, чем число атомов внедрения (углерода). Такая неупорядоченная система при температуре более 1100 K находится в состоянии термодинамического равновесия, а при меньших температурах сохраняется как закаленное метастабильное состояние, где атомы углерода распределены по имеющимся позициям случайным образом, и вероятности заполнения ими любого узла неметаллической подрешетки одинаковы и равны x, то есть относительному содержанию углерода в карбиде. Именно это обеспечивает сохранение кубической симметрии неупорядоченной неметаллической подрешетки и означает, что в неупорядоченном карбиде TiC_x все узлы углеродной подрешетки кристаллографически эквивалентны [11].

Следует отметить, что экспериментальные данные по термическому расширению системы титан–углерод в литературе представлены только в области температур до 2500–2700 K [7, 8], причем преимущественно исследовались смеси TiC_x ($0.85 < x < 1.0$) близкие к стехиометрическому составу.

В настоящей работе для исследования термического расширения карбида титана были синтезированы образцы с $x = 0.89$: $TiC_{0.89}$. Образцы имели следующий элементный состав: титан — 81.3 вес. %; углерод связанный — 18.0 вес. %, углерод свободный — 0.5 вес. %, железо — 0.2 вес. %. Из исходного порошка с размером зерна 0.8–1.5 мкм путем искрового плазменного спекания под давлением формировался диск толщиной 1.2–1.3 мм и диаметром 15.4 мм. Дисковые заготовки для изготовления образцов имели плотность около 4.84 г/см^3, что составляет около 98% от теоретической плотности. С помощью прецизионной пилы с алмазным диском были приготовлены образцы толщиной 1.2–1.3 мм, шириной 1.0 мм и длиной от 8 до 14 мм.

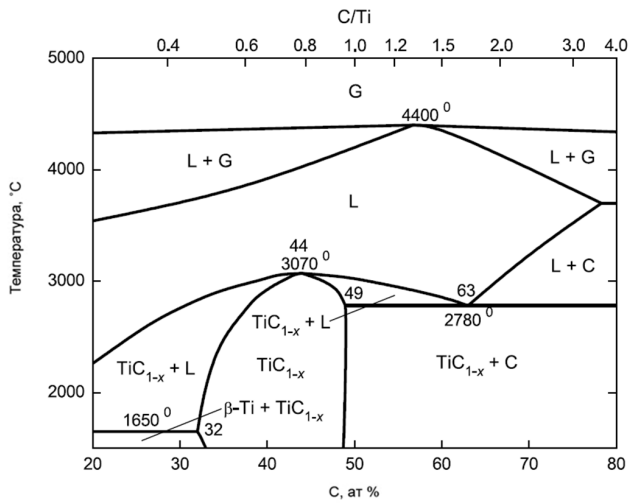

Рисунок 3. Фазовая диаграмма системы Ti–C [7].

4. СВОЙСТВА КАРБИДА МОЛИБДЕНА И ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ

Исходя из фазовой диаграммы системы Mo–C [12] (рисунок 4) в исследуемом составе Mo_2C исходно могут присутствовать различные карбидные фазы и свободный углерод, причем при нагреве их соотношение может изменяться. Поэтому важно оценить возможное влияние фаз на исследуемые свойства при его нагреве. Кристаллическая структура различных типов карбида молибдена может значительно различаться. В соединении α-Mo_2C атомы молибдена образуют гексагональную плотноупакованную решетку, в то время как атомы углерода занимают свои места в октаэдрической подрешетке.

Согласно [13, 14] карбид молибдена при атмосферном давлении имеет существенно различающиеся решетки выше и ниже точки 2233 K (1960 °C). Вероятнее всего, при этой температуре происходит изменение кристаллической решетки одного из компонентов системы Mo–C, как стехиометрического, так и эвтектического состава η-$MoC_{0.67}$. Ниже 2233 K эти составы обладают сложной гексагональной структурой, которую можно представить как псевдокубическую (с удвоенным по оси c периодом решетки кубической ячейки), если последнюю рассматривать в гексагональном аспекте. Из чего 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 [13, 14] кристаллическая структура карбида η-MoC принадлежит к кристаллографической группе P63/mmc с параметрами решетки $a = 3.013$ Å, $c = 14.64$ Å.

