

# Термическое расширение нестехиометрического карбида циркония при температурах до 3200 К

А. А. Васин, С. В. Петухов, М. А. Шейндлин и Т. В. Бгашева  
Объединенный институт высоких температур РАН, Ижорская ул., 13, стр.2, Москва  
125412, Россия

E-mail: sheindlin@yandex.ru

Статья поступила в редакцию 10 декабря 2020 г.

**Аннотация.** В работе изложен метод исследования теплового расширения карбида циркония при температурах вплоть до 3200 К, приведены соответствующие экспериментальные результаты. Измерения проведены со специально изготовленными образцами, отличающимися соотношением C/Zr. Обнаружено, что коэффициент теплового расширения образца с дефицитом углерода имеет более высокий коэффициент теплового расширения. <https://doi.org/10.33849/2020201>

## 1. ВВЕДЕНИЕ

Теплофизические свойства сверхтугоплавких карбидов, к которым относится и карбид циркония, представляют несомненный интерес для понимания поведения этих материалов при высоких температурах. Сверхтугоплавкие карбиды металлов IV и V групп —  $\text{MeC}_x$  обладают широкой областью гомогенности при  $x \leq 1$  с вакансиями в углеродной подрешетке. Таким образом, термические свойства этих карбидов определяются не только температурой, но и параметром стехиометрии  $x$  [1].

Почти исчерпывающее собрание данных по тепловому расширению карбида циркония представлено в [2]. Здесь обращает на себя внимание то, что данные, особенно при высоких температурах, представлены для значений  $x$  в диапазоне около 0.85–1.0 и приводятся различными авторами только для одного состава.

Весьма немногочисленные данные, полученные при температуре около 1000 К, по зависимости термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) от степени субстехиометричности (отклонения  $x$  от единицы) не позволяют сделать однозначного вывода об изменении ТКЛР  $\text{ZrC}_x$  в области гомогенности. Работа [3], специально посвященная данному вопросу, не дает однозначного ответа на вопрос о поведении термического расширения в зависимости от соотношения C/Zr.

Карбид циркония относится к классу сверхтугоплавких карбидов, по последним данным [4] температура его конгруэнтного плавления составляет 3845 К. Таким образом, очевидно, что применение карбида циркония особенно актуально в аппаратах, работающих при экстремально высоких температурах. А что касается температурного диапазона измерений ТКЛР, то здесь основной набор данных относится к температурному диапазону до 2500 К. Наибольший уровень температуры (около 3000 К) был достигнут только в работе Ричардсона [5], где использовался метод рентгеновской дифракции — таким образом измерялась зависимость расширения от температуры для самой кристаллической решетки карбида циркония. Однако результаты этой работы являются противоречивыми в связи с тем, что измеренный параметр решетки указывал на соотношение C/Zr равное 0.75, что противоречило структуре синтезированного карбида, содержащего крупные чешуйки углерода. Таким образом, отнести эти данные к какому-то определенному составу вещества не представляется возможным.

В недавней работе [6] измерения теплового расширения карбида циркония были проведены до температуры 2850 К. Однако, никаких данных о соотношении металла и углерода в изучаемых образцах в [6] не приводится. Разброс значений ТКЛР в [6] при максимальных температурах довольно значительный и составляет  $7 - 10 \times 10^{-6} [\text{K}^{-1}]$ , тогда как основная группа точек лежит вблизи  $8 \times 10^{-6} [\text{K}^{-1}]$ .

Задачей настоящей работы явилось изучение теплового расширения карбида циркония в области предельно высоких температур и определение зависимости этой величины от соотношения металла и углерода в области гомогенности.

