

3. Euler J. Über das Wärmeleitvermögen künstlich hergestellter Graphitstifte bei Temperaturen zwischen 3300 und 2700 K // Die Naturwissenschaften. 1952. Jg. 39. Heft 24. S. 568—569.

4. Rasor N. S., McClelland J. D. Thermal property measurements at very high temperatures // Rev. Sci. Instrum. 1960. V. 31. N 6. P. 595—604.

5. Асиновский Э. И. и др. О параметрах плавления углерода // Теплофизика высоких температур. 1998. Т. 36. № 5. С. 740—745.

6. Костановский А. В., Зеодинов М. Г., Костановская М. Е. Экспериментальное определение излучательной способности изотропного графита при температурах выше 2300 К // Теплофизика высоких температур. 2001. Т. 39. № 1. С. 163—165.

7. Асиновский Э. И., Кириллин А. В., Костановский А. В. Экспериментальное исследование термических свойств углерода при высоких температурах и умеренных давлениях // УФН. 2002. Т. 172. № 8. С. 931—944.

8. Асиновский Э. И. и др. Исследование фазовых превращений на поверхности графита методом стокс-поляриметрии // Теплофизика высоких температур. 2006. Т. 44. № 3. С. 401—410.

9. Пат. 2419782 РФ. Способ определения температурной зависимости коэффициента теплопроводности твердых изотропных электропроводящих материалов / А. В. Костановский, М. Е. Костановская, М. Г. Зеодинов // Изобретения. Полезные модели. 2011. № 15.

10. Тамм И. Е. Основы теории электричества. М.: Наука, 1976.

Дата принятия 14.04.2011 г.

546.261

## Измерение теплофизических свойств карбидов циркония и тантала при высоких температурах (до и выше точки плавления)

С. В. ОНУФРИЕВ, А. И. САВВАТИМСКИЙ, В. И. ЯНЧУК

Объединенный институт высоких температур РАН (ОИВТ РАН), Москва, Россия, e-mail: s-onufriev@yandex.ru, komitet@iht.mpei.ac.ru

Представлены описание установки и результаты исследования удельного электрического сопротивления карбидов циркония и тантала в твердом и жидком состояниях в зависимости от удельной введенной энергии. Даны оценки теплоты плавления карбидов. Исследование выполнено методом импульсного электрического нагрева образцов, вырезанных из массивных блоков, и пленочных образцов, нанесенных на подложку.

**Ключевые слова:** карбиды циркония и тантала, импульсный электрический нагрев, удельные электрическое сопротивление и введенная энергия, теплота плавления.

The description of installation and the results of study of resistivity of carbides of zirconium and tantalum in solid and liquid state depending on specific inserted energy are presented. The estimations of carbides melting heat are given. The study is carried out by a method of pulse electrical heating of the samples cut out from massive blocks and the film samples coated on a substrate.

**Key words:** zirconium and tantalum carbides, pulse electrical heating, resistivity, specific inserted energy, melting heat.

Карбиды входят в число высокотемпературных соединений, применяемых в атомной промышленности (матрицы ядерных топлив), космической и авиационной технике (сопловые аппараты). Поэтому существует острая потребность в экспериментальном исследовании их высокотемпературных свойств, включая область плавления. Литературные данные для карбида тантала в этой области температур практически отсутствуют (в отличие от карбида циркония). Свойства карбидов при высоких температурах, приведенные в справочных изданиях, например [1], получены в основном расчетным методом или при помощи экстраполяции.

Учитывая высокие температуры плавления карбидов (около 3700 К для ZrC и 4100 К для TaC), наиболее приемлемым методом исследования их свойств при высокой температуре является быстрый нагрев током. Преимущества этого метода: сравнительно простое получение высоких температур, небольшие тепловые потери всех видов, малый рас-

ход материала, приемлемая погрешность измерений 4 % для электрического сопротивления и 6 % для введенной энергии.

В представленной работе методом быстрого нагрева током были исследованы образцы ZrC и TaC размерами 0,3×0,3×(10–15) мм, вырезанные из массивных блоков. Этим же методом впервые исследованы образцы Ta и TaC, изготовленные в виде пленок, напыленных на подложки. Необходимость исследования таких образцов вызвана не только сложностью приготовления образцов малого сечения из спеченного материала, но и тем, что карбиды часто используются в виде покрытий малой толщины (например, в микротрещлах). Поэтому требуется изучать свойства таких покрытий. Опробование предложенной методики было выполнено на образцах Ta и TaC, напыленных на кварцевые подложки.

**Описание установки и образцов.** Эксперименты проводили в два этапа. На *первом этапе* использовали образцы в виде прямоугольного параллелепипеда с размерами  $0,3 \times 0,3 \times (10-15)$  мм, вырезанные из блоков спеченных ZrC и TaC. Опыты проводили на воздухе и в воде. Применяли установку, описанную в [2], с емкостным накопителем энергии, которая позволяла получать разрядные токи через образец силой до 15 кА и нагревать образцы до и выше температуры плавления за время 6—10 мкс. Цепь разряда замыкалась с помощью вакуумного разрядника типа РВУ-3, которым управляли при помощи тиратрона типа ТГИ1-1000/25. Ток, протекающий через образец, регистрировали монитором типа Pearson Electronics A-110, а сигнал с него вместе с напряжением на образце — осциллографом типа Tektronix TDS 3034В.

Содержание металла и углерода в исходных блоках спеченных карбидов определяли микросондовым анализом по стандартным методикам. Средние по трем точкам составы ZrC, TaC и их плотности приведены в табл. 1.

Таблица 1

Состав спеченных образцов карбидов

Карбид	Содержание С (свободного + связанного), % мас.	Содержание металла, % мас.	Плотность, г/см <sup>3</sup>
ZrC	14	86,2	6,6
TaC	22,4	78,1	12,67

Фазовый состав образцов ZrC и TaC был исследован методом рентгеноструктурного анализа на установке типа ДРОН-2 по стандартной методике. В образцах обоих карбидов доминирующими фазами являются хорошо кристаллизованные ZrC и TaC с параметрами решеток  $0,4691 \pm 0,0001$  и  $0,4454 \pm 0,0001$  нм, соответственно. Размер кристаллитов в ZrC превышал 100 нм, а в TaC он варьировался от 24 до 48 нм. В ZrC были обнаружены признаки свободного аморфного углерода, а в TaC — кристаллического свободного углерода с низкой степенью упорядоченности.

На *втором этапе* исследований были проведены пробные эксперименты с напыленными образцами TaC. Исходным материалом служил описанный выше спеченный TaC, который наносили на подложки методом магнетронного напыления. Методику исследований предварительно отработывали на образцах напыленного Ta. Эксперименты выполняли в воде. Для получения амплитуды импульса тока до 5—7 кА схема установки была изменена и имела вид, показанный на рис. 1, а. Схема измерения силы тока, протекающего через образец, и напряжения на образце была такой же, как в [2].

В этих опытах дополнительно регистрировали излучение с поверхности пленочных образцов Ta, что позволило зафиксировать начало и окончание их плавления. Схема регистрации излучения приведена на рис. 1, б.

Напыленные образцы имели толщину 1—7 мкм. Размеры кварцевых подложек (из кварца КВ) были  $3,6 \times 8 \times 14$  мм, поперечные размеры пленочного образца  $8 \times 14$  мм. Образец помещали между медными пружинными токоподводами и для улучшения контакта зажимали изолированной струбциной через прокладки, изготовленные из алюминиевой фольги. В этих опытах для нагрева и плавления пленочного образца требовался импульс тока амплитудой около 1 кА и длительностью 2—4 мкс.

Состав напыленных образцов TaC определяли тем же методом, что и спеченных образцов. Состав и плотность напыленных образцов приведены в табл. 2.

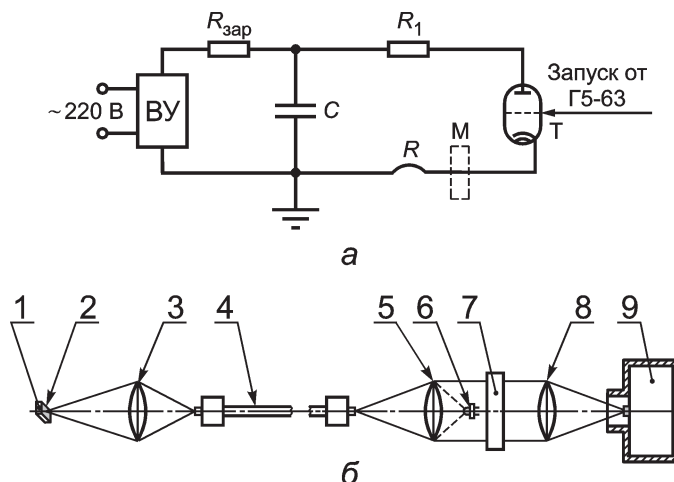


Рис. 1. Схема установки:

а — электрическая схема: ВУ — выпрямительная установка ВС-20-10;  $R_{\text{зар}}$  — зарядный резистор (200 кОм); С — конденсатор типа ИКМ50-3 (12 мкФ);  $R_1$  — дисковые балластные сопротивления (3 Ом); R — исследуемый образец; M — монитор тока типа А-110 (Pearson Electronics); Т — тиратрон ТГИ1-1000/25; б — схема регистрации излучения: 1 — подложка; 2 — напыленный образец; 3 — фокусирующая линза; 4 — световод; 5 — коллимирующая линза; 6 — светодиод (вводится при юстировке образца); 7 — интерференционный фильтр ( $\lambda = 856$  нм;  $\Delta\lambda = 11,5$  нм); 8 — фокусирующая линза; 9 — быстродействующий фотодетектор типа PDA10A-EC (THORLABS)

Таблица 2

Состав и плотность напыленных образцов TaC

Номер точки на образце	Содержание С (свободного + связанного), % мас.	Содержание Ta, % мас.	Плотность, г/см <sup>3</sup>
1	9,67	89,98	9,65
2	8,91	89,93	
3	9,12	90,24	
Среднее	9,23	90,05	

**Результаты исследования.** Результатами исследования являются зависимости удельного электрического сопротивления  $\rho$  образцов от удельной введенной энергии, которую с учетом малости тепловых потерь (не более 1 %) считали

равной джоулевой энергии  $E(t) = \frac{1}{\gamma} \int_0^t i(t)U(t)dt$ , где  $\gamma$  —

плотность образца;  $i(t)$  — ток через образец;  $U(t)$  — напряжение на образце с учетом поправки на его индуктивность.

При расчете удельного электрического сопротивления образцов не учитывали изменение их размеров при нагреве.

Плато плавления спеченных образцов ZrC и TaC фиксировали на кривых зависимости  $\rho$  от времени нагрева по изменению производной  $dp/dt$ . Для ZrC начало плавления соответствует введенная энергия  $E \approx 2,1$  кДж/г, а его окончанию  $E \approx 3$  кДж/г, что дает 0,9 кДж/г для теплоты плавления ZrC и хорошо согласуется с данными [1]. Началу и окончанию плавления соответствуют удельные сопротивления твердой и жидкой фаз  $\rho_{\text{ТВ}} = 320$  мкОм·см и  $\rho_{\text{Ж}} = 350$  мкОм·см. В процессе плавления удельное электрическое сопротивление возросло на 10 %, что примерно соответствует результатам для тугоплавких металлов.

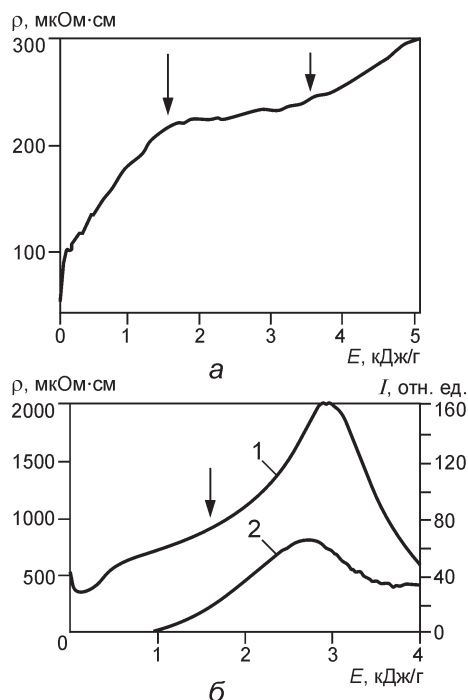


Рис. 2. Зависимости удельного электрического сопротивления TaC от удельной введенной энергии для:

а — спеченного образца плотностью  $\gamma = 12,67 \text{ г/см}^3$  (стрелки указывают начало и окончание плавления образца); б — напыленного на кварцевую подложку (из исходного TaC), толщина образца  $\delta = 7 \text{ мкм}$ , плотность  $\gamma = 9,65 \text{ г/см}^3$ ; 1 — электрическое сопротивление образца, 2 — интенсивность его излучения (предварительные данные); стрелка указывает предполагаемое начало плавления; при примерно 1,6 кДж/г

Для ZrC экстраполяция  $\rho$  к  $t = 0$ , т. е. к комнатной температуре, дает значение  $\rho_{293} = 50 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ , что хорошо согласуется с данными [1].

На рис. 2, а приведена зависимость  $\rho$  спеченных образцов TaC от введенной энергии. Началу плавления образца соответствует введенная энергия  $E_1 \approx 1,6 \text{ кДж/г}$  и окончанию плавления — энергия  $E_2 \approx 3,6 \text{ кДж/г}$ , которую определяли по росту сопротивления. Таким образом, теплота плавления составила  $E_2 - E_1 \approx 2 \text{ кДж/г}$ . Началу и окончанию плавления соответствуют удельные сопротивления  $\rho_{\text{ТВ}} = 220 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$  и  $\rho_{\text{ж}} = 240 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ .

На рис. 2, б приведена зависимость удельного электрического сопротивления напыленного на кварцевую подложку TaC от введенной энергии (предварительные данные). Наблюдается различие в значениях  $\rho$  напыленного и спеченного образцов. Стрелкой отмечен момент предполагаемого плавления напыленного образца при 1,6 кДж/г (ранее эта цифра была получена для спеченного образца). В этой точке  $\rho = 900 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ , что значительно выше  $\rho = 220 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$  в точке плавления спеченного TaC. В исходном состоянии соответствующие значения  $\rho$  для двух типов образцов равны 500 и 60 мкОм·см. Такое большое различие в значениях  $\rho$ , скорее всего, связано с различной плотностью образцов 9,65 и 12,67 г/см<sup>3</sup>, соответственно (см. табл. 1, 2). После плавления сопротивление при нагреве только увеличивается как у металлов. При введенной энергии около 3 кДж/г возникает шунтирующий разряд вдоль поверхности образца (сопротивление резко падает). Представляется вероятным, что к моменту завершения плавления

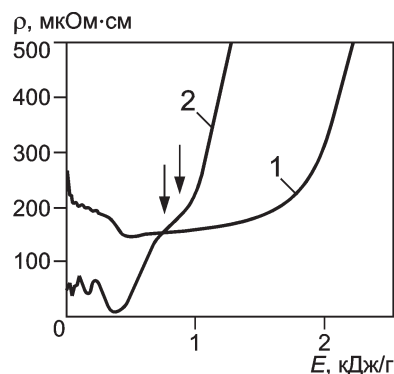


Рис. 3. Зависимости удельного электрического сопротивления напыленного образца Ta (1) и сигнала (2), пропорционального интенсивности излучения образца, от введенной удельной энергии. Стрелками указаны начало и окончание плавления образца

ния (около 3,6 кДж/г для спеченного образца) пленка напыленного карбида отслаивается от кварцевой поверхности с образованием разряда под пленкой (падение свечения). Последнее подтверждается следами разряда на поверхности подложки после эксперимента.

