Исследование термического расширения систем Re–C и Mo–C эвтектического состава в области температуры плавления

В. Н. Сенченко и Р. С. Беликов
Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва 125412, Россия

E-mail: pyrolab@ihed.ras.ru

Статья поступила в редакцию 22 ноября 2018 г.

Аннотация. В данной статье рассмотрен метод исследования теплофизических свойств веществ при высоких давлениях и температурах, основанный на быстром объемном нагреве образцов импульсом электрического тока. В работе описана методика измерения линейных размеров исследуемых образцов с помощью съемки собственного свечения нагретого материала. При скорости нагрева порядка 10^6 К/с на созданной установке измерено линейное термическое расширение систем Re–C и Mo–C эвтектического состава. Исследование проведено в области высоких температур, вплоть до температуры плавления. https://doi.org/10.33849/2019204

1. ВВЕДЕНИЕ

Теплофизические свойства и линейное расширение электропроводящих тугоплавких веществ в области высоких температур от 2000 К до 5000 К представляют несомненный научный и технический интерес. Одним из методов исследования теплофизических свойств таких материалов является электрический нагрев с помощью импульсной методики на установке, подробно рассмотренной, например, в [1].

В настоящий момент данные по коэффициентам термического расширения системы Re–C и системы Mo–C эвтектического состава представляют практический интерес, например, при создании излучателей для высокотемпературных реперных точек температурной шкалы [2]. Коэффициенты термического расширения систем Re–C и Mo–C важно знать при конструировании температурных капсул, которые заполняются и нагреваются до температуры плавления эвтектического состава.

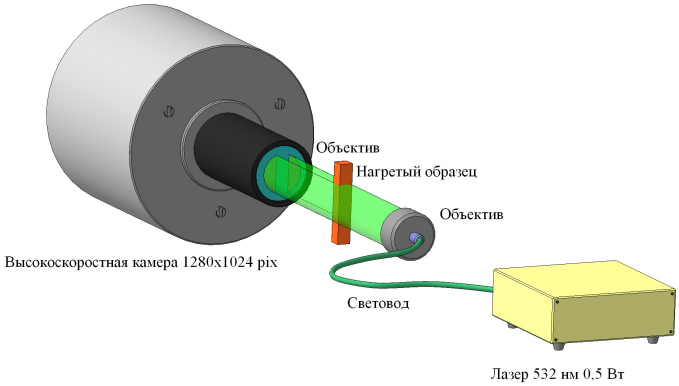

Рисунок 1. Упрощенная схема системы измерения линейного расширения.

2. МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Методика измерения таких теплофизических свойств, как удельная изобарная теплоемкость, энтальпия и электросопротивление, описана, например, в [3], где можно также найти данные по температурным зависимостям указанных свойств системы Mo–C эвтектического состава. Остановимся подробнее на методике измерения линейного коэффициента термического расширения. На рисунке 1 показаны основные принципы методики измерения линейного расширения образца в процессе быстрого электронагрева. С помощью телецентрического объектива изображение передней поверхности образца формируется на КМОП матрице высокоскоростной камеры «ВидеоСпринт» с разрешением 1280 × 1024 пикселей с увеличением 9. Максимальная частота захвата полного кадра составляет 500 Гц, а при сокращении числа строк до 2 частота составляет 250 кГц, минимальное время экспозиции составляет 2 мкс. Размер пикселя матрицы составляет 12 × 12 мкм, а динамический диапазон — 59 дБ. Таким образом, 10-битные монохромные изображения позволяют использовать методы распознавания границ объекта измерения с высокой точностью и измерять изменение поперечного размера образцов с точностью вплоть до 5% при температурах порядка 3000 К и размере образцов около 1 мм. Камера имеет вход внешней синхронизации, который обеспечивает запуск измерения в заданное время. Задержка запуска камеры составляет не более 2 мкс.