## 2. МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ И АППАРАТУРА

Принципиальная схема эксперимента представлена на рисунке 1. Нагрев образца, представляющего собой диск диаметром около 8 мм и толщиной 0.5–0.7 мм, обеспечивался мощным дисковым лазером непрерывного действия. Для достижения дополнительной однородности распределения лазерного излучения в фокальном пятне излучение лазера проходило через специальный световод диаметром около 1 мм и фокусировалось в пятно, немного превышающее диаметр образца. Распределение плотности мощности в пятне нагрева было осесимметричным, а его неоднородность оценивалась с помощью набора диафрагм разного диаметра, устанавливаемых на место образца. Было установлено, что неоднородность плотности мощности в пятне не превышала 5%. Образец устанавливался в герметичную камеру и крепился в трехточечном графитовом держателе. Перед экспериментом камера вакуумировалась, а затем наполнялась гелием высокой чистоты. Эта процедура повторялась несколько раз для надежного удаления следов кислорода. Температура образца измерялась спектропирометром, при этом определение истинной температуры  $T$  осуществлялось с помощью нелинейной подгонки измеренного спектра к функции Планка, а излучательная способность аппроксимировалась линейной функцией:  $\epsilon(\lambda) = a\lambda + b$ . В результате трехпараметрической подгонки определялись  $T$ ,  $a$  и  $b$ .

Следует отметить, что использование лазерного нагрева позволило проводить эксперименты при температурах, заметно превышающих максимально достижимые ранее в стационарных измерениях теплового расширения. Эти температуры существенно превышают

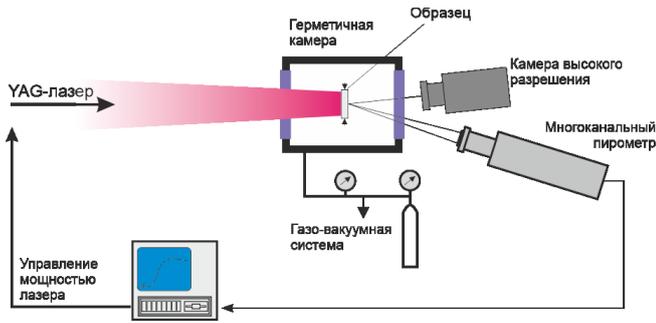


Рисунок 1. Общая схема эксперимента.

и те, которые заявлены производителями даже наиболее совершенной коммерческой аппаратуры для высокотемпературной дилатометрии. Здесь максимальная температура определяется только термической устойчивостью самого образца и материала трехточечного держателя.

Очевидно, что для измерения собственно теплового расширения единственной возможностью является применение оптических методов. Наиболее удобной оказалась соответствующая фиксация расширения диска с помощью фотоматрицы высокого разрешения с применением оптики, проецирующей изображение диска так, чтобы увеличение имело оптимальный размер.

В качестве такой регистрирующей системы использовалась стандартная фотокамера со CMOS матрицей APS-C (23.5 x 15.6 мм) с разрешением 6000x4000 пикселей. При увеличении оптической системы 1:1,5 изображение диска почти полностью совпадает с высотой кадра. При этом, даже используя стандартные программы обработки изображения, можно определять расширение материала в любом направлении, что особенно важно для анизотропных материалов. Предварительные эксперименты показали, что, по ряду практических причин, использование изображения образца в собственном свечении оказалось предпочтительнее.

Для того, чтобы обеспечить максимальную точность измерений, используя всю «многопиксельную» информацию, получаемую с помощью фотокамеры, был разработан специальный алгоритм обработки изображений, который позволяет найти отношение линейных размеров изображений двух объектов. Алгоритм обработки основан на том, что изображения представлены в монохромном растровом формате. Также предполагается геометрическое подобие изображенных объектов. На первом изображении вручную выбирается область обработки произвольной формы, содержащая искомый объект, в данном случае это видимые границы образца.

Количество пикселей первого изображения, вошедших в область обработки, обозначим как  $N$ , а координаты их центров —  $(x_i, y_i)$ , где  $i$  меняется 1 до  $N$ . Здесь фон считается однотонным, а изображения геометрически подобными, второе изображение получится из первого аффинным преобразованием:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} d_x \\ d_y \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} a & b \\ -b & a \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}. \quad (1)$$

Величины  $d_x$  и  $d_y$  в (1) определяют возможное общее смещение второго изображения относительно пер-

вого. Каждой точке  $(x_i, y_i)$  области обработки будет соответствовать точка  $(x'_i, y'_i)$  второго изображения. Значения интенсивности изображения в этих точках  $g(x, y)$  устанавливаются достаточно близкими. В таком случае корреляционная функция

$$c = \frac{\sum_i (g_1(x_i, y_i) - \bar{g}_1)(g_2(x'_i, y'_i) - \bar{g}_2)}{\sqrt{\sum_i (g_1(x_i, y_i) - \bar{g}_1)^2 \sum_i (g_2(x'_i, y'_i) - \bar{g}_2)^2}}. \quad (2)$$

будет равна единице. Здесь  $g_1(x, y)$  и  $g_2(x, y)$  — значения интенсивности в точке с координатами  $(x, y)$  первого и второго изображения соответственно, а  $\bar{g}_1$  и  $\bar{g}_2$  — средние значения  $g_1(x_i, y_i)$  и  $g_2(x'_i, y'_i)$  по всем  $i$ . Задача сводится к поиску такого аффинного преобразования вида (1), при котором значение корреляционной функции максимально. Такой поиск может быть осуществлен методом наискорейшего спуска. После нахождения значений  $a, b, d_x$  и  $d_y$ , легко найти отношение линейных размеров изображений

$$k = \frac{L_2}{L_1} = \sqrt{\left| \frac{a \ b}{-b \ a} \right|}. \quad (3)$$

В качестве первого изображения использовалась фотография образца при комнатной температуре, в качестве второго — фотография образца, нагретого до температуры  $T$ . Относительное удлинение вычислялось по формуле:

$$\frac{L_2 - L_1}{L_1} = k - 1, \quad (4)$$

а температурный коэффициент линейного расширения рассчитывался как:

$$\alpha = \frac{L_2 - L_1}{L_1(T - 300K)} = \frac{k - 1}{T - 300K}. \quad (5)$$

Каждая фотография представляет собой три набора значений интенсивности по пикселям: для красного  $r(x, y)$ , зеленого  $g(x, y)$  и синего  $b(x, y)$  каналов соответственно. Для измерений использовался только канал зеленого цвета. Это связано с тем, что количество зеленых субпикселей на матрице фотокамеры вдвое больше, чем синих или красных. Поэтому уровень шумов в зеленом канале меньше, чем в остальных.

### 3. ОБРАЗЦЫ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

Образцы из карбида циркония были изготовлены путем высокотемпературного спекания таблеток, предварительно спрессованных из порошка, полученного, в свою очередь, с помощью СВС-синтеза из порошков циркония и сажи. Для получения как можно более плотных образцов синтезированный порошок дополнительно измельчался, и перед прессованием в него добавлялась временная технологическая связка, которая полностью удалялась в процессе обжига. Изготовленные образцы представляли собой таблетки диаметром 8 мм. Далее образец для исследования толщиной около 1 мм вырезался из таблетки алмазным диском. В связи с тем, что практически все измерения теплового расширения кар-

**Таблица 1.** Состав образцов карбида циркония.

	C (масс%)	O (масс%)	N (масс%)	C/Zr
ZrC <sub>0.91</sub>	10.63	0.36	0.30	0.91±0.03
ZrC <sub>0.71</sub>	8.41	1.70	0.30	0.71±0.03

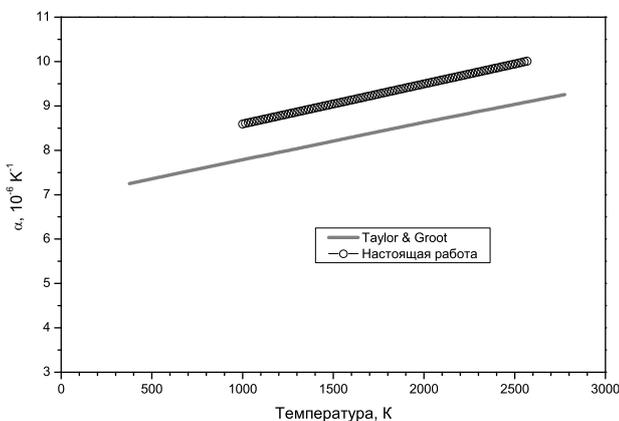
бида циркония, сделанные ранее, были проведены на образцах состава близкого к стехиометрическому, изготовленные образцы имели составы ZrC<sub>0.91</sub> и ZrC<sub>0.71</sub>. Такие соотношения C/Zr отвечали почти граничным составам области гомогенности ZrC<sub>x</sub>. Что касается выбранного состава ZrC<sub>0.91</sub> вместо стехиометрического, то дальнейшее приближение к стехиометрическому составу приводило бы к неизбежному появлению следов свободного углерода, что, кроме влияния на свойства материала, приводило бы к эвтектическому плавлению при температуре уже около 3150 К [4].

Предложенная технология получения образцов из карбида циркония позволяла получить материал с плотностью около 85% от теоретической при возможности управления составом материала в рамках единого технологического подхода. Разработанный метод получения образцов обеспечивал также минимально возможное присутствие кислорода и азота в полученных таблетках карбида циркония. Исходный состав образцов по результатам проведенного анализа приведен в таблице 1.

Углерод в полученных образцах определялся с помощью метода «динамической вспышки» на элементном анализаторе EA 1112 («Thermo Finigan», Италия). Кислород и азот определялись методом восстановительного плавления на элементном анализаторе ONH-2000 («Eltra GmbH», Германия).

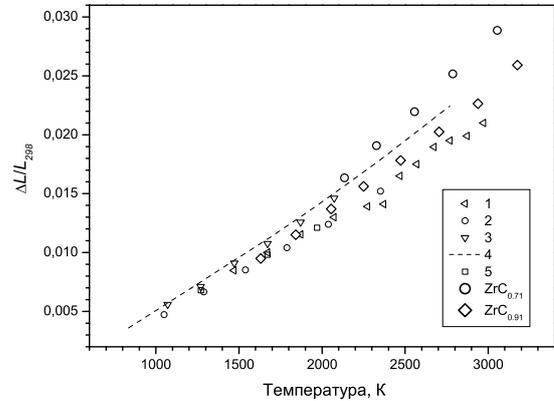
#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ

Первоначально метод и аппаратура были протестированы на образце, изготовленном из изотропного графита марки РОСО АХМ-5Q, который обычно используется как референсный при измерении ряда теплофизических свойств при высоких температурах. Результаты этих измерений приведены на рисунке 2.



**Рисунок 2.** Температурный коэффициент линейного расширения графита РОСО.

Результаты измерений на рисунке 2 показаны в сравнении с измерениями, выполненными в [7] также применительно к графиту марки РОСО АХМ-5. Некоторое расхождение данных (около 10%) по коэффициенту теплового расширения, является вполне удовлетворительным, в частности, с учетом диапазона температур.



**Рисунок 3.** Относительное удлинение: ZrC<sub>0.71</sub> и ZrC<sub>0.91</sub> — настоящая работа, 1 — [5], 2 — [8], 3 — [9], 4 — [10], 5 — [11].

На рисунке 3 приведены полученные данные по относительному удлинению карбида циркония двух составов. Это первичные экспериментальные данные, поэтому здесь сравнение с результатами других авторов наиболее показательно. Если данные для образца ZrC<sub>0.91</sub>, с составом близким к стехиометрическому, достаточно хорошо согласуются с работами [5], [10] то данные по составу ZrC<sub>0.71</sub> лежат несколько выше. Значения коэффициента расширения, вычисленные по данным относительного удлинения, показывают слабую температурную зависимость для ZrC<sub>0.91</sub>:  $\alpha(\text{ZrC}_{0.91}) = (8.56 + 5.2 \times 10^{-4}T) \times 10^{-6}[\text{K}^{-1}]$  и постоянное значение для второго состава:  $\alpha(\text{ZrC}_{0.71}) = 13.3 \times 10^{-6}[\text{K}^{-1}]$  в указанном диапазоне температур (рисунок 3).