Методику экспериментов с напыленными образцами TaC отработывали на напыленных образцах Ta, которые имели указанные выше поперечные размеры и толщину 0,962 мкм. Плотность напыленных образцов составляла 15,6 г/см<sup>3</sup>, что несколько ниже плотности 16,6 г/см<sup>3</sup> обычного металла. В этих опытах при помощи оптической схемы (см. рис. 1, б) регистрировали излучение площадки диаметром 2—2,5 мм на поверхности образца.

На рис. 3 показаны зависимости удельного электрического сопротивления Ta и напряжения на выходе фотодетектора, пропорционального интенсивности излучения, от введенной энергии. Область плавления образца выглядит как наклонная площадка на кривой излучения (выделена стрелками). Рост введенной энергии на 0,2 кДж/г в этой области является теплотой плавления, при этом  $\rho_{\text{ж}} \approx 150 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ . В [3] для плавления обычного Ta (в виде проволоки) приводятся теплота плавления 202 Дж/г и  $\rho_{\text{ж}} \approx 126 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ , что, учитывая менее плотную структуру напыленного образца, удовлетворительно согласуется с полученными данными. С ростом введенной энергии от 0 до примерно 0,4 кДж/г  $\rho$  в твердой фазе уменьшается (см. кривую 1 на рис. 3). Это падение отмечается для всех напыленных образцов Ta и вероятнее всего свидетельствует о сжатии и уплотнении пористого образца в начальный период нагрева. Такой же эффект наблюдали при импульсном нагреве пористого графита в твердом состоянии [4].

Таким образом, импульсный нагрев тугоплавких карбидов эффективен при исследовании их высокотемпературных свойств. Переход к изучению напыленных тонких образцов оправдан практическим применением в атомной энергетике тонких слоев карбидов, углерода и нитридов, напыляемых на микротрещины.

Получены следующие данные по теплофизическим свойствам карбидов.

Теплота плавления спеченных образцов ZrC составляет около 0,9 кДж/г, что близко к данным из [1]. Электрическое сопротивление ZrC в точке плавления составляет:  $\rho_{\text{ТВ}} = 320 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$ ,  $\rho_{\text{ж}} = 350 \text{ мкОм}\cdot\text{см}$  и  $\rho_{\text{ж}}/\rho_{\text{ТВ}} \approx 1,09$ , что близко к данным для тугоплавких металлов в точке плавления.

Начало плавления спеченных образцов TaC фиксируется при энергии  $E_1 \approx 1,6 \text{ кДж/г}$ , что удовлетворительно согла-

суется с экстраполяцией данных [1] до 4000—4200 К (предполагаемая температура плавления). Окончание плавления TaC фиксировали по росту электрического сопротивления при введенной энергии  $E_2 \approx 3,6$  кДж/г. Теплота плавления равна 2 кДж/г. Удельное электрическое сопротивление в точке плавления TaC составляет  $\rho_{ТВ} = 230$  мкОм·см,  $\rho_{ж} = 240$  мкОм·см и  $\rho_{ж}/\rho_{ТВ} \approx 1,04$ . Погрешности измерения  $\rho$  и введенной энергии  $E$  составляют 4 и 6 %, соответственно (исключая неопределенность выбора моментов начала и окончания плавления). Неопределенность выбора момента плавления TaC на осциллограмме (см. рис. 2, б) дает суммарную погрешность измерений около 10—15 %.

Импульсные эксперименты с напыленными образцами TaC показали:

1) метод импульсного нагрева применим для исследования тонких пленочных проводящих образцов. Результаты по теплоте плавления и удельному сопротивлению напыленного (толщина слоя 0,962 мкм) и обычного тантала близки друг к другу;

2) для напыленного TaC (толщина слоя 7 мкм) удельное электрическое сопротивление в начале предполагаемого плавления (900 мкОм·см) значительно выше результата для спеченного карбида (230 мкОм·см). Такой значительный рост электрического сопротивления можно объяснить уменьшением плотности напыленного TaC (9,65 г/см<sup>3</sup>) по сравнению со спеченным карбидом (12,67 г/см<sup>3</sup>). Напыленный TaC обладал высокой пористостью;

3) завершение плавления TaC зафиксировать не удалось в связи с отслоением пленки и возникновением шунтирующего разряда под пленкой вдоль образца. В дальнейшем планируется фиксировать карбидную пленку при помощи расположенной сверху дополнительной кварцевой пластины;

4) в этих же опытах планируется измерить яркостную температуру напыленных образцов и далее при помощи модели черного тела измерить их истинную температуру.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 10-08-00114а).

#### Литература

1. Котельников Р. Б. и др. Особо тугоплавкие элементы и соединения: Справ. пособие. М.: Металлургия, 1969.
2. Knyazkov A. M. e. a. Melting of carbides by electrical pulse heating // High Temperatures-High Pressures. 2011. V. 40. № 3. P. 253—260.
3. Лебедев С. В., Савватимский А. И. Металлы в процессе быстрого нагревания электрическим током большой плотности // Успехи физ. наук. 1984. Т. 144. Вып. 2. С. 215—250.
4. Kerley G. I., Chhabildas L. Multicomponent-multiphase equation of state for carbon // Sandia Report SAND2001-2619: Sandia National Lab., 2001. P. 1—50.

Дата принятия 30.05.2011 г.

51.345:53

## Вычисление температуры мерзлых грунтовых сред по математическим моделям температурной зависимости сигналов георадиолокации

Л. Г. НЕРАДОВСКИЙ

Институт мерзлотоведения им. П.И. Мельникова СО РАН, Якутск, Россия, e-mail: leoner@mpl.ysn.ru

*Рассмотрены методические вопросы построения математических моделей, устанавливающих количественное соотношение между некоторыми характеристиками температурного поля и показателем затухания амплитуды импульсного электромагнитного поля в слое годовых теплооборотов освоенных районов криолитозоны Якутии. На основе анализа ошибок вычисления температуры мерзлых грунтовых сред по математическим моделям даны рекомендации по их практическому использованию.*

**Ключевые слова:** термометрия скважин, сигналы георадиолокации, температура мерзлых грунтов, показатель затухания амплитуды импульсов, математические модели температурной зависимости.

*The methodological issues of construction of mathematical models of quantitative relation between a certain temperature field thermal parameters and pulse electromagnetic field attenuation rate within the layer of annual temperature fluctuations in the urban areas of Yakutia cryolitozone. On the basis of frozen ground temperature calculation errors analysis by the mathematical models the recommendations for practical application of the models are given.*

**Key words:** borehole thermometry, ground penetrating radar signals, frozen ground temperature, pulse amplitude attenuation parameter, mathematical models of temperature dependence.

Безопасность эксплуатации инженерных сооружений, построенных на мерзлоте, зависит от многих факторов, главный из которых — температура. Эта фундаментальная для науки и производства физическая величина определяет механические свойства мерзлых грунтовых сред.

С середины 60-х годов прошлого столетия в геокриологии, а затем и в инженерно-строительных изысканиях произошла незаметная техническая революция. Метод прямого измерения температуры по шкале ртутных термометров сменился на косвенный метод, использующий теоретико-