На рисунке 2 представлены 2 кадра, полученные в эксперименте с применением комбинации теневой фотосъемки и регистрации собственного теплового свечения образца. Теневая фотосъемка применяется предварительно до начала эксперимента при комнатной температуре для определения начальных размеров образца, кадр такой съемки приведен в верхней половине рисунка. В процессе эксперимента при нагреве до высоких температур образец начинает равномерно светиться, используется видеосъемка собственного свечения, по ширине светящейся области на фотографии определяется размер нагретого образца. Кадр свечения образца, изготовленного из системы Re–C эвтектического состава, и нагретого до температуры около 2500 К приведен в нижней половине рисунка. Линейный размер образца на рисунке составляет около 1 мм, время нагрева 2 мс, экспозиция при съемке собственного свечения образца 100 мкс, размер кадра 1280 × 100 пикселей. В течение одного эксперимента длительностью около 3 мс камера успевает сделать порядка 15 кадров.

Обработка цифровых изображений производилась в программе ImageJ, что позволяло получить данные о

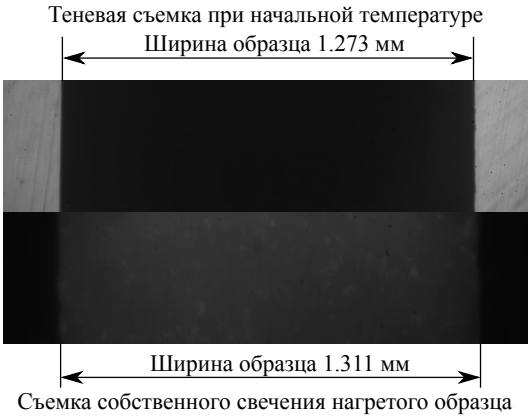

Рисунок 2. Измерение линейного расширения системы Re–C эвтектического состава при помощи теневого изображения при комнатной температуре (сверху) и собственного теплового свечения образца при высокой температуре (снизу).

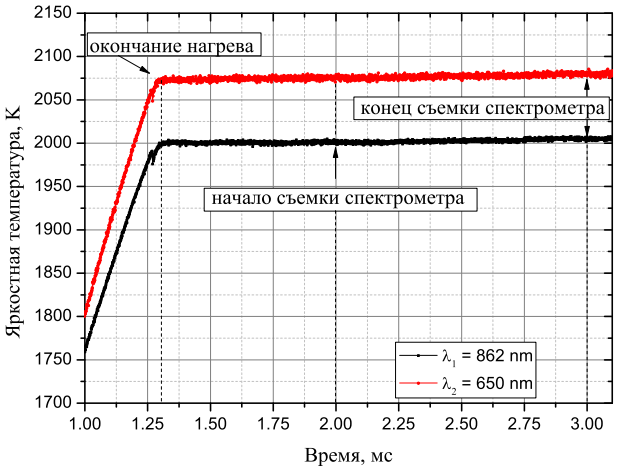

Рисунок 3. Яркостные термограммы нагретого до 2330 K образца Mo–C эвтектического состава.

линейных размерах образца с точностью до одного пикселя. Границы определялись путем измерения ширины на полувысоте кривой распределения интенсивности в каждом из кадров [4].

В ходе эксперимента с помощью двухканального пирометра измерялась яркостная температура поверхности образца. Полученные в одном из экспериментов термограммы для двух яркостных температур на длинах волн 0.650 мкм и 0.862 мкм показаны на рисунке 3. Температурные измерения осуществлялись спектральным методом, позволяющим измерять истинную температуру тел с неизвестной излучательной способностью, в частности карбидов. С помощью высокоскоростного спектрометра определялась температура образца после прекращения нагрева при заданной температуре. Исследуемый образец нагревался до требуемой температуры за время около 1.25 мс. Затем с задержкой 750 мкс после завершения нагрева, происходил запуск спектрометра.

Таким образом, с помощью спектрометра со временем экспозиции 1.05 мс после завершения нагрева снимался спектр теплового излучения образца в диапазоне

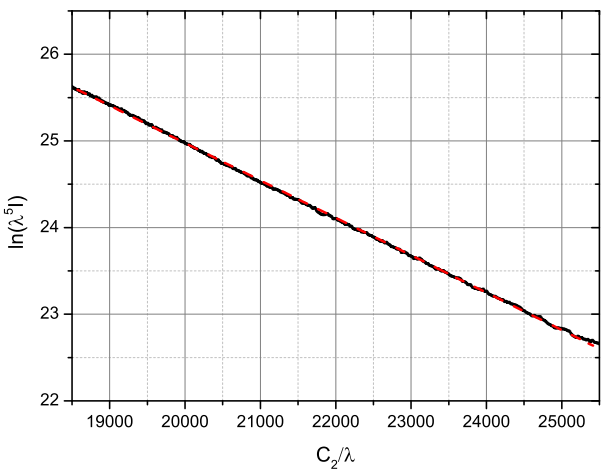

Рисунок 4. Спектр излучения нагретого до температуры около 2330 K образца $MoC_{0.82}$, представленный в виновских координатах.

длин волн 400–580 нм. Для определения температуры нагретого тела с помощью спектра излучения удобно перейти к зависимости $ln(I \times \lambda^5)$ от C_2/λ [5, 6], где I — интенсивность теплового излучения в Вт×см$^{-2}$× мкм$^{-1}$, λ — длина волны в мкм, $C_2 = 14388$ мкм×K — пирометрическая константа. Результат представления полученного с помощью спектрометра спектра свечения нагретого образца из $MoC_{0.82}$ в так называемых виновских координатах приведен на рисунке 4. По наклону прямой в данных координатах можно установить температуру нагретого тела. В предположении слабой линейной зависимости излучательной способности материала от длины волны в данном диапазоне температур, точность такого метода для большого числа каналов можно признать достаточной [7]. К примеру, типичная точность для 256 каналов составляет около 50 K, а согласно приведенным в [7] иллюстрациям, погрешность для используемого числа каналов (2048) оценивается приблизительно в 25 K.

Аппроксимация экспериментальных данных прямой с помощью метода наименьших квадратов дает величину $R_{square} = 0.99986$, что отражает высокую точность аппроксимации и, тем самым, подтверждает изначальные предположения об отсутствии выраженной зависимости излучательной способности исследуемого вещества от длины волны. Вычисленная таким образом температура равна 2330 ± 25 K. Подробно реализация данной методики рассмотрена в работе [8].

Следует отметить, что конструкция крепления образцов была сделана подвижной для обеспечения свободного расширения образца вдоль его продольной оси. Схема подвижной цанги крепления образца изображена на рисунке 5. Крепление выполнено из латуни, шток и тоководы — из меди, изоляционный вкладыш из фторопласта обеспечивает скольжение штока вдоль оси образца.

Расчет силы, возникающей за счет упругости ленточных медных тоководов, обеспечивающих подвижность штока, дает величину ≈ 0.1 Н. Оценка вызванного

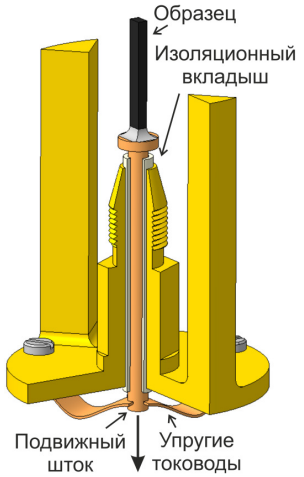

Рисунок 5. Схема подвижной цанги крепления образца в разрезе.

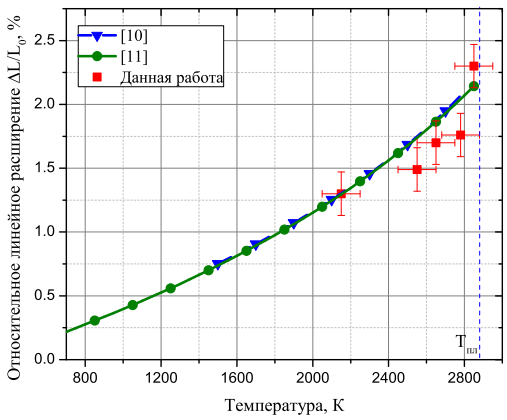

Рисунок 6. Относительное линейное термическое расширение молибдена в сравнении с литературными данными [10] и [11].

подобными силами изменения длины образца при нагреве от комнатной температуры до температуры плавления на примере пиролитического графита дает величину ≈ 1 нм, что значительно меньше регистрируемого термического расширения. Отметим, что оценка вклада сил трения между подвижным штоком и изоляционным вкладышем, а также вклада инерционных сил, дает величину значительно меньшую, чем вклад упругой силы ленточных тоководов. Отсюда можно сделать вывод, что процесс термического расширения образца вдоль его продольной оси в эксперименте следует считать свободным.

Следует упомянуть, что все измерения проводились при высоком статическом давлении окружающего образец инертного газа аргона (порядка 300 бар), что препятствовало развитию электрического пробоя вдоль поверхности образца.

3. ИЗМЕРЕНИЕ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СОСТАВОВ MO–C И RE–C

Надежность разработанной методики для измерения относительного линейного расширения тугоплавких электропроводных веществ по анализу изображений теплового свечения образца подтверждается хорошим согласием полученных экспериментальных данных с имеющимися в литературе для таких веществ, как, например, пиролитический графит [9]. Кроме того, предварительно были проведены эксперименты на образцах из Mo при различных скоростях нагрева, которые продемонстрировали согласие между полученными экспериментальными данными по линейному коэффициенту термического расширения с имеющимися литературными. В качестве иллюстрации на рисунке 6 приведена зависимость измеренного в экспериментах линейного термического расширения молибдена. Полученные данные согласуются в пределах погрешности с имеющимися в литературе экспериментальными [10] и расчетными данными [11].

Для исследования линейного расширения системы $ReC_{0.3}$ была проведена серия из 9 экспериментов, в которых фиксировалось плато эвтектического плавления с температурой 2753 ± 30 K. Литые образцы изготавливались из порошков графита чистотой 99.995%, рения чистотой 99.98% и молибдена чистотой 99.98%, путем плавки в графитовом тигле при температурах около 3200 K для системы Re–C и около 2900 K для системы Mo–C в атмосфере аргона. Из слитка изготавливались образцы в виде прямоугольного параллелепипеда с характерными размерами около $1.5 \times 2.0 \times 17$ мм.

Для системы Mo–C эвтектического состава были проведены рентгенографические исследования, которые для полученных поликристаллических образцов показали, что образцы до эксперимента включали две основные фазы: Mo_2C — ромбическую, пространственная группа Pbcn (77%) и MoC — гексагональную, пространственная группа $P6_3/mmc$ (23%), а также небольшое количество свободного углерода. Выполненные после проведения эксперимента рентгенографические исследования показали, что фазовый состав кристалла $MoC_{0.82}$ после его нагрева до температуры 2300 K существенно не изменяется и сохраняет близкое соотношение между присутствующими карбидными фазами (80% и 20% соответственно).

Проведенные до эксперимента рентгенографические исследования $ReC_{0.3}$ продемонстрировали отсутствие взаимодействия между двумя составляющими данного вещества, то есть наличие в веществе двух фаз: гексагонального металлического рения, пространственная группа $P6_3/mm$ (структурный тип магния) и графита. Данный факт объясняется невозможностью формирования стабильных фаз карбида рения при давлении, используемом в эксперименте. На рисунке 7 представлена фазовая диаграмма системы рений–углерод, стрелкой показана исследуемая стехиометрия.

На рисунке 8 представлена фотография собственного свечения образца Re–C в момент начала плавления 2750 ± 30 K, соответствующая моменту завершения импульса тока длительностью 3.0 мс. Рисунок демонстрирует высокую однородность теплового свечения образца, что свидетельствует о хорошей однородности его температурного поля в момент завершения нагрева.

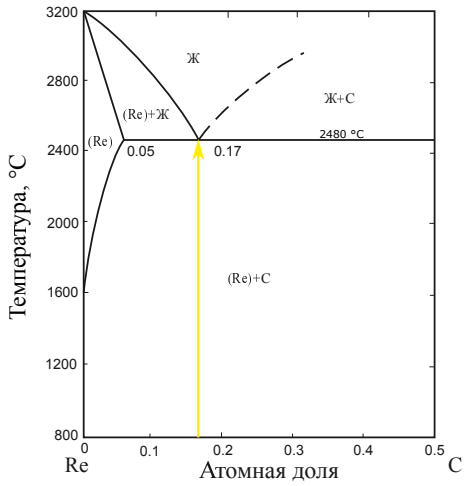

Рисунок 7. Фазовая диаграмма системы рений–углерод.

