

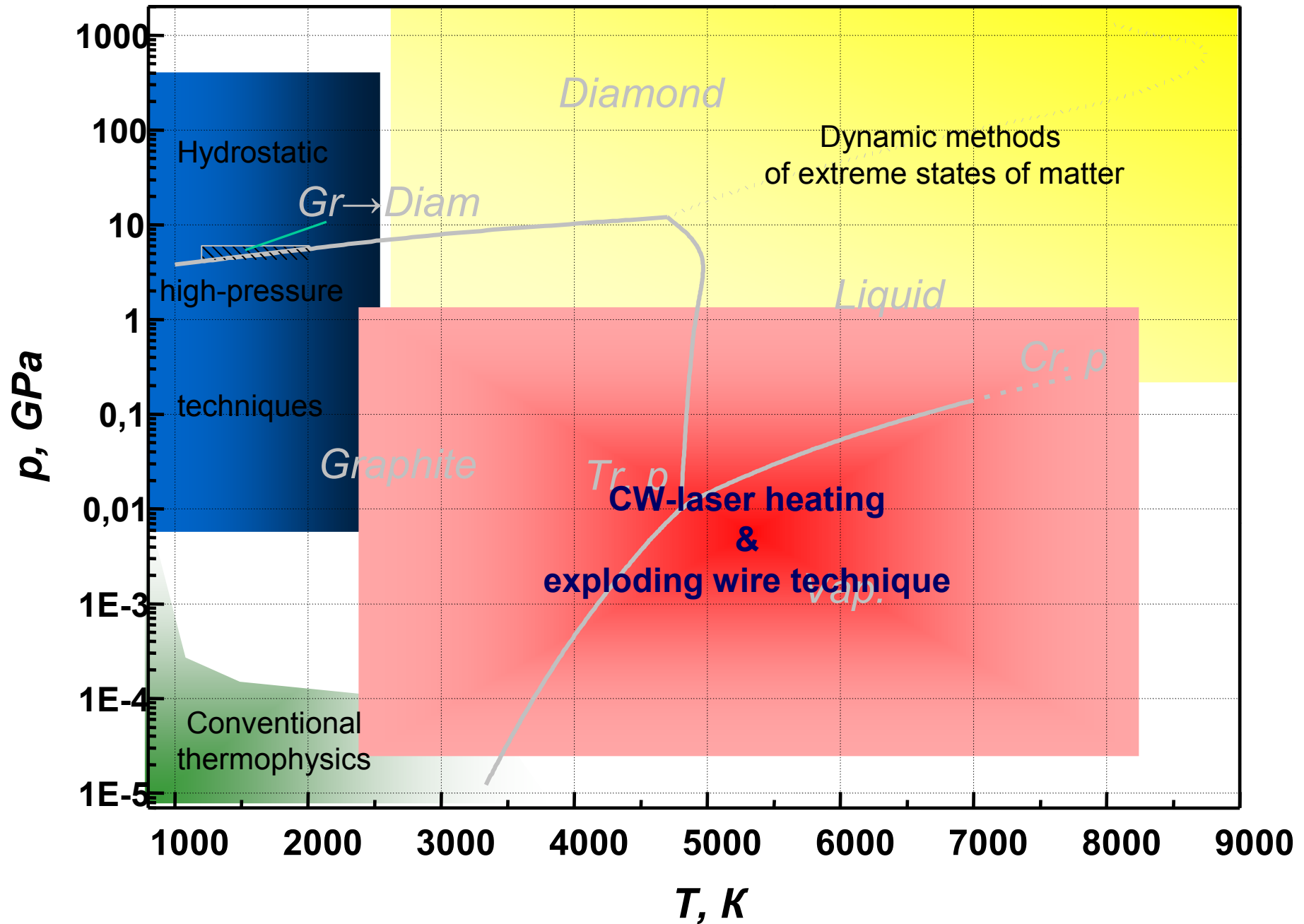
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ И РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗУЧЕНИЯ СВЕРХТУГОПЛАВКИХ ВЕЩЕСТВ С ПОМОЩЬЮ ЛАЗЕРНОГО НАГРЕВА

Михаил ШЕЙНДЛИН

ОИВТ РАН

Техника нагрева с помощью лазеров «технологического» класса, обеспечивающая потоки до 10^7 Вт/см², позволяет изучать свойства конденсированного вещества **до температур, превышающих 5000 К и давлений до 7000 бар**. При характерной длительности эксперимента в десятки и сотни миллисекунд **реализуются квазистационарные условия**, что позволяет изучать сложные по составу и структуре вещества как на участке нагрева так и охлаждения. В отличие от многих других методов изучения вещества в экстремальных состояниях **во всех случаях гарантируется сохранение вещества после эксперимента**.

Наряду с методом «электровзрыва» проводников техника лазерного нагрева позволяет перекинуть мостик между классической теплофизикой и физикой экстремальных состояний. При этом в большинстве случаев точность измерений (и в первую очередь измерений температуры) остается на максимально высоком уровне.



Актуальные задачи:

- **Изучение свойств и поведения так называемых сверхтугоплавких керамик (УНТС- Ultra High Temperature Ceramics).** Это TaC_x, HfC_x, ZrC_x, а также смешанные карбиды: ZrC_x-UC и TaC-HfC. Их температуры плавления близки к 4000 К. Потенциальное применения: ракетно-космическая техника и ядерные технологии.
- **Графит и углеродные материалы (УУКМ).** Фундаментальные проблемы поведения углерода: жидкий углерод, его свойства, поведение, состав пара. УУКМ – свойства материала при экстремальных тепловых нагрузках: применение в изделиях РКТ в качестве теплозащитного материала.

Разработанные методы позволяют определять:

- Температуру плавления, кривые солидуса и ликвидуса для инконгруэнтно плавящихся сверхтугоплавких систем.
- Зависимость температуры плавления от давления (до 6000 бар).
- Состав пара над твердой и жидкой фазой вплоть до 4500 К.
- Спектральную и интегральную излучательную способность.
- Теплоемкость (до 3500 К), теплопроводность (включая жидкую фазу)
- Коэффициент теплового расширения (до 3500 К)

Плавление и фазовые диаграммы: поиск супертугоплавкого материала

В последние годы активизировались попытки получения вещества, с температурой плавления превышающую температуры плавления известных материалов. Внимание, в первую очередь, привлекает система TaC-HfC изучавшаяся в 60-е годы.

PHYSICAL REVIEW B 92, 020104(R) (2015)

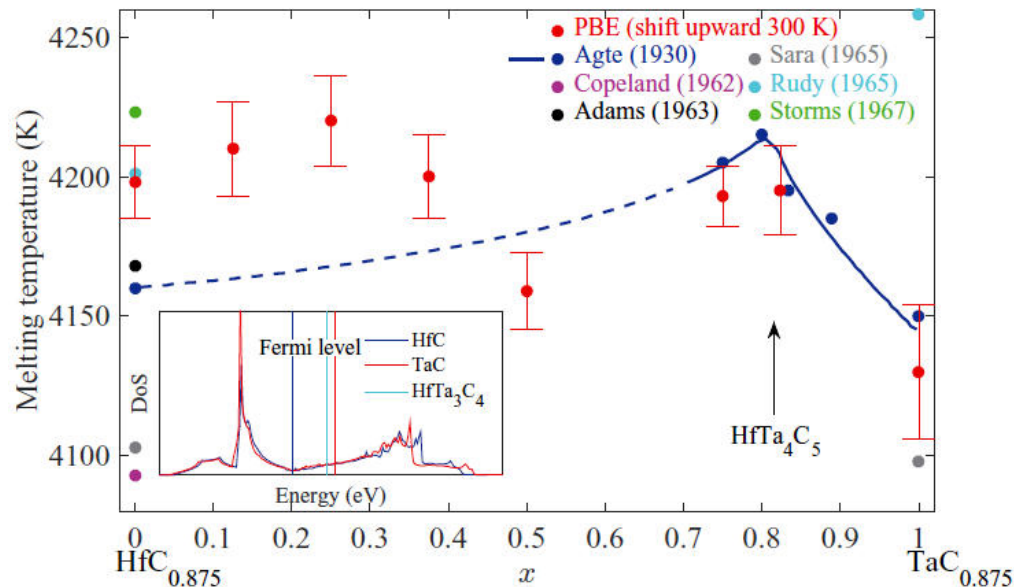
Prediction of the material with highest known melting point from *ab initio* molecular dynamics calculations

Qi-Jun Hong*

School of Engineering, Brown University, Providence, Rhode Island 02912, USA
 and Division of Chemistry and Chemical Engineering, California Institute of Technology, Pasadena, California 91125, USA

Axel van de Walle

School of Engineering, Brown University, Providence, Rhode Island 02912, USA
 (Received 12 March 2015; revised manuscript received 20 June 2015; published 20 July 2015)



Processing and Characterisation of (Ta,Hf)C Ultra-High Temperature Ceramics.

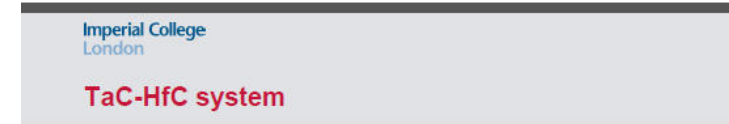
O. Cedillos¹, S. Grasso², D. Manara³, D.D. Jayaseelan¹,
 R. Konings³, M. Reece² and W.E. Lee¹

¹Centre for Advanced Structural Ceramics, Imperial College London, UK

²School of Engineering & Materials Science, Queen Mary University of London

³Institute for Transuranium Elements, Karlsruhe, Germany

Ultra-high Temperature Ceramics: Materials for Extreme Environment Applications III, Gold Coast Australia, April 13th 2015.



- TaC-HfC compounds extremely high melting (~4000°C).
- Some disagreement about T_m in literature.
- Information on properties is scarce.
- Difficult to process due to high temperatures needed.

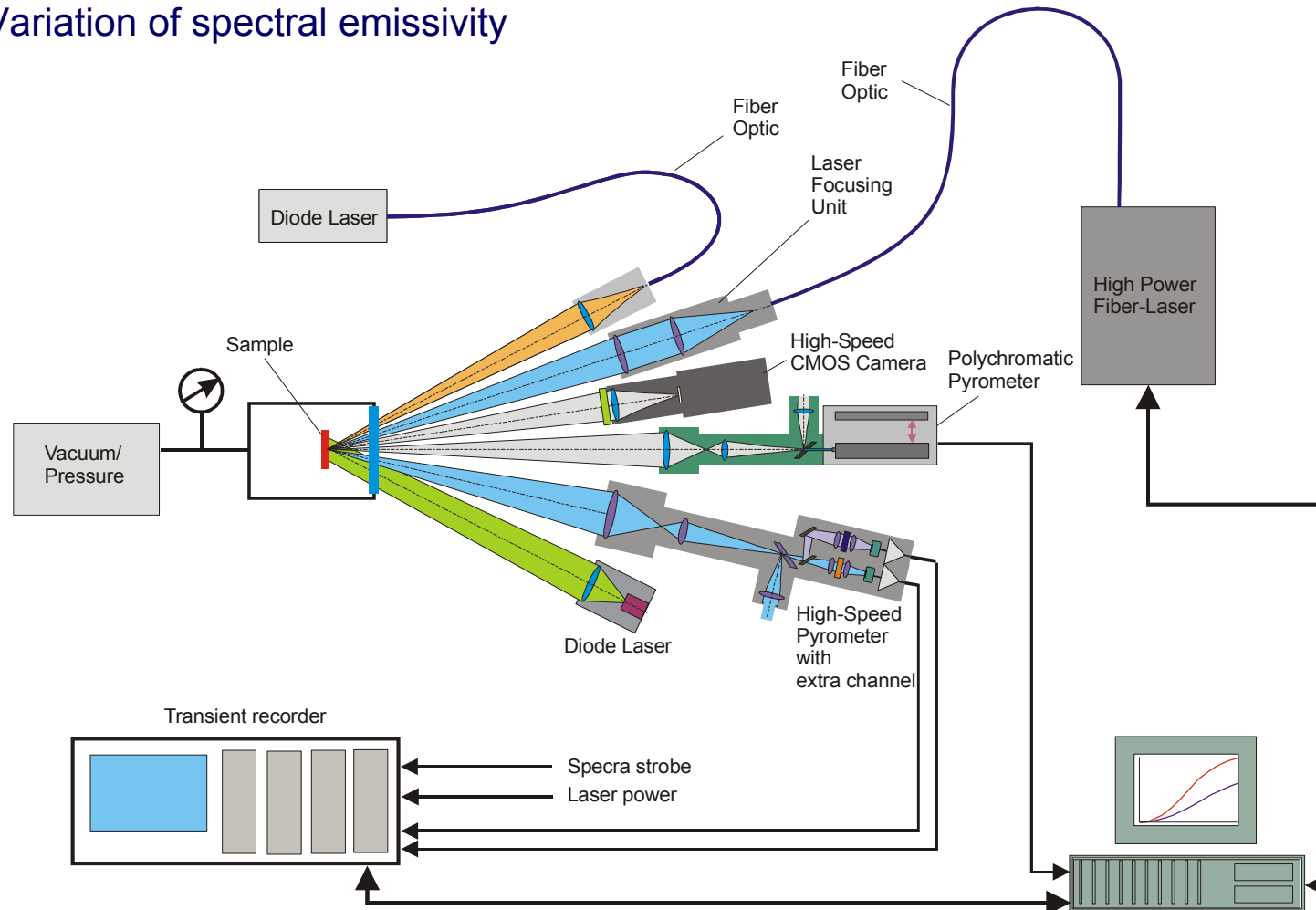


Conceptual Hypersonic Vehicle [1]

Phase	Crystal System	Structure Type	Space Group	Lattice parameter a (Å)
TaC	B1 Cubic	NaCl	Fm3m	4.456
HfC	B1 Cubic	NaCl	Fm3m	4.641

Laser-melting experimental set-up

- 5 kW continuous wave laser heating, pulse duration is of order of 1 s, focal spot $\varnothing 4$ mm;
- Temperature measurements are performed by high-speed spectropyrrometer;
- Melting/freezing detection is performed by:
 1. High-speed video camera with power illumination by 20 W diode laser
 2. Variation of surface reflection
 3. Variation of spectral emissivity



Temperature measurements: the method and its reliability

True temperature and emissivity measurements by spectropymetry.