Результаты по коэффициенту теплового расширения для ZrC<sub>0.91</sub> можно сравнить с имеющимися данными [2] для составов, близких к стехиометрическому. Здесь, в области около 3000 К значения ТКЛР составляют порядка  $10 \times 10^{-6}[\text{K}^{-1}]$ , что находится в разумном соответствии с имеющимися немногочисленными данными в этой области температур. Данные работы [6], где приводится только величина ТКЛР, дают значение меньше на 20–30%. Значительно более высокое значение ТКЛР, полученное нами для образца ZrC<sub>0.71</sub>, выглядит вполне разумно, так как общий тренд изменения ТКЛР с увеличением доли металла указывает на его рост с уменьшением параметра  $x$ .

#### 5. ОЦЕНКА ПОГРЕШНОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Погрешность определения относительного удлинения оценивалась исходя из предположения, что границы изображения определяются с точностью до 1 пикселя. В таком случае относительная погрешность определения диаметра составляет  $\epsilon_d = 2/d$ , где  $d$  — диаметр изображения в пикселях. В данном случае  $d \approx 2500$ , значит  $\epsilon_d \approx 0.08\%$ . Абсолютная погрешность определения

отношения размеров в таком случае будет  $\Delta k = \sqrt{2k\epsilon_d}$ . Поскольку во всех экспериментах значение  $k$  близко к единице, можем считать, что отношение диаметров известно с точностью до  $\Delta k = \sqrt{2\epsilon_d} \approx 0.0011$ . Поскольку относительное удлинение  $\frac{\Delta L}{L} = k - 1$ , погрешность его определения составляет также 0.0011. Здесь следует отметить, что в действительности, согласно методике обработки изображения, изложенной выше, сегмент, в котором анализировалось изображение, включал около 500 пикселей. Таким образом, учитывая статистический характер определения величины  $k$ , погрешность определения удлинения образца должна быть уменьшена в  $\sqrt{500}$  раз, то есть составит 0.005%.

Погрешность измерения температуры определяется электронным шумом спектропиromетра, а также неопределенностью температуры модели черного тела, с помощью которой производилась калибровка спектропиromетра. В диапазоне температур от 1500 до 3200 К она не превышает 10 К.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Госкорпорации «Росатом» в рамках научно-

го проекта № 20-21-00115.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андриевский Р А, Ланин А Г и Рымашевский Г А 1974 *Прочность тугоплавких соединений*. (Металлургия) с. 232
2. Jackson H F and Lee W E 2012 Properties and characteristics of ZrC *Comprehensive Nuclear Materials* (Elsevier) pp 339–372
3. Букатов В Г, Рымашевский Г А и Федоров В Б 1971 *Неорганические материалы* **7** 519
4. Sheindlin M, Falyakhov T, Petukhov S, Valyano G and Vasin A 2018 *Adv. Appl. Ceram.* **117** 48–55
5. Richardson J H 1965 *J. Am. Ceram. Soc.* **48** 487–499
6. Костановский А В, Зеодинов А В, Костановская М Е и Пронкин А А 2018 *TBT* **56** 956–958
7. Taylor R and Groot H 1980 *High Temp. — High Pressures* **12** 147–160
8. Houska C R 1964 *J. Phys. Chem. Solids* **25** 359–366
9. Фридлиндер Б А и Нешпор В С 1976 *TBT* **14** 953–956
10. Samsonov G V, Paderno I B and Panasiuk A D 1966 *Revue Int. Hautes Temp. Refract.* **3** 179–184
11. Aronson S, Cisney E and Auskern A B 1966 *J. Am. Ceram. Soc.* **49** 456