С повышением температуры уменьшается локализация d-электронов молибдена за счет d–s-возбуждения, при этом появляется возможность стабилизации октаэдрических валентных конфигураций углерода. При температуре 2233 K 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. Предполагается [13], что образуется кристаллическая решетка β-MoC_{1-x} со структурой типа NaCl с высокой концентрацией углеродных вакансий в равновесных с углеродом составах.

Для системы Mo–C эвтектического и стехиометрического составов были проведены рентгенографические исследования образцов до и после эксперимента. Эти исследования показали, что образцы из Mo_2C после нагрева до температуры 2300–2400 K сохраняют фазовый состав кристалла. Состав существенно не изменяется и имеет близкое соотношение между присутствующими карбидными фазами до и после эксперимента [3]. Следовательно, превращения структуры поликристаллических образцов при высоких температурах имеют обратимый характер, и полученные данные по

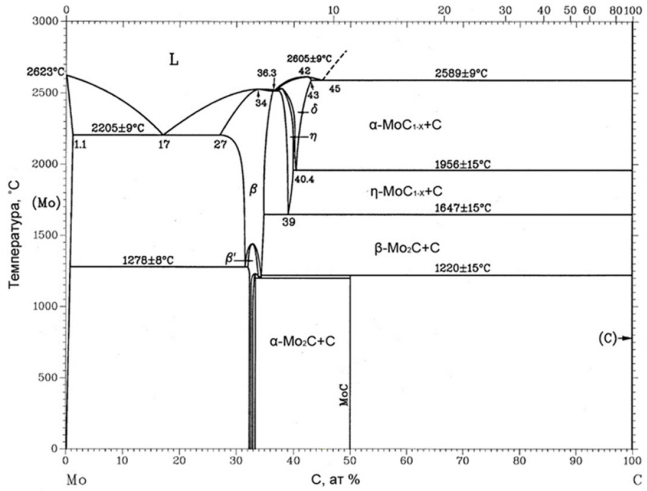

Рисунок 4. Фазовая диаграмма системы Mo–C [12].

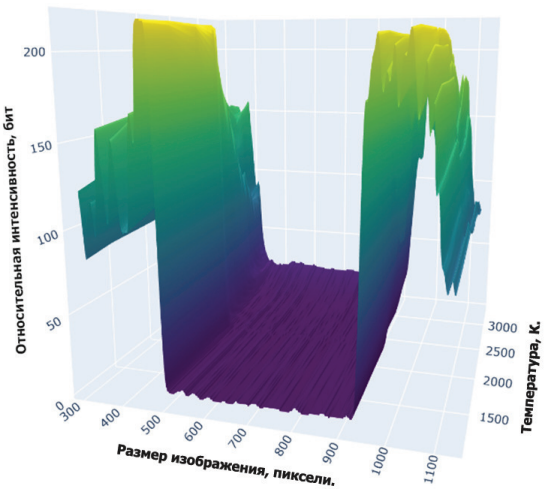

Рисунок 5. Пример работы алгоритма определения ширины образца TiC.

термическому расширению соответствуют квазистационарным измерениями.

Исходный порошок карбида молибдена Mo_2C стехиометрического состава с размером зерна 0.8–1.5 мкм путем искрового плазменного спекания под давлением формировался в виде диска толщиной 1.1–1.2 мм и диаметром 15.4 мм. Дисковые заготовки для изготовления образцов имели плотность около 8.76 г/см^3, что составляет около 95% от теоретической плотности. С помощью прецизионной пилы с алмазным диском были изготовлены образцы толщиной 1.1–1.2 мм, шириной 1.0 мм и длиной от 8 до 15 мм.

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

При высоких скоростях нагрева исследуемых карбидов для теневой съемки была использована импульсная лазерная подсветка с длиной волны излучения 455 нм, которая позволила получать контрастные изображения образцов в области высоких температур, где планковский максимум теплового излучения смещается в коротковолновую область спектра. Обработка цифровых изображений производилась в разработанной авторами программе на языке Python. Разработанный алгоритм за счет цифровой фильтрации серых изображений и провязывания последовательности сечений позволяет получить данные о линейных размерах образца с субпиксельной точностью [5] и фактически измерять расширение с погрешностью 2–3%. Границы образца определялись путем измерения ширины на полувысоте кривой распределения интенсивности в каждом из кадров. На рисунке 5 показан результат работы алгоритма программы по определению ширины образца TiC по 15 последовательным изображениям из одного эксперимента для температур 1500–3200 K.

В ходе проведенных девяти экспериментов по измерению термического расширения системы TiC в интервале температур 1550–3200 K была получена зависимость линейного термического расширения от температуры, что позволило определить коэффициент термического расширения карбида титана в указанном диапазоне температур. Полученные значения линейного термического расширения представлены на рисунке 6.

Наиболее распространенными источниками различия данных разных авторов являются факторы, связанные с технологией изготовления образцов, химическим составом и изменением химического состава в процессе испытаний. Дополнительным источником погрешности является спекание образцов во время длительных испытаний при использовании контактных дилатометрических методов измерения теплового расширения. Из этих замечаний ясно, почему в литературе отсутствует систематическое исследование теплового расширения карбида TiC при высоких температурах, а экспериментальных данных выше температуры 2500 K фактически нет. Погрешность полученных экспериментальных данных по тепловому расширению исследованных карбидов в указанном диапазоне температур 1500–3200 K не превышает ±5%.

Полученные в работе данные по линейному тепловому расширению стехиометрического карбида молибдена Mo_2C совпадают в пределах погрешности ±5% со справочными данными [8, 15], но лежат несколько ниже. Разницу полученных данных можно объяснить различными технологиями изготовления карбидов, отличающимися стехиометриями и плотностями карбидов по сравнению с теоретической плотностью. Так в работе [8] не указаны исходные плотности исследуемых карбидов. К примеру, наличие в исследуемом материале небольших включений свободного углерода с плотностью значительно меньше теоретической приводит к уменьшению коэффициента термического расширения материала в целом.

В ходе проведенных экспериментов по измерению термического расширения системы Mo_2C в интервале температур 1500–2800 K была получена зависимость линейного теплового расширения от температуры, что позволяет рассчитать коэффициент термического расширения исследуемого материала в указанном диапазоне температур. Полученные значения линейного термического расширения представлены на рисунке 7.

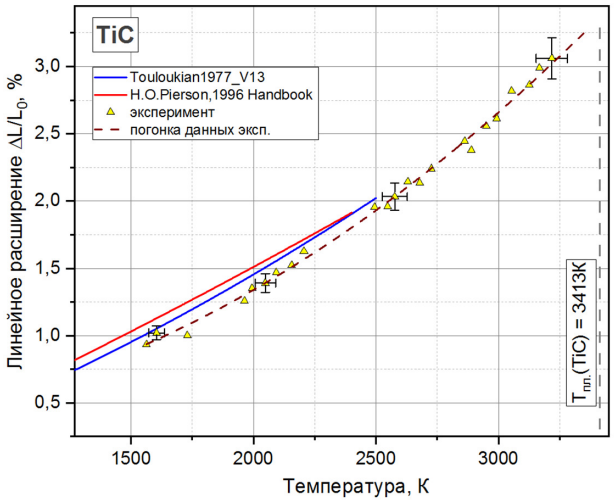

Рисунок 6. Зависимости от температуры относительного линейного теплового расширения карбида титана TiC [8, 15] и экспериментальные данные настоящей работы в области 1500–3200 K.

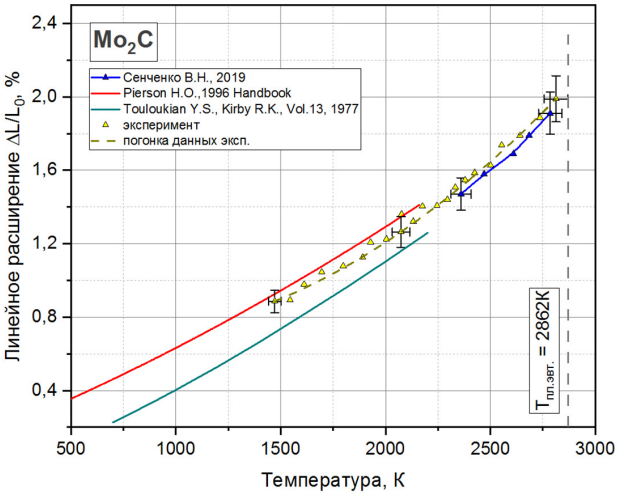

Рисунок 7. Зависимости от температуры относительного линейного теплового расширения карбида молибдена Mo_2C [3, 8, 15] и экспериментальные данные настоящей работы.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведены экспериментальные исследования теплофизических свойств (термического расширения) тугоплавкой керамики $TiC_{0.89}$ и Mo_2C стехиометрического и эвтектического составов в области температур от 1500 до 3200 K. При высоких температурах от 2500 до 3200 K впервые экспериментально исследовано линейное расширение карбида $TiC_{0.89}$, близкого к стехиометрическому состава при быстром нагреве импульсом тока. Также экспериментально исследовано линейное расширение стехиометрического карбида Mo_2C в области высоких температур до 2800 K. Полученные данные согласуются с имеющимися справочными данными в области температур от 1500 до 2600 K.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (Государственное задание № 075-00269-25-00 от 26 декабря 2024 г.).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Крутский Ю Л, Гудыма Т С, Кучумова И Д, Хабиров Р Р и Антропова К А 2022 *Известия вузов. Черная металлургия* **65** 305–322
2. Wuchina E, Opila E, Opeka M, Fahrenholtz B and Talmy I 2007 *Electrochem. Soc. Interface* **16** 30–36
3. Сенченко В Н и Беликов Р С 2019 *Вестник ОИВТ РАН* **3** 22–25
4. Гаврильев А Ч, Сенченко В Н и Мельников С А 2024 Методика обработки экспериментальных данных по тепловому расширению при импульсном нагреве *Труды 66-й Всероссийской научной конференции МФТИ, 1–6 апреля 2024 г. Фундаментальная и прикладная физика* (Москва: Физматкнига) с. 302–304
5. Визильтер Ю В, Желтов С Ю и Бондаренко А В 2010 *Обработка и анализ изображений в задачах машинного зрения* (Москва: Физматкнига)
6. Сенченко В Н и Беликов Р С 2018 *Известия вузов. Физика* **61** 157–160
7. Shabalin I L 2020 *Ultra-High Temperature Materials III Refractory Carbides II (Ti and V Carbides)* (Dordrecht, Netherlands: Springer Nature B.V.)
8. Pierson H O 1996 *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing, and Applications* (Park Ridge, NJ, USA: Noyes Publications)
9. Sakharov M K, Khlevnoy B B, Sapritsky V I, Samoylov M L and Ogarev S A 2005 Development and investigation of high-temperature fixed point based on TiC–C eutectic *Proc. of 9th Int. Symp. on Temperature and Thermal Measurements in Industry and Science (TEMPMEKO 2004), 22–25 June 2004* vol 1 (Covtat-Dubrovnik, Croatia) pp 319–324
10. Виницкий И М 1972 *Порошковая металлургия* **6** 76–82
11. Murray J L 1987 The C–Ti system *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys* (Metals Park, OH, USA: ASM International) pp 47–51
12. Okamoto H, Schlesinger M and Mueller E 1992 *Alloy Phase Diagrams* (*ASM Handbook* vol 3) (Metals Park, OH, USA: ASM International)
13. Matthews R B and Jenkins G M 1975 *J. Mater. Sci.* **10** 1976–1990
14. Самсонов Г В, Упадхая Г Ш и Нешпор В С 1974 *Физическое материаловедение карбидов* (Киев: Наукова думка)
15. Touloukian Y S, Kirby R K, Taylor R E and Lee T Y R 1977 *Thermal Expansion. Nonmetallic Solids* (*Thermophysical Properties of Matter* vol 13) (New York, NY, USA: IFI/Plenum)