The thermal radiation, $I(\lambda, T)$, detected by a fast spectropymeter is analysed by an on-line computer programme.

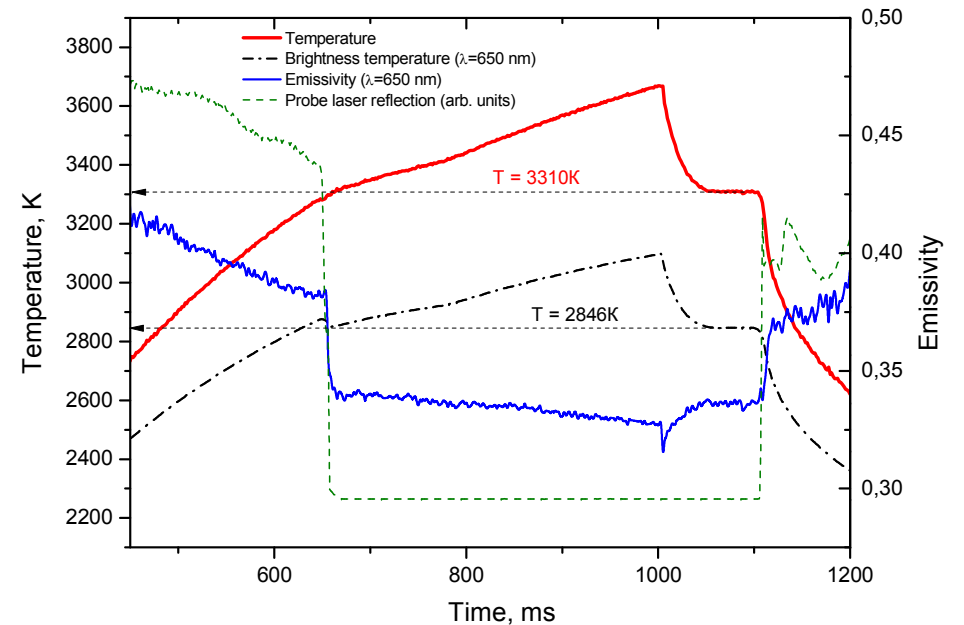
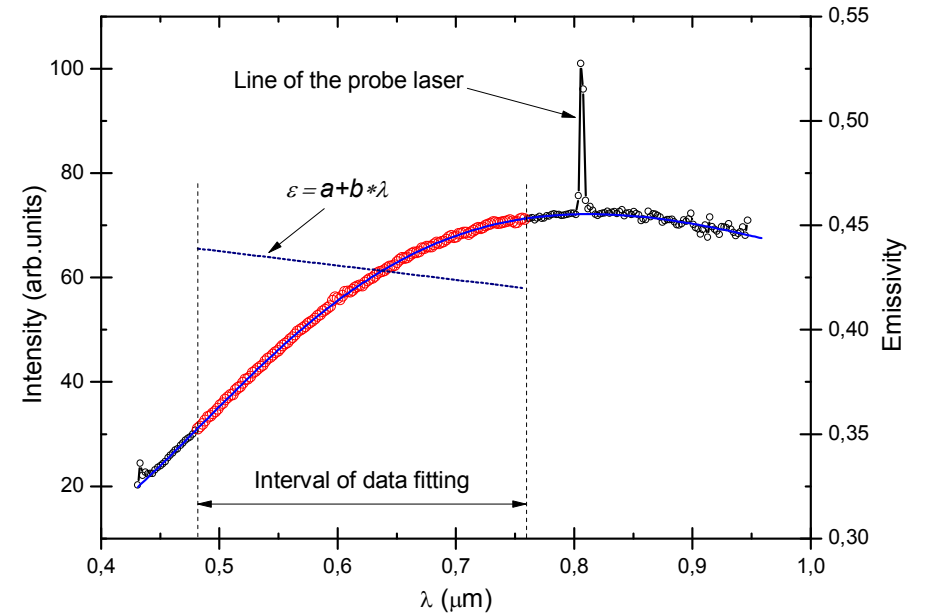
A function is selected to approximate the expected physical features of $\varepsilon(\lambda, T)$ based on different criteria such as analogies with known materials, etc.

$$I(\lambda, T) = P(\lambda, T) * \varepsilon(\lambda, T)$$

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

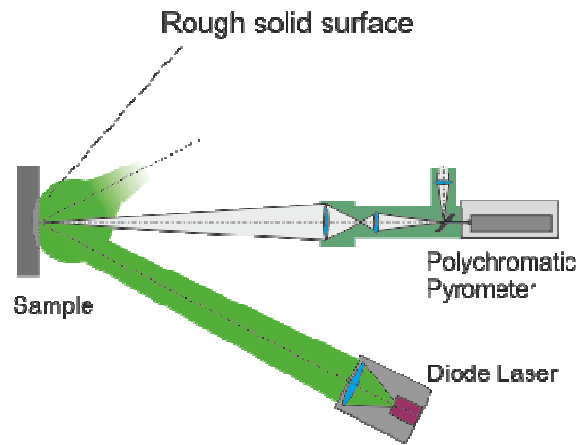
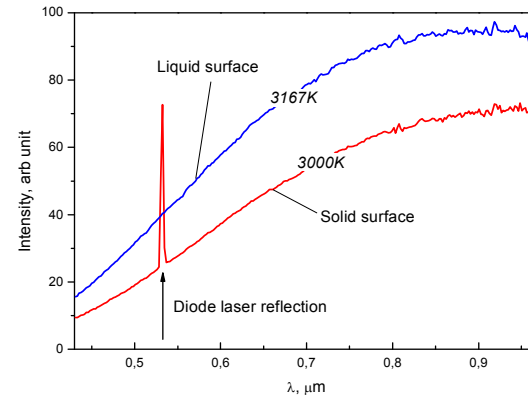
Check of the reliability of measurements using laser-melting of refractory metals: example with Tantalum

1. $T_{\text{melt}} = 3295 \text{ K}$ (IVTANTERMO)
2. $T_{\text{m(br)}}(650 \text{ nm}) = 2846 \text{ K} \pm 8 \text{ K}$ (Cezairliyan, et al, HT - HP; v. 8(1) p. 103-111; 1976)



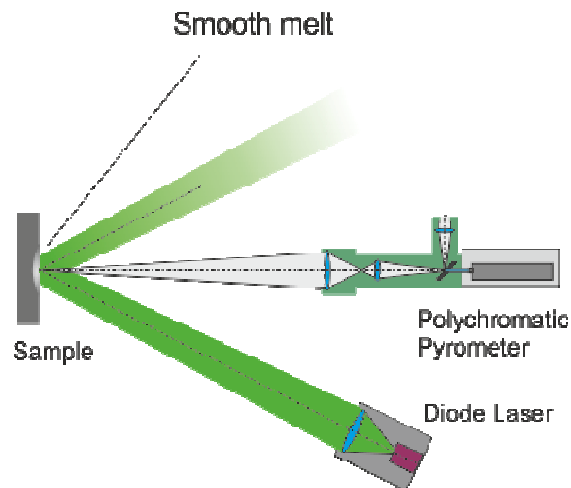
Optical measurements: Detection of melting/freezing by variations of surface reflection

Formation of liquid layer results in transition from a nearly diffuse reflection to a mirror-like reflection and vice versa. The extra light of diffuse reflection is detected by high-speed spectropymeter on the “wavelength of the probe diode laser.



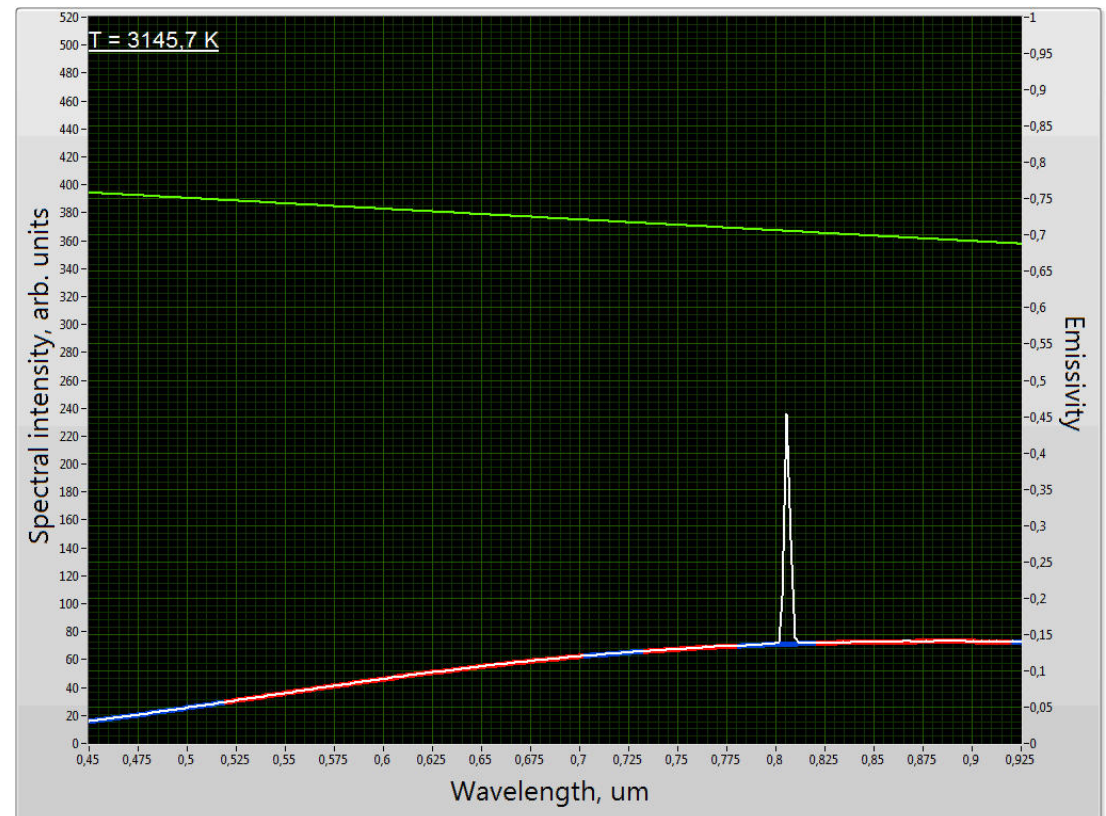
Solid sample surface or thin solid crust formed at crossing of *liquidus* line

Reflected light from the diode laser is detected by the spectropymeter.

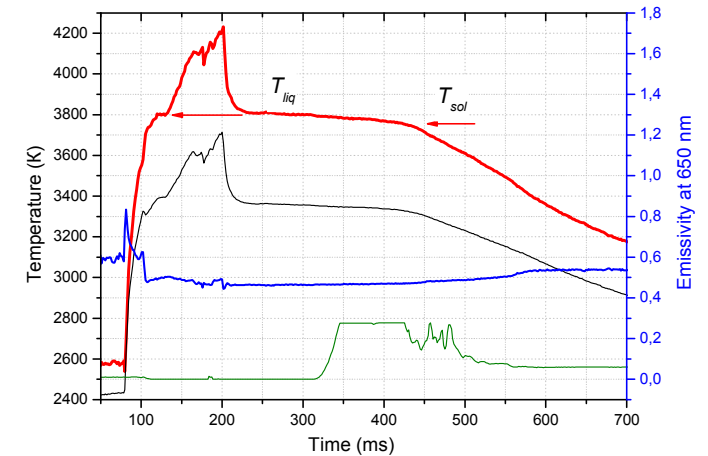
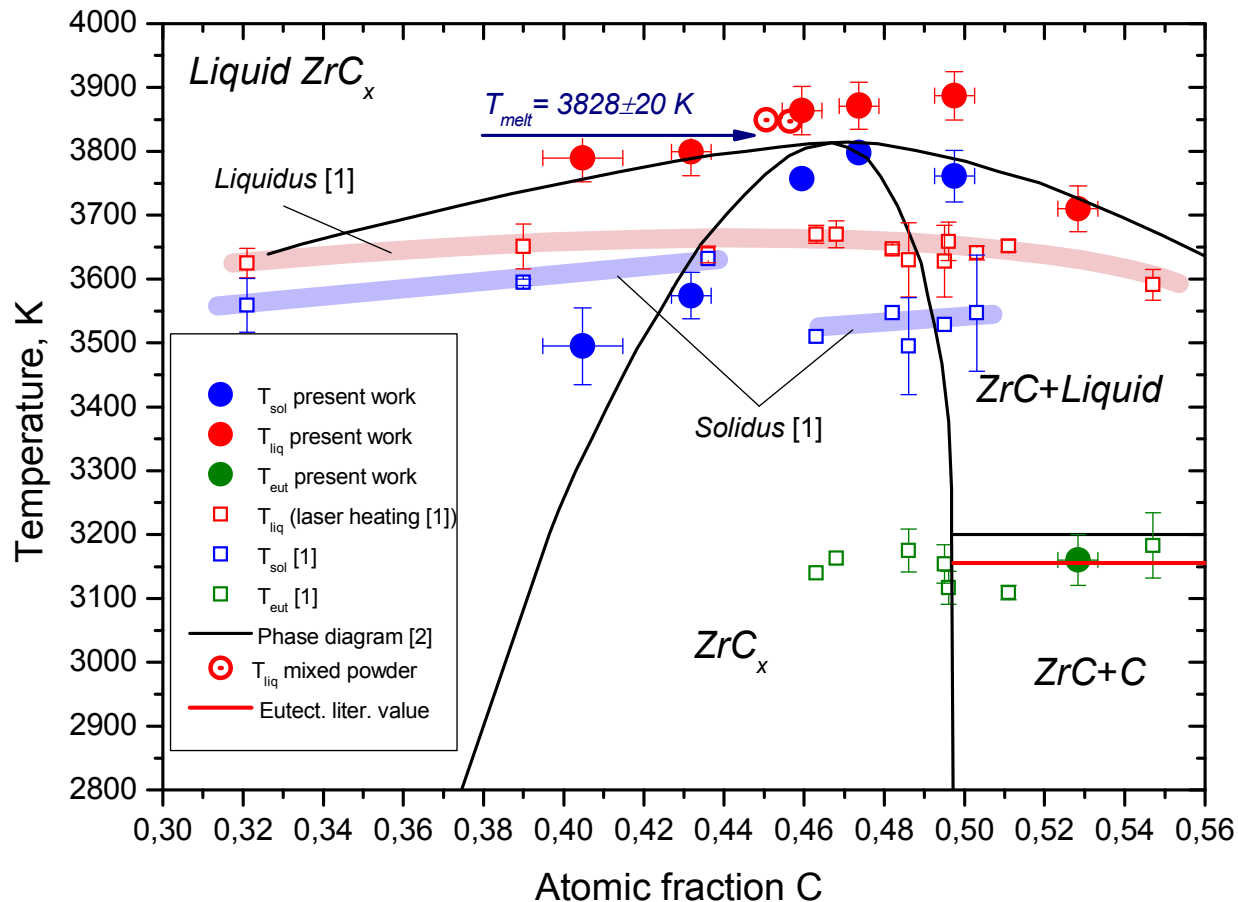


Liquid surface

Light from the diode laser ($\lambda=808$ nm) is not visible for the spectropymeter.



Zr – C phase diagram with laser-melting experimental data

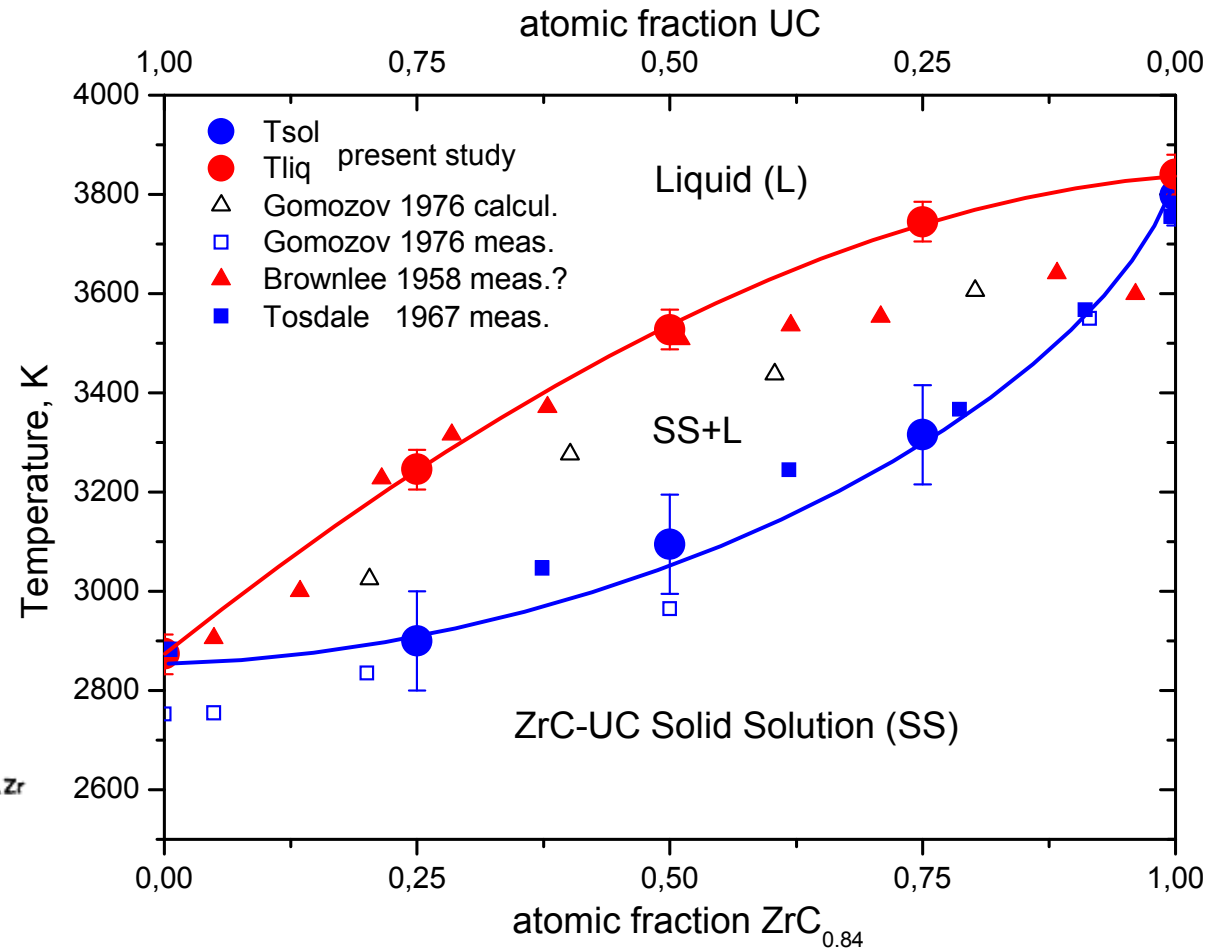
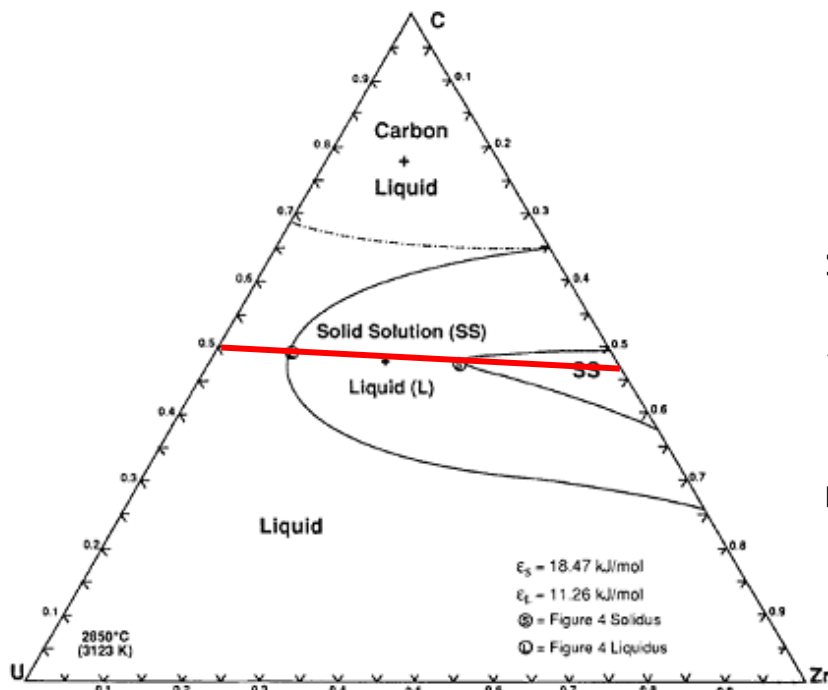


Sample with 55.6 at.% Zr: observation of liquidus and solidus

[1] H.Jackson, D. Jayaseelan, D. Manara, C.-P. Casoni, W.Lee Laser melting of zirconium carbide: determination of phase transitions in refractory ceramic systems J. of the Europ. Cer. Soc. 2013 Vol. 33.pp.1349– 1361 – *(ITU Karlsruhe, 2013)*

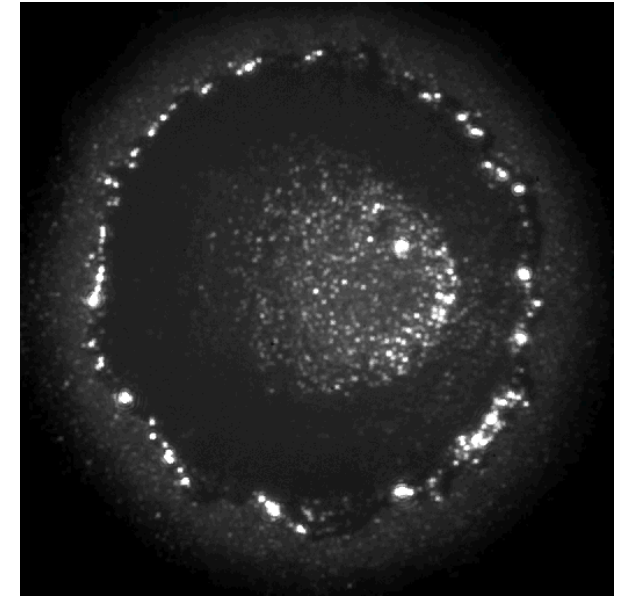
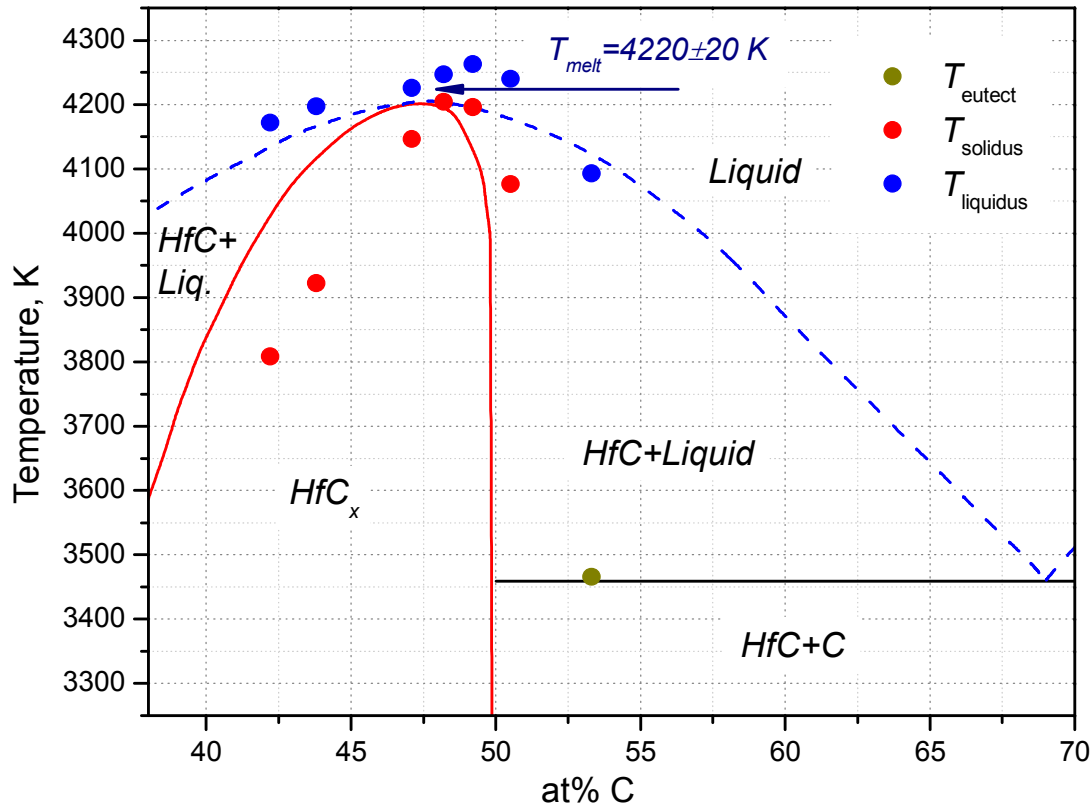
[2] Okamoto H.: "C-Zr (Carbon-Zirconium)", Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Ed., Ed. T.B. Massalski 1 (1990) pp.899-900

Плавление смешанного карбида: система ZrC-UC



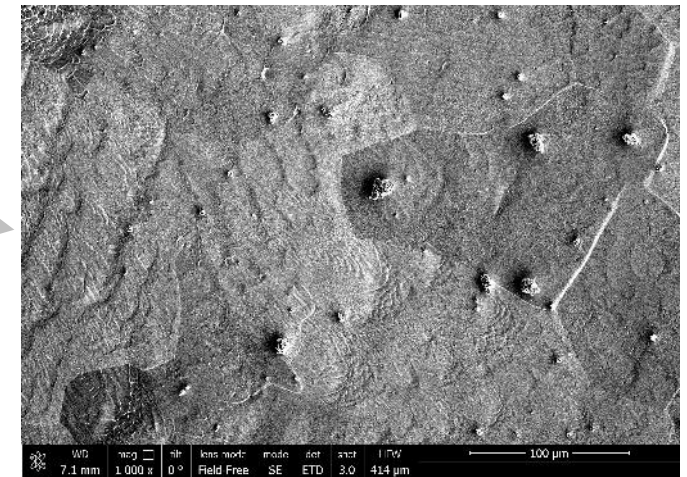
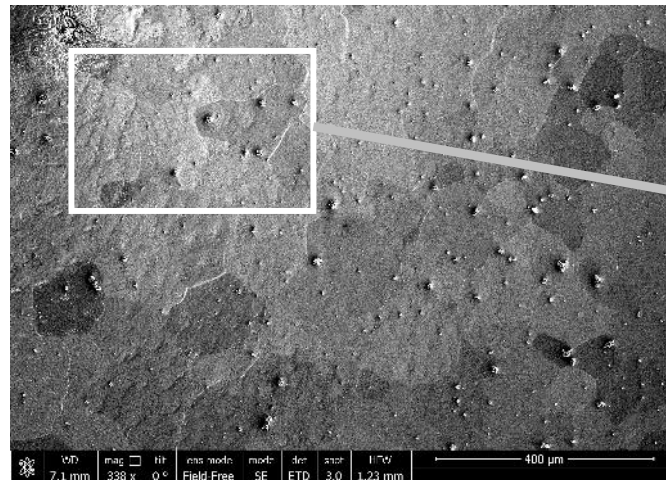
Впервые в рамках единого подхода определены параметры ликвидуса и солидуса системы ZrC-UC

Melting of Hafnium carbide

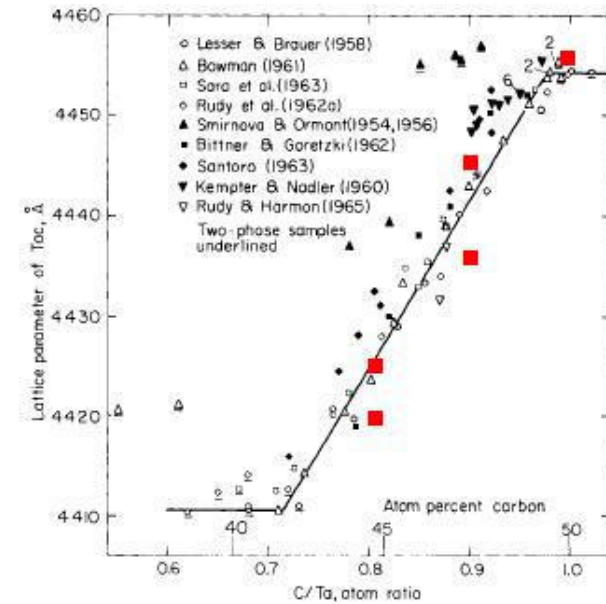
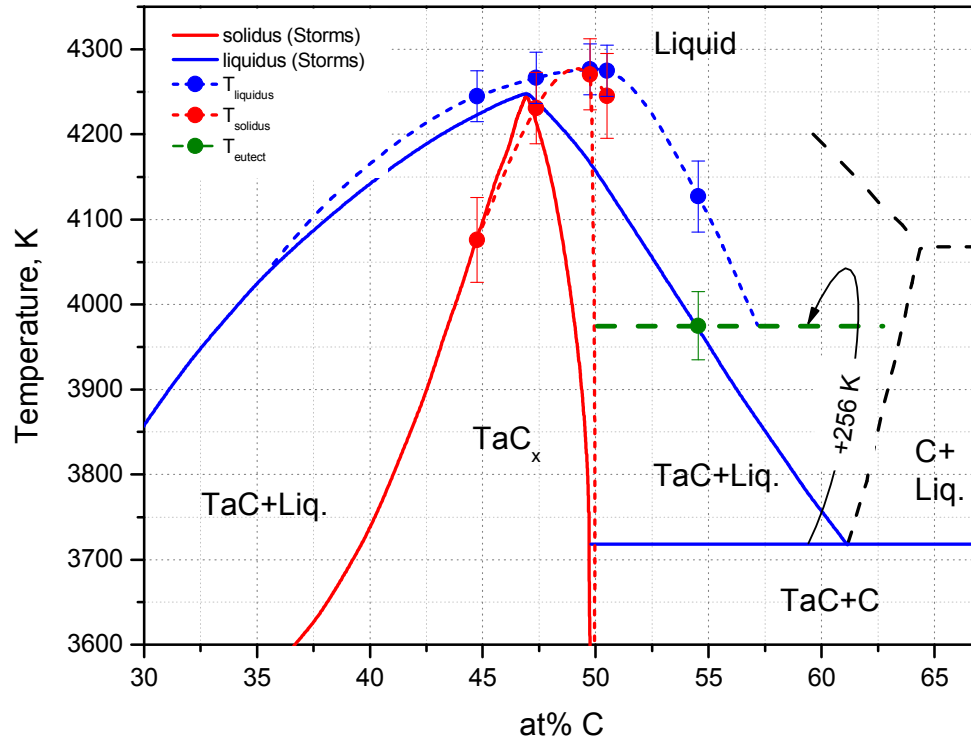


1 mm

SEM image of the solidified surface of HfC

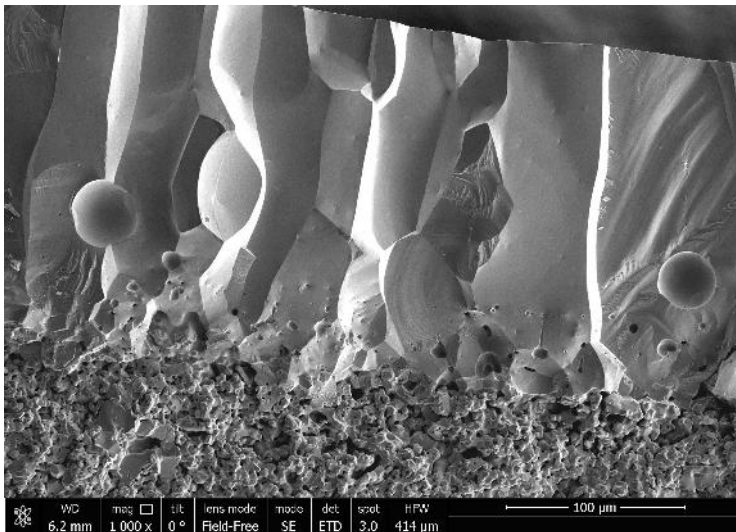


Melting of Tantalum carbide



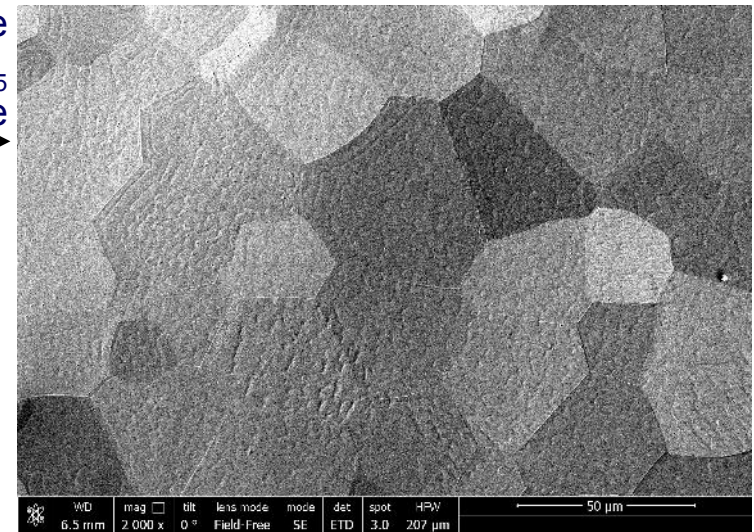
Lattice parameter of TaC_x

■ - present XRD data on molten TaC

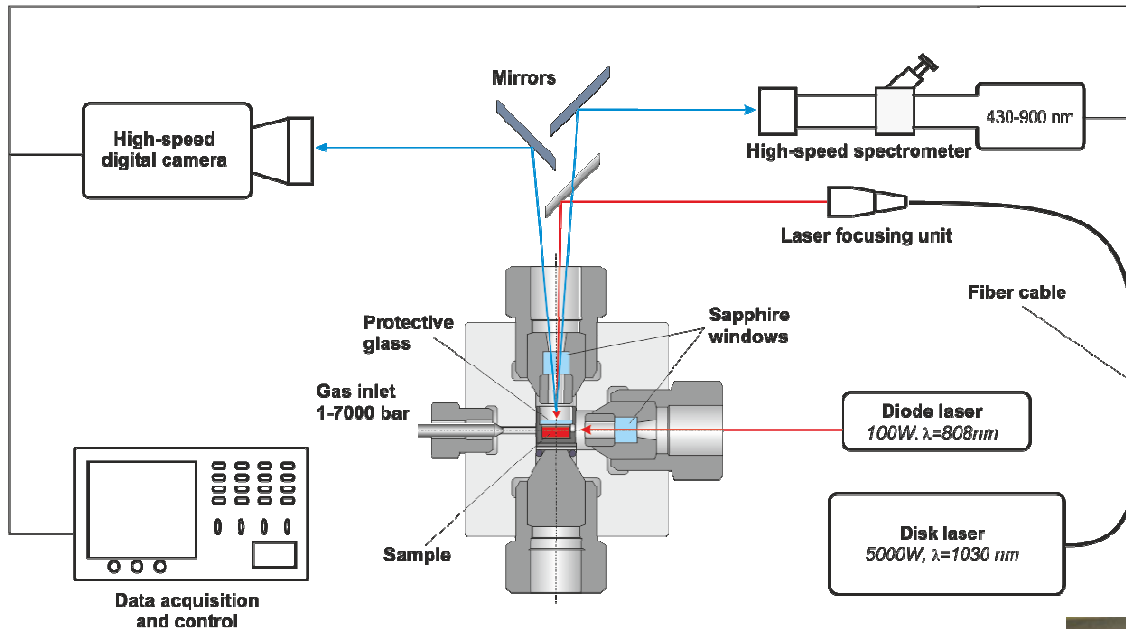


SEM image of the solidified surface of $TaC_{0.95}$ with dendrite structure

Broken $TaC_{0.95}$ sample (SEM image). The melt depth of the solidified liquid is ca. 200 μm .



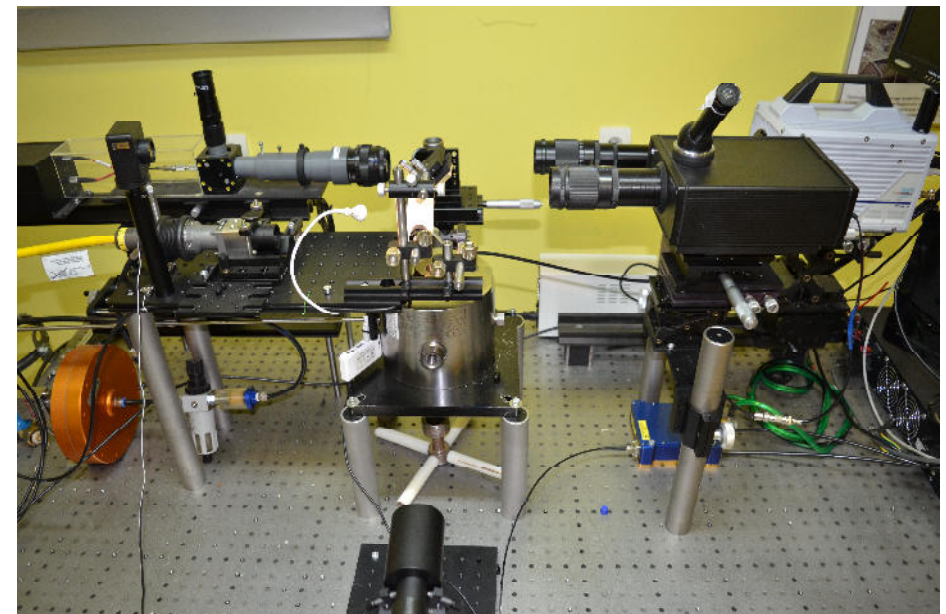
Плавление графита при давлении до 6 кбар



Установка предназначена для изучения лазерного плавления веществ при статическом давлении до 7 кбар.

Впервые проведены эксперименты по контролируемому лазерному нагреву при давлении до 6 кбар. Получены объективные доказательства плавления графита при высоком давлении.

- Дисковый лазер 150-5000W
- Лазер подсветки 808нм 5-100W
- Видеокамера, 250000 кадров в секунду
- Спектропирометр (пятно визирования 0.35 mm)
- Давление среды 1-7000 бар (He)



Зависимость температуры плавления графита от давления

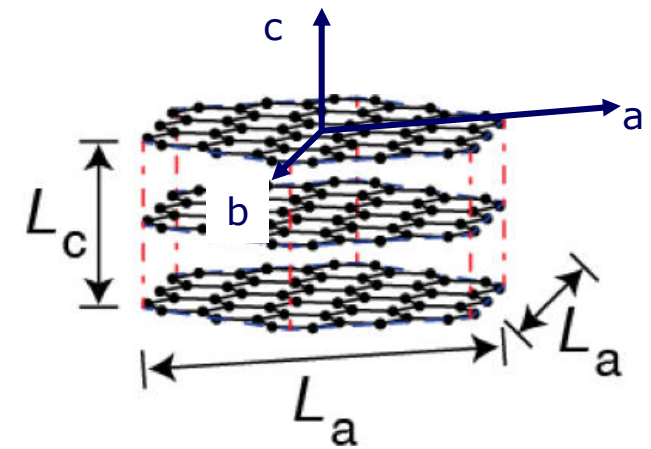
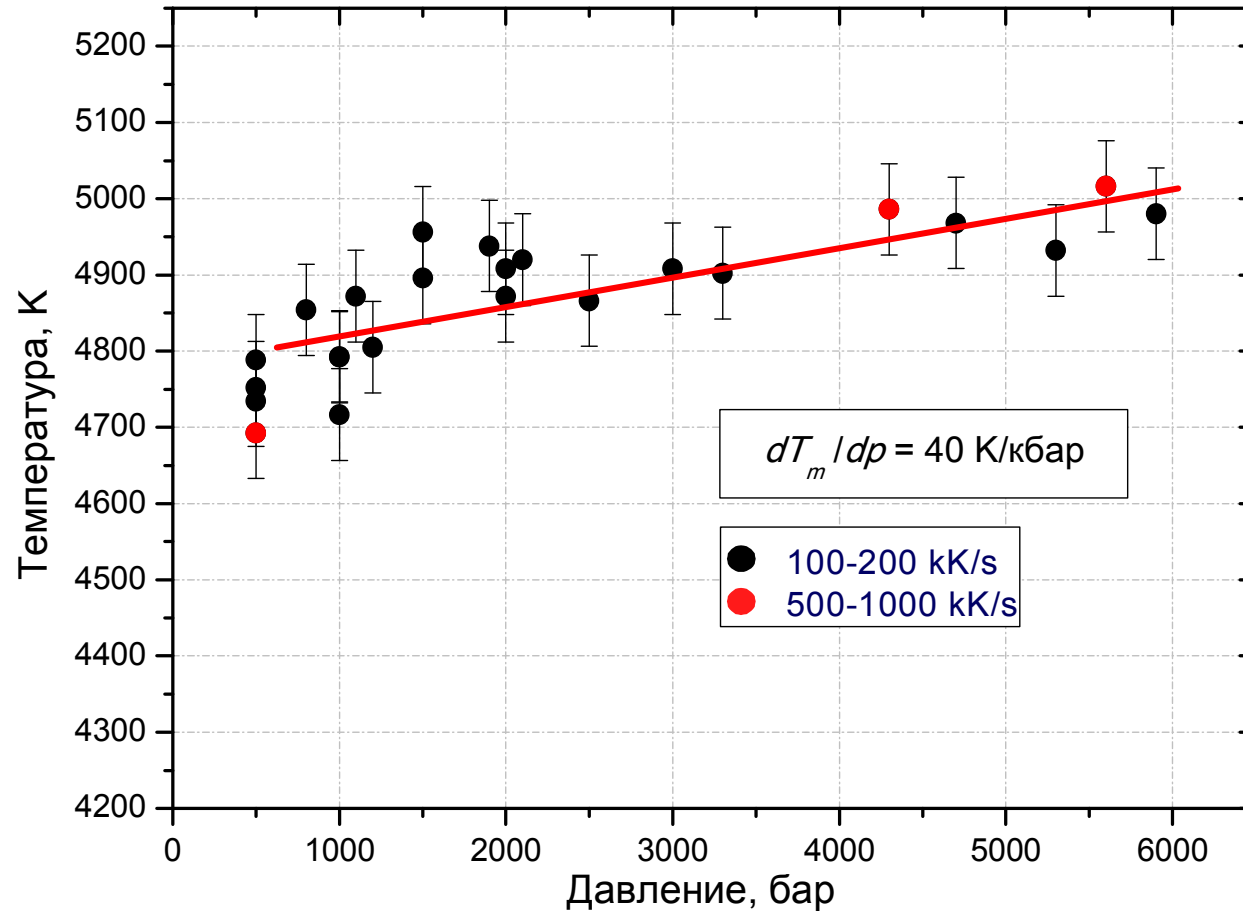
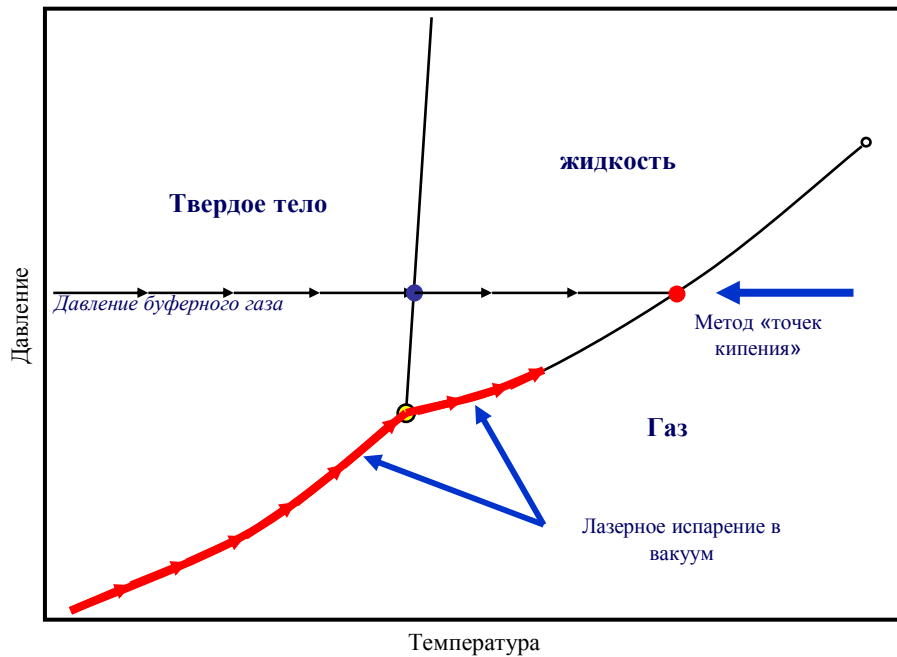


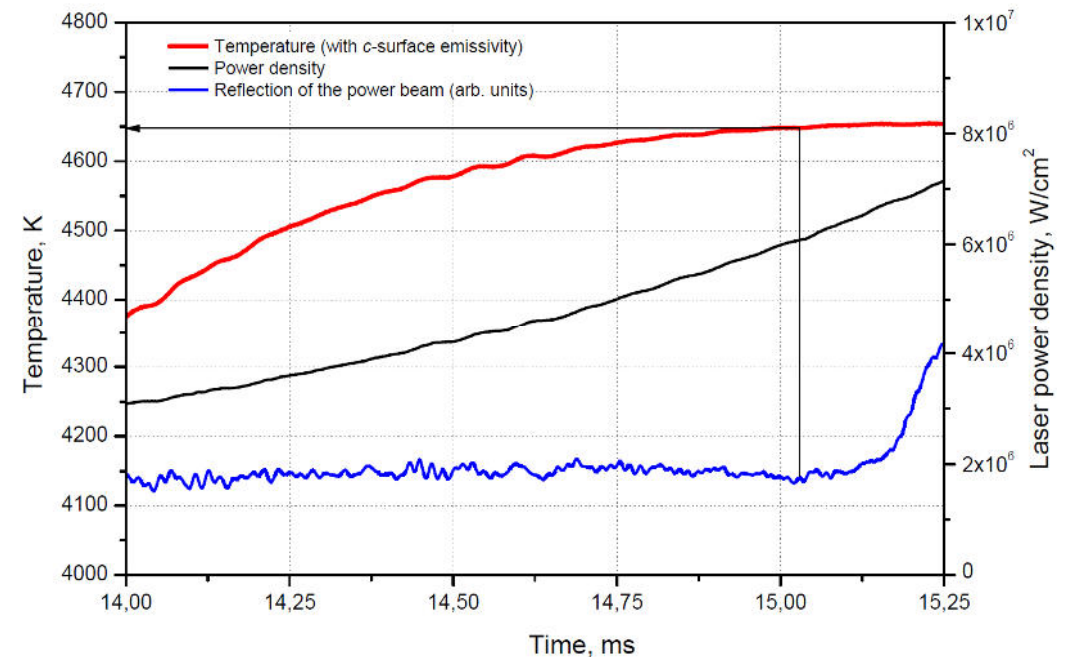
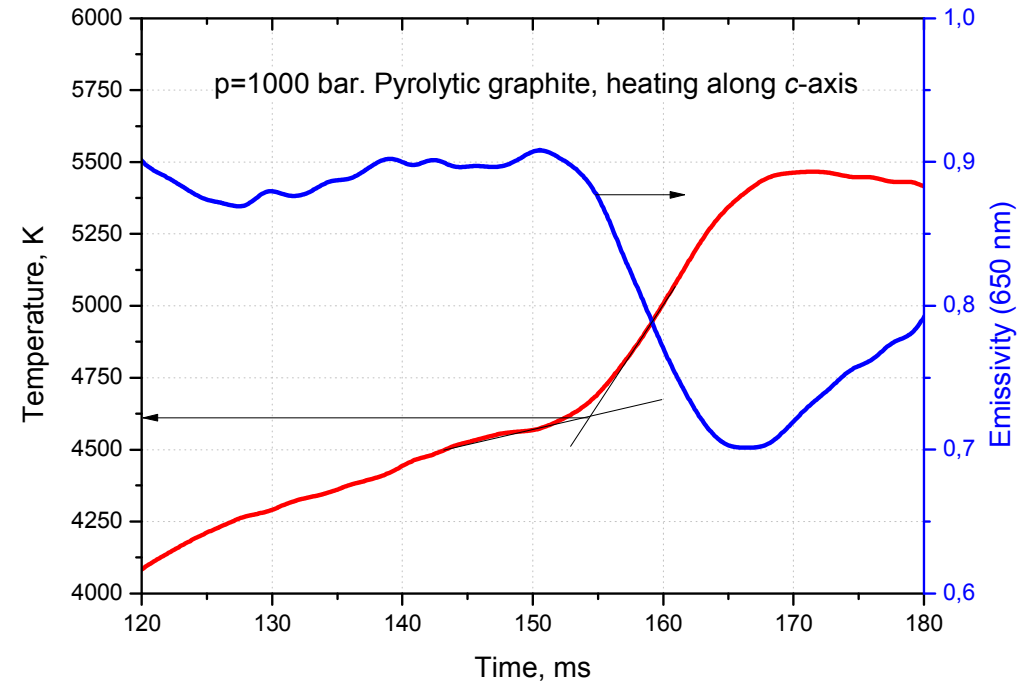
Схема кристалла графита и преимущественная ориентация плоскостей пирографита