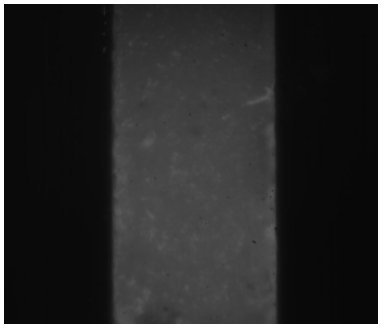

Рисунок 8. Кадр собственного свечения образца системы Re–C эвтектического состава в момент завершения нагрева.

Измеренный в экспериментах средний коэффициент линейного термического расширения для системы Re–C эвтектического состава в интервале температур от 2000 K до температуры плавления 2750 ± 30 K составляет $\bar{\alpha} = 2 \times 10^{-5}$ K^{-1}. К сожалению, недостаточное число экспериментов не позволило получить температурную зависимость коэффициента расширения системы Re–C эвтектического состава в данном температурном интервале.

В ходе проведенных экспериментов по измерению термического расширения системы Mo–C эвтектического состава в интервале температур от 2350 K приблизительно до температуры плавления 2860 ± 30 K 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 представлены на рисунке 9, $\bar{\alpha} = 10.1 \times 10^{-6}$ K^{-1}. На рисунке приведены для сравнения данные для стехиометрического карбида молибдена, так как данные для эвтектического состава в литературе отсутствуют.

Ограничение данных по температуре снизу для исследованных веществ (2000 K для системы Re–C и 2350 K для системы Mo–C) связано с недостаточно ярким свечением образца при более низких температурах, не позволявшим в экспериментах измерять ширину образца.

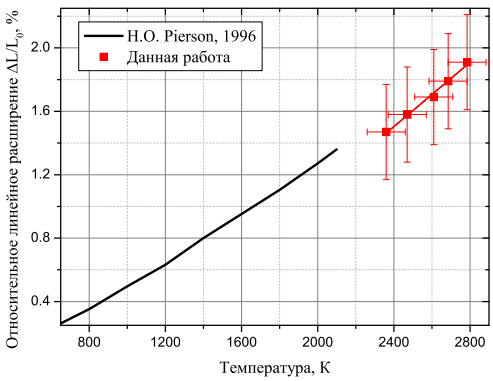

Рисунок 9. Температурные зависимости термического расширения Mo_2C из [12] и полученные экспериментальные данные для $MoC_{0.82}$.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенная методика исследования с прерыванием греющего импульса позволяет определять удельные теплофизические свойства тугоплавких электропроводных веществ при высоких давлениях и температурах. Также, благодаря тому, что измерения проводятся в интервале температур выше 2000 K, методика позволяет определять относительное линейное расширение исследуемых образцов с помощью съемки собственного теплового свечения нагретого материала в области высоких температур с погрешностью до 5%. При скорости нагрева порядка 10^6 K/c на созданной установке измерено линейное термическое расширение систем Re–C и Mo–C эвтектического состава в интервале высоких температур, вплоть до температуры плавления.

Данная работа выполнена при поддержке гранта Российского Фонда Фундаментальных Исследований № 18-08-00923.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Senchenko V N, Belikov R S and Popov V S 2015 *J. Phys.: Conf. Ser.* **653** 012100
2. Yamada Y, Khlevnoy B, Wang Y, Wang T and Anhalt K 2006 *Metrologia* **43** 140–4
3. Senchenko V N, Belikov R S and Popov V S 2016 *J. Phys.: Conf. Ser.* **774** 012020
4. Визильтер Ю В, Желтов С Ю и Бондаренко А В 2010 *Обработка и анализ изображений в задачах машинного зрения* (Москва: Физматкнига)
5. Magunov A N 2009 *Instrum. Exp. Tech.* **52** 451–72
6. Магунов А Н 2012 *Спектральная пирометрия* (Москва: Физматлит)
7. Stepanov S V and Sheindlin M A 2017 *High Temp.* **55** 821–7
8. Сенченко В Н и Беликов Р С 2018 *Известия вузов. Физика* **61** 9/2 157–60
9. Senchenko V N and Belikov R S 2018 *J. Phys.: Conf. Ser.* **946** 012105
10. Miiller A P and Cezairliyan A 1985 *Int. J. Thermophys.* **6** 695–704
11. Bodryakov V Y 2014 *High Temp.* **52** 840–5
12. Pierson H O 1996 *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing, and Applications* (New Jersey: Noyes Publications)