

УДК 546.261+536.63

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЖИДКОГО КАРБИДА ЦИРКОНИЯ $ZrC_{0.95}$ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ ДО 5000 К

© 2020 г. Н. М. Аристова^{1,*}, С. В. Онуфриев^{1,**}, А. И. Савватимский¹¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

*E-mail: aristo2012@yandex.ru

**E-mail: s-onufriev@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.03.2020 г.

После доработки 12.03.2020 г.

Принята к публикации 18.06.2020 г.

В статье представлен краткий обзор работ, посвященных уточнению фазовой диаграммы системы $Zr-C$: параметры линий солидуса и ликвидуса, температура и состав конгруэнтно плавящегося карбида, температура эвтектики $ZrC-C$. Рассмотрены экспериментальные данные по теплоте плавления и теплоемкости жидкого ZrC_x , полученные методом импульсного электрического нагрева (представленные ранее только в графическом виде). Выполнена численная обработка кривой $C_p(T)$ и приведено уравнение, аппроксимирующее температурную зависимость теплоемкости жидкого карбида циркония ZrC_x ($[C]/[Zr] = 0.95$) от точки плавления 3840 до 5000 К.

DOI: 10.31857/S0040364420050014

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее изученных высокотемпературных материалов, используемых в атомной энергетике, космической и авиационной технике является карбид циркония. Несмотря на это, до последнего времени уточняется фазовая диаграмма системы $Zr-C$, в частности границы области гомогенности монокарбида циркония ZrC_x , параметры солидуса и ликвидуса в высокотемпературной области фазовой диаграммы, стехиометрия состава, соответствующего конгруэнтному характеру плавления, температура эвтектики $ZrC-C$. Что касается температурных зависимостей термодинамических свойств жидкой фазы, таких как энтальпия и теплоемкость, а также энтальпия плавления, то они были изучены сравнительно недавно. До появления экспериментальных данных для жидкого ZrC_x в справочниках и обзорных статьях жидкая фаза либо не рассматривалась, либо приводились оценки характеристик, полученные расчетным методом или при помощи экстраполяции.

Первым исследованием теплофизических свойств жидкого карбида циркония вплоть до точки кипения посвящен цикл работ, выполненных методом импульсного электрического нагрева [1–7]. Как отмечено в [7], метод нагрева проводников импульсом электрического тока микросекундной длительности позволяет исследовать температурные зависимости энтальпии, теплоемкости, электросопротивления проводящего вещества в твердой фазе в процессе плавления и во всей области

жидкого состояния, а также температуры и энтальпии фазовых переходов. Во всех этих работах температурные зависимости удельной введенной (джоулевой) энергии и теплоемкости предложены лишь в графическом виде, что затрудняет использование данных для расчета термодинамических функций карбида циркония в кристаллическом и жидком состояниях. Это обстоятельство обусловило цель настоящей работы – представить полученные ранее результаты в виде функциональных зависимостей.

ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА СИСТЕМЫ $Zr-C$

Сравнительная оценка фазовых диаграмм системы $Zr-C$, выполненная в целом ряде обзорных и расчетных работ [8–17], свидетельствует, что наиболее часто используемые в различных расчетах фазовые диаграммы приведены в работах [10, 17].

Наиболее полная критическая оценка термодинамических свойств и фазовой стабильности в системе $Zr-C$, выполненная на основании экспериментальных данных и термодинамических расчетов, представлена в [10]. Монокарбид циркония кристаллизуется с образованием из атомов Zr плотно упакованной решетки с кубической гранцентрированной структурой, а меньшие по размеру атомы C заполняют октаэдрические междоузлия. Карбид циркония способен аккумулировать неметаллические вакансии, и по данным [18] фаза ZrC_x стабильна вплоть до содержания вакансий в углеродной подрешетке, равного 50%.

Согласно [10] фаза ZrC_x существует в широком ряду составов с содержаниями углерода между 37.5 и 49.5 ат. % ($ZrC_{0.60-0.98}$) и плавится конгруэнтно при 3700 К и 46 ат. % С ($ZrC_{0.85}$). При содержании С > 49.5 ат. % образуется двухфазная область $ZrC_x + C$; эта смесь начинает плавиться при эвтектической температуре 3200 К. При этом эвтектика соответствует содержанию углерода 67.6 ат. % (атомное отношение $[C]/[Zr] = 2.09$). Ниже ~37.5 ат. % С также образуется двухфазная область из гексагонального плотно упакованного Zr и ZrC_x , сохраняющаяся до 1159 К, где решетка металлического Zr становится кубической объемно-центрированной. Эта фаза начинает плавиться при 2127 К с образованием жидкого Zr и твердого ZrC_x .