Плавление графита наблюдается в двух принципиально различных режимах нагрева

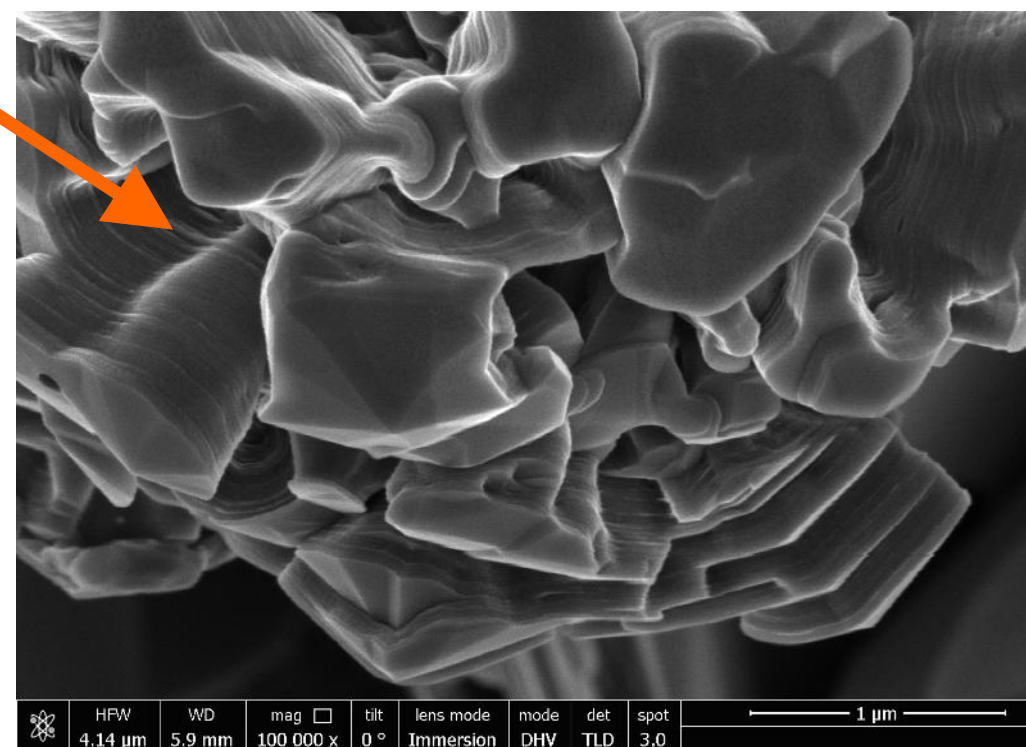
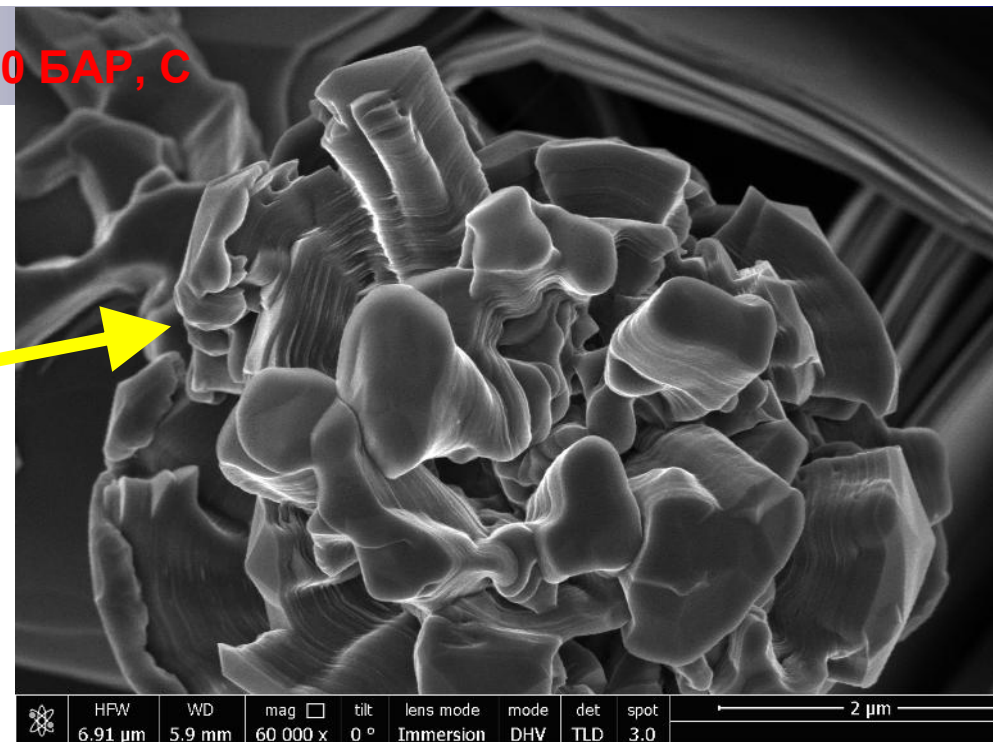
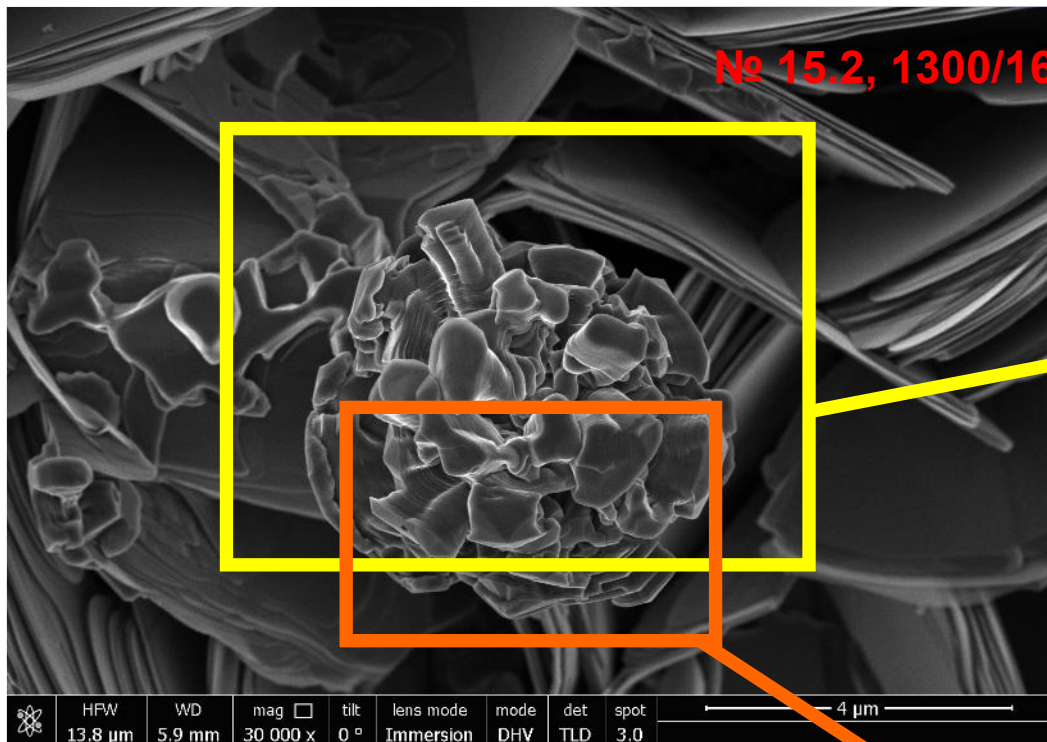
Высокое давление буферного газа →



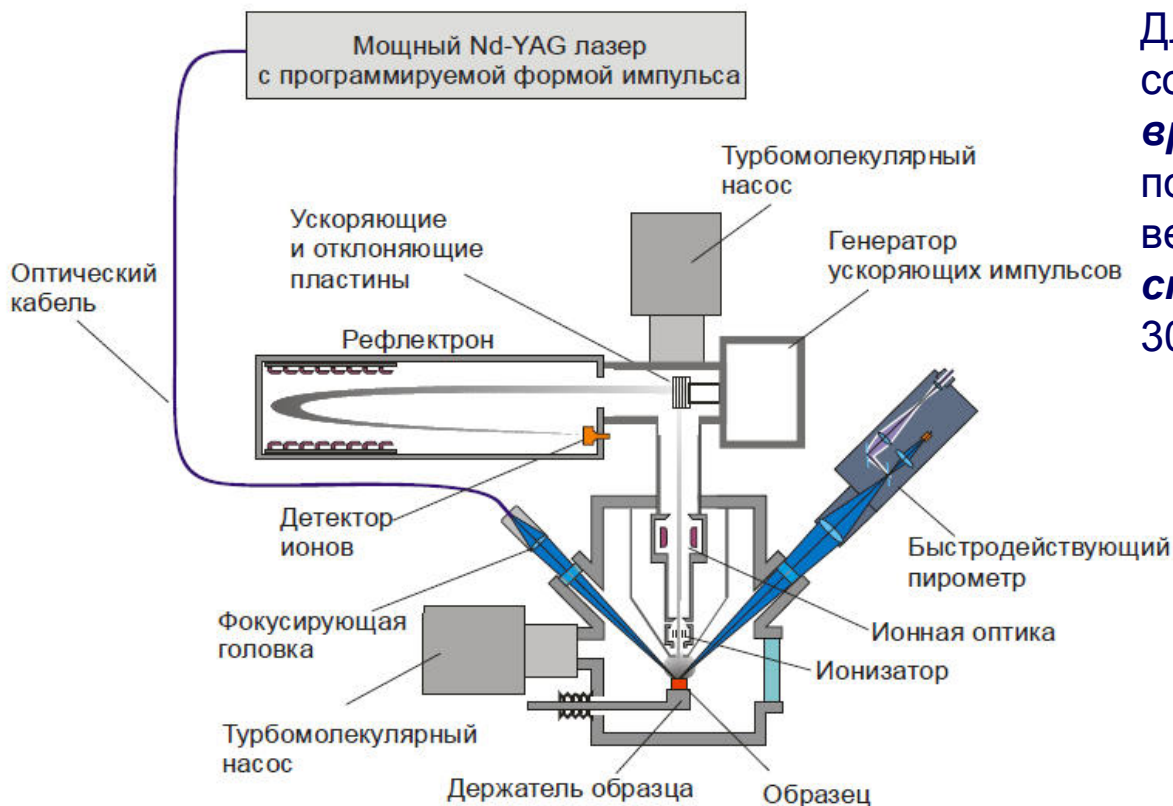
Нагрев в вакууме интенсивным излучением →



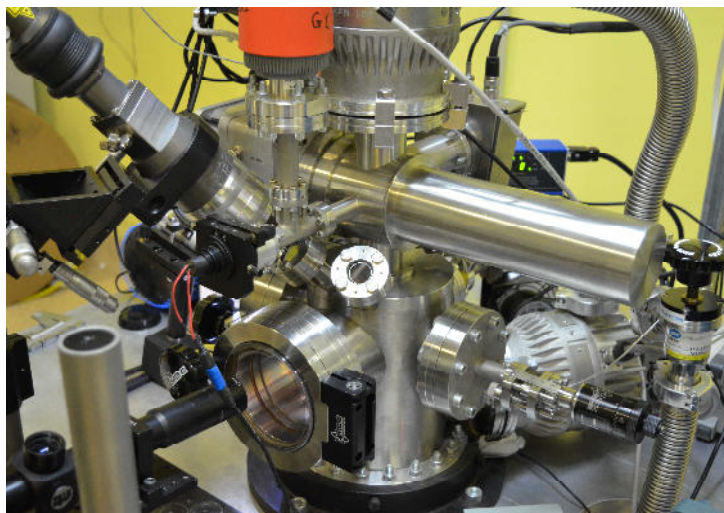
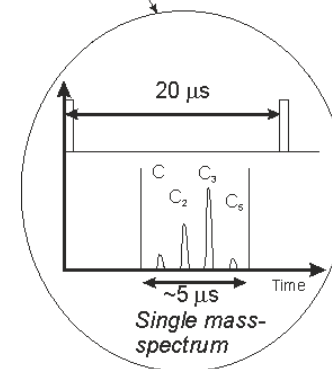
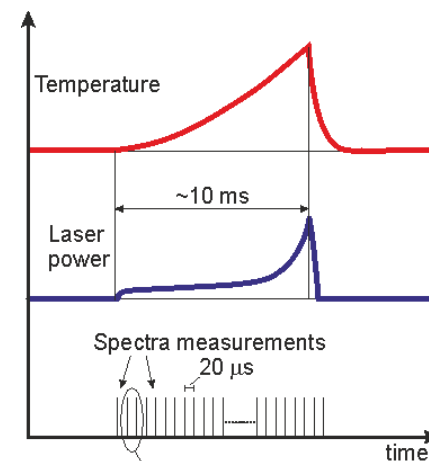
№ 15.2, 1300/1600 БАР, С



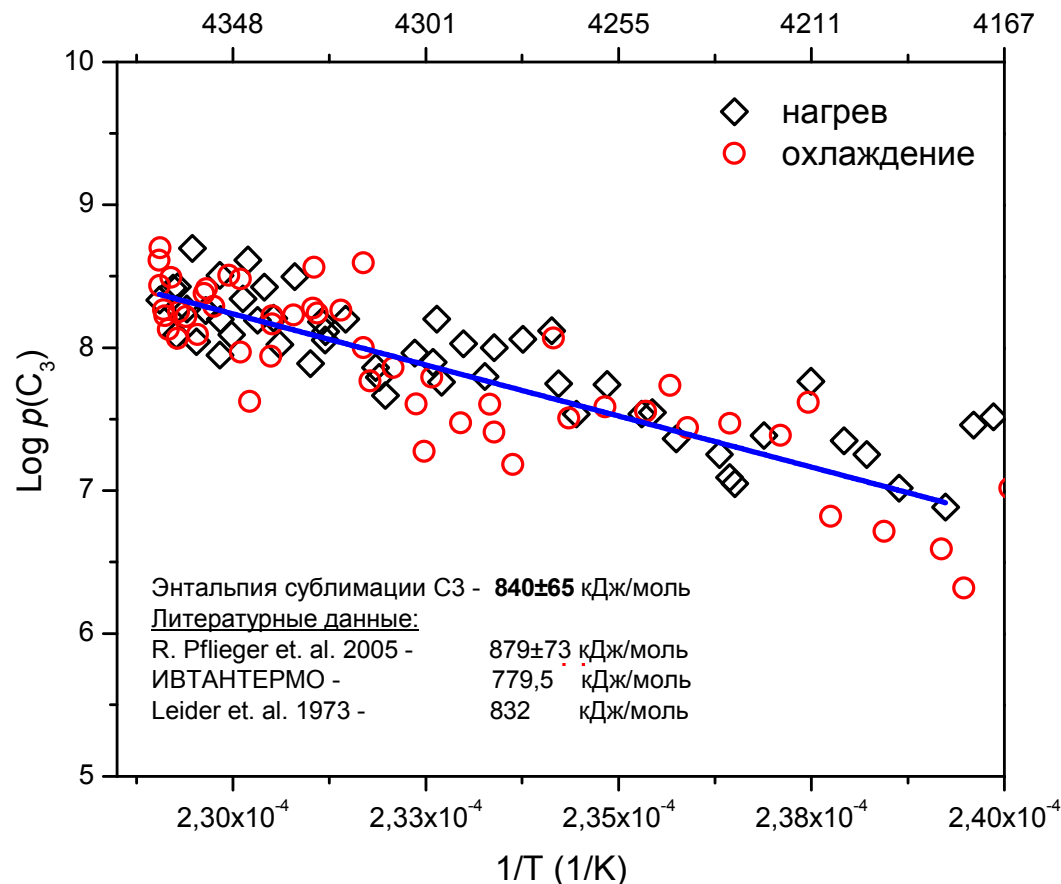
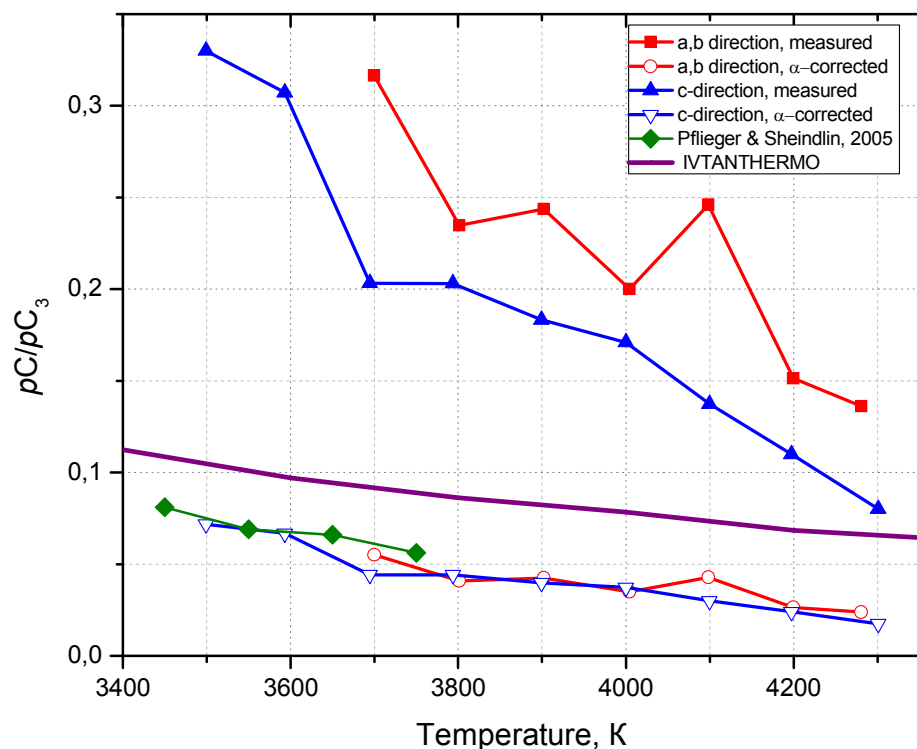
Впервые экспериментально
наблюдалось образование жидкого
углерода из пара при давлении
около 1000 бар и выше.



Для изучения состава пара применяется созданный в ОИВТ **высокоскоростной времяпролетный масс-спектрометр**, позволяющий получать масс-спектры вещества со скоростью **до 50000 спектров в секунду** в диапазоне от 10 до 300 атомных единиц массы.



Испарение C_3 и роль коэффициентов испарения отдельных компонент



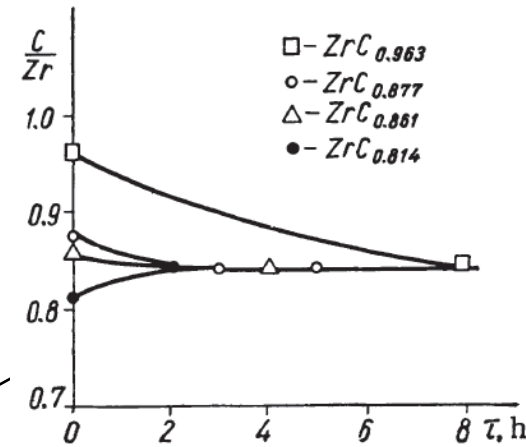
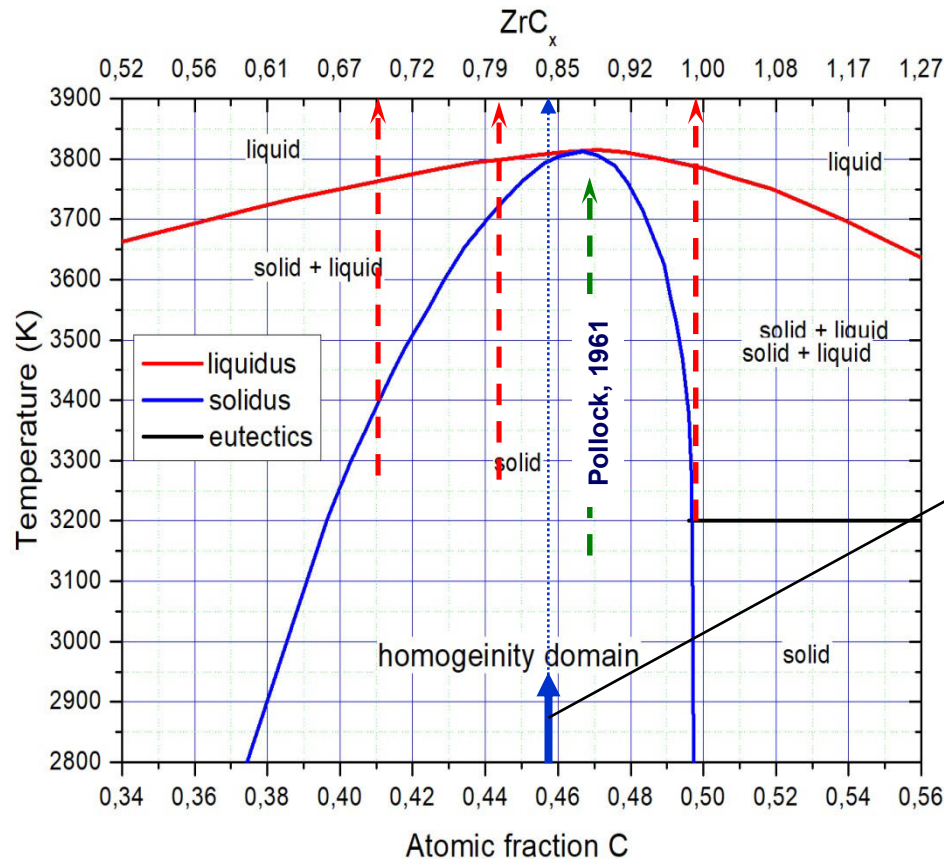
	α_c	α_{ab}
C_1	0,14	0,23
C_3	0,03	0,04
C_1/C_3	4,67	5,75

Коэффициенты испарения различных плоскостей графита: Burns R.P. et al, 1964.

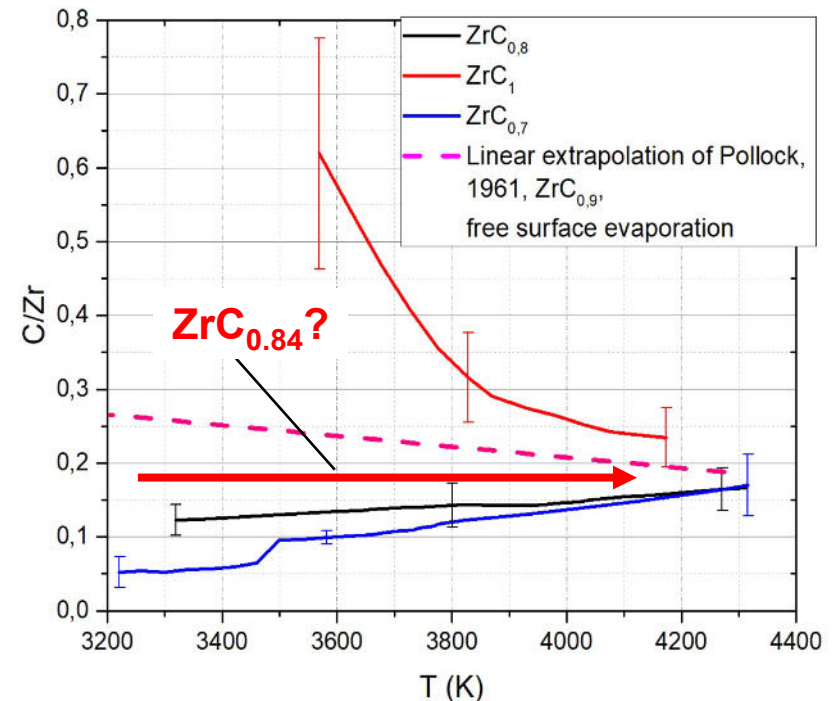
Впервые изучены особенности испарения в направлении с и ab осей графита до 4400 К.

Показано, что различие в соотношении молекулярных компонент в паре легко объясняется с привлечением экспериментальных данных по коэффициентам испарения. Последнее подтверждает, что **испарение происходит в квази-свободномолекулярном режиме.**

High-temperature laser-induced evaporation of ZrC_x

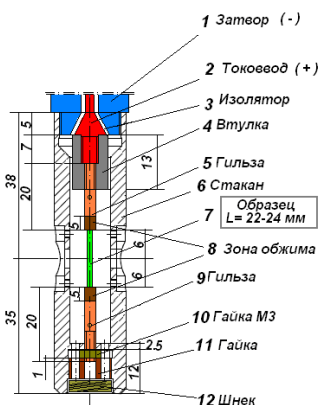
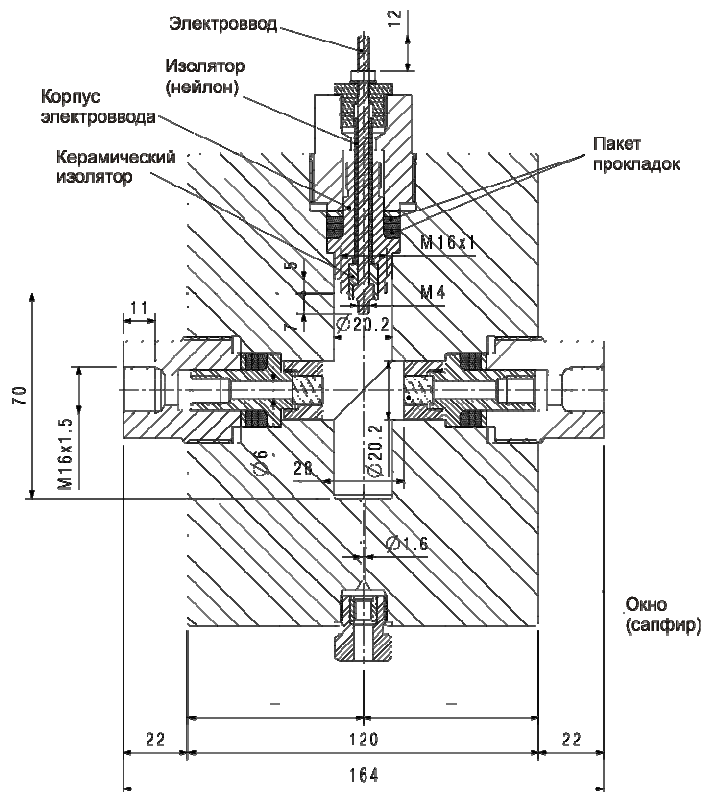


Congruent evaporation composition is $ZrC_{0.84}$ at 2610 K
 T. A. Nikol'skaya, R. G. Avarbe, and Yu. N. Vil'k in Refractory Carbides Ed. G. Samsonov, 1974

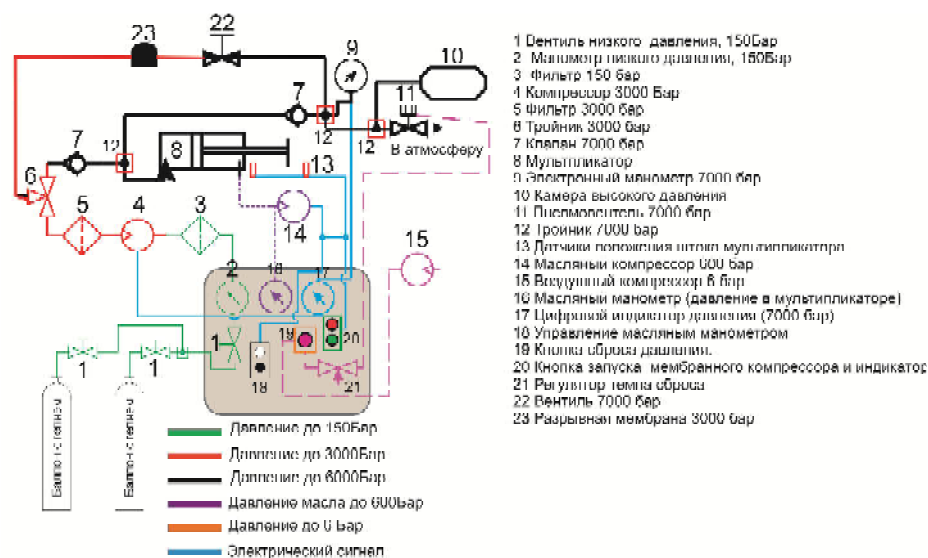
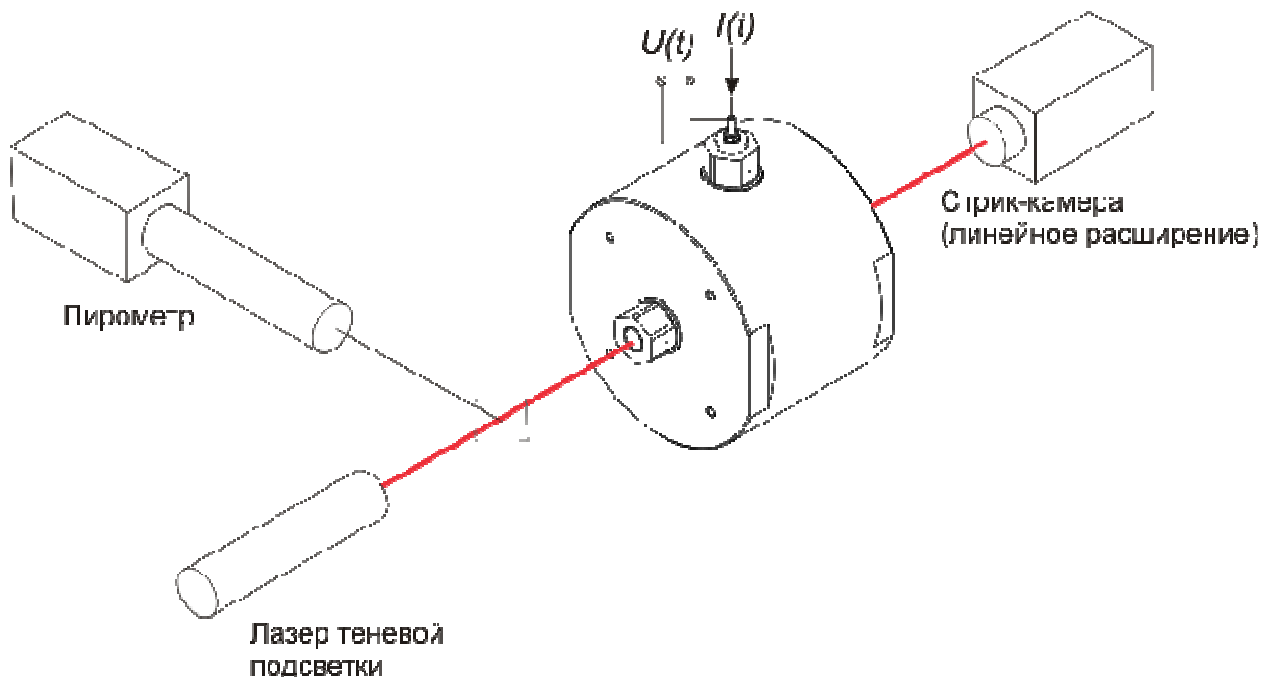


- C/Zr – ratio is likely to be independent of a speed and a sign of the sample temperature excursion (ascending or descending)
- C/Zr ratio for various starting compositions is approaching 0.2 at temperatures far above the melting point
- ***It is likely that congruent melting composition exhibits also congruent vaporization far above the melting point.***

Аппаратура для проведения эксперимента с «электровзрывом» при высоком давлении



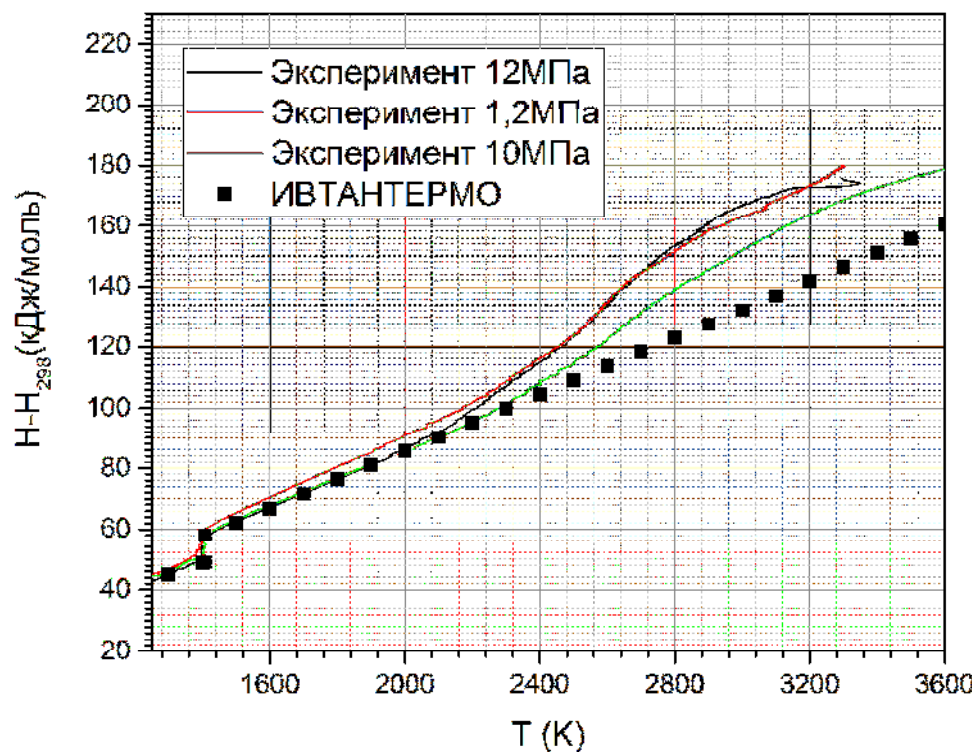
1. Зона обжима (поз.8) формируется клещами с матрицей "круг" или "многогранник" для сечения проводника 0.35 мм²



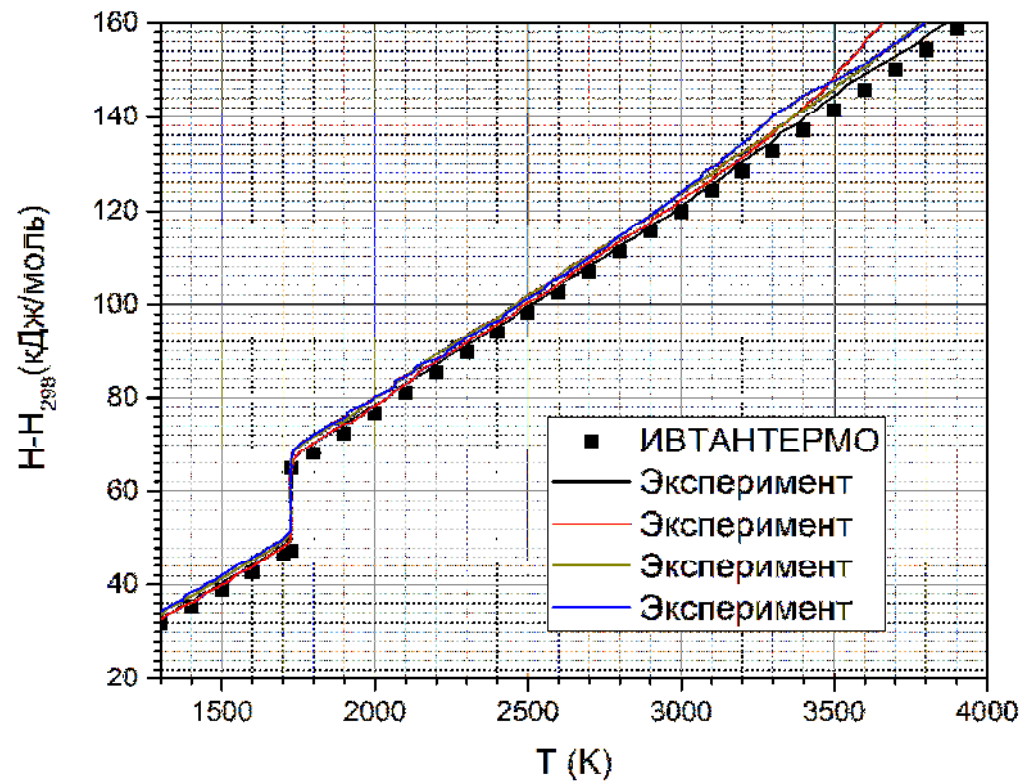
- 1 Вентиль низкого давления, 150Бар
- 2 Манометр низкого давления, 150Бар
- 3 Фильтр 150 бар
- 4 Компрессор 3000 Бар
- 5 Фильтр 3000 бар
- 6 Тройник 3000 бар
- 7 Клапан 7000 бар
- 8 Мультипликатор
- 9 Электронный манометр 7000 бар
- 10 Камера высокого давления
- 11 Пистолетный, 7000 бар
- 12 Тройник /УХУ бар
- 13 Датчик положения штифта мультипликатора
- 14 Масляный компрессор 600 бар
- 15 Воздушный компрессор 8 бар
- 16 Масляный манометр (давление в мультипликаторе)
- 17 Цифровой индикатор давления (7000 бар)
- 18 Управление масляным манометром
- 19 Кнопка сброса давления
- 20 Кнопка запуска мембранного компрессора и индикатор
- 21 Рычаг отбора пробы
- 22 Вентиль 7000 бар
- 23 Разрывная мембрана 3000 бар

Энтальпия урана и никеля

Для удаления оксидной пленки на поверхности урана была применена электрополировка образцов. Полученное значение излучательной способности в точке плавления составило около 0.35, что хорошо соответствует данным для большинства металлов.



Уран



Никель

Заключение

1. Создан комплекс методов и оборудования, позволяющий изучать свойства широкого класса материалов при предельных температурах. Исследования проводятся в интересах предприятий атомной и аэрокосмической отрасли. Достигнутые параметры и точность измерений превышают лучшие мировые достижения.
2. Впервые проведено комплексное исследование фазовых диаграмм наиболее тугоплавких веществ. Подтверждены данные ряда работ середины 60-х годов, что наиболее тугоплавким веществом является карбид тантала.
3. Впервые обнаружена уникально высокая температура эвтектики системы TaC-C, составляющая около 4000 К. Это создает предпосылки для создания особо тугоплавких покрытий для УУКМ.
4. Впервые осуществлено прямое наблюдение процесса плавления графита и определена излучательная способности жидкого углерода. Обнаружена возможность перехода пар→жидкий углерод при давлении свыше 500 бар. Подтверждено предположение о существенном изменении свойств жидкого углерода в диапазоне давлений 100-3000 бар. Впервые наблюдалось плавление графита в вакууме при воздействии потоков энергии до 10^7 Вт/см².
5. Проведены первые успешные эксперименты по импульсному изобарическому нагреву металлического урана. Диапазон измерений будет расширен до температур свыше 4000 К и давлений до 7 кбар.



Спасибо за внимание!