В последнее время уточнение фазовой диаграммы системы Zr–C было продолжено методами лазерного [12, 19–23] и импульсного электрического нагрева [3, 5, 6]. Следует отметить, что оба метода позволяют изучать теплофизические свойства карбидов и других тугоплавких соединений при таких высоких температурах, где измерения стационарными методами затруднены. С другой стороны, нельзя не отметить большой разброс данных, полученных в приведенных выше работах.

По мнению авторов [6, 12, 23], главный источник неопределенности при измерении истинных температур солидуса/ликвидуса, эвтектики и фазовых переходов этими методами заключается в неизвестной излучательной способности высокотемпературных карбидов как в твердом, так и в жидком состоянии. Использование литературных данных об излучательной способности, обычно имеющих большой разброс и ограниченных температурой 3000 К, может приводить к значительным ошибкам при измерении температуры. Другой проблемой является идентификация солидуса и ликвидуса в случае лазерного нагрева. Использование только термограмм для их определения недостаточно, и для решения этой задачи применяются другие оптические методы. Авторы [6] считают, что в экспериментах по нагреву импульсом электрического тока две данные задачи могут быть решены с помощью модели черного тела, изготовленной из исследуемого материала, и регистрацией излучения этой модели, как это сделано в работе [3] тех же авторов.

Положение эвтектической линии для карбида циркония с избытком углерода ZrC–C исследовано в работах [3, 6, 12, 20, 23–26].

Импульсный лазерный нагрев при температурах выше 3000 К и оптическая пирометрия использовались в [12] для получения термограмм время–температура, позволяющих определить температуры фазовых превращений в системе Zr–C. Для температур эвтектики ZrC–C получе-

ны значения 3109–3252 К при различном содержании углерода: от 49.6 до 72.3 ат. %. Как считают авторы, данные результаты хорошо согласуются с температурами 3150–3200 К, приведенными в литературе. В продолжение [12] исследовались структура эвтектики ZrC–C и поведение карбида циркония ($0.7 \leq [C]/[Zr] \leq 2.61$) в процессе плавления при нагреве лазером до 4000 К [20]. Авторы [20] на основании собственных исследований и результатов очень точных измерений температуры эвтектики ZrC–C (3155 ± 1 К) в широком композиционном ряду [24], а также в соответствии с мнением [27], предлагают использовать ее в качестве новой инвариантной точки для температурной шкалы ITS90. Высокая воспроизводимость и постоянство температуры эвтектики ZrC–C и других металл–углеродных эвтектик позволили авторам [28] разработать источники излучения для прецизионных измерений. Температура эвтектики, полученная в исследованиях [26, 28], составила 3125 и 3154 К соответственно. Ранее температура эвтектики с большой точностью была измерена также в [25]: 3155.0 ± 1.8 К.

По результатам импульсного нагрева током с использованием модели черного тела [3] для эвтектической линии ZrC–C получена температура 3150 К. При этом исследовалась правая часть фазовой диаграммы с большим содержанием углерода ($[C]/[Zr] = 3.8$).

Весьма противоречивые результаты получены при определении параметров солидуса и ликвидуса в высокотемпературной области фазовой диаграммы. В [22, 23] методом лазерного нагрева определены линии солидуса и ликвидуса, температуры и составы конгруэнтного плавления карбидов ZrC_x , HfC_x и TaC_x . Измерения параметров солидуса и ликвидуса или температуры эвтектики (для составов с $x > 1$) производились оптическим методом. Как поясняют авторы, в связи с тем, что для большинства составов металл–углерод плавление являлось инконгруэнтным, использование только термограмм для определения границы фаз было недостаточным. Поэтому использовалась скоростная видеосъемка поверхности в отраженном свете с частотой более 1000 кадр/с. Скоростная видеосъемка позволяла увидеть появление следов плавления на поверхности, что соответствовало линии солидуса, и надежно фиксировать полное расплавление, характеризующееся образованием блестящей зеркальной поверхности. При этом особое внимание уделялось точному измерению температуры.

В [22] установлено, что конгруэнтно испаряющимся составом жидкого карбида циркония вплоть до 4400 К является $ZrC_{0.85}$, а температура плавления материала этого состава $T_m = 3828 \pm 20$ К. По данным [23], температура конгруэнтного плавления $ZrC_{0.9}$ составила $T_m = 3845 \pm 30$ К. Получен-

ные значения хорошо согласуются с температурами кривой ликвидуса, приведенными на фазовой диаграмме [17], например, с температурой конгруэнтного плавления ZrC_x (46.5 ат. % C), равной 3813 К. Близкое значение соответствующей температуры (3800 К) получено методом миллисекундного лазерного нагрева в [21]. Температура измерена комбинированным использованием яркостного пирометра и высокоскоростного спектрометра, работающего в диапазоне длин волн от 500 до 900 нм. Этот метод обеспечивает измерение как истинной температуры, так и спектральной излучательной способности исследуемых материалов. В то же время полученные значения температуры конгруэнтного плавления ZrC_x превосходят максимальную температуру ликвидуса (3700 К) на фазовой диаграмме [10] и в экспериментальных работах [12] ($T = 3670$ К, $x = 0.90$), [19] ($T = 3625$ К, $x = 0.96$).

В исследованиях, выполненных методом импульсного нагрева током [4–6], установлено, что плавление карбида циркония ($[C]/[Zr] = 0.95$) происходит в температурном интервале между $T_{sol} = 3450 \pm 60$ К и $T_{liq} = 3850 \pm 100$ К. Позже авторы [7] пересмотрели результаты работы [4]. В частности, были уточнены температуры начала и окончания плавления. Более точное определение этих температур по кривым температурной зависимости удельной джоулевой энергии $E(T)$ дало температуру солидуса 3440 ± 60 К и температуру окончания плавления 3820 ± 100 К. Результаты измерения температуры ликвидуса сравнены с результатами измерения температуры плавления тантала [29]. В эксперименте [29] получено, что температура поверхности образца в момент окончания плавления примерно на 100 К выше температуры поверхности образца в начале плавления. На основании этого и анализа, проведенного в [30], авторы [7] предположили, что температура в объеме образца карбида циркония в момент окончания плавления могла быть на ~ 100 К ниже, чем температура его поверхности (3820 К), т.е. могла составить 3720 К.

Однако здесь следует отметить, что такое предположение, основанное на сопоставлении процессов плавления карбида циркония и металла, недостаточно аргументировано и требует экспериментального подтверждения. Наиболее обоснованным представляется результат измерения температур солидуса и ликвидуса по данным [4]: $T_{sol} = 3420 \pm 100$ К, $T_{liq} = 3840 \pm 100$ К. Значение $T_{liq} = 3840 \pm 100$ К согласуется с экспериментальными данными, рассмотренными в [4–6, 21–23], а также с фазовой диаграммой [17] (3813 К), справочными данными [31, 32] (3805 К) и рекомендацией авторов [33] (3813 К).

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЖИДКОГО $ZrC_{0.95}$ В ИНТЕРВАЛЕ $T_m - 5000$ К

В справочниках и обзорных статьях жидкая фаза карбида циркония либо не рассматривалась, либо приводились оцененные величины. Так, например, в справочной литературе для теплоемкости жидкого ZrC приведены следующие оцененные постоянные значения (в Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$): [31, 32] (62.76) и [34] (79.5).

Теплоемкость $ZrC_{0.95}$ в твердой фазе вблизи температуры плавления и в жидком состоянии вплоть до 5000 К исследована в работах [4, 5, 7].

Использование плоских образцов малой толщины позволяет реализовать модель черного тела, которая плавится при импульсном нагреве и сохраняет свойства черного тела и в жидком состоянии (что невозможно в условиях стационарных измерений). Это позволяет измерять температуру при отсутствии литературных данных для нормальной излучательной способности карбида циркония без дополнительных предположений о ее величине [6].

В [4] плоский образец толщиной 0.1 мм помещался в замкнутый объем между двумя пластинами диэлектрика (стекла, кварца) с размерами $3.5 \times 8 \times 15$ мм. На боковые поверхности пластин ячейки наклеивались тонкие пластинки из стекла, закрывающие боковые поверхности образца. К торцам таких сборок через уплотняющие прокладки прижимались токоподводы. Непосредственный контакт образца с нижней и верхней кварцевыми пластинами отсутствовал благодаря наличию зазоров (нижняя пластина отделена от образца слоем клея, который испарялся в начале нагрева), и поэтому потеря тепла в пластинах путем контактной теплопроводности была незначительной. Как показывают оценки [3, 30], при достаточно быстром нагреве можно пренебречь основным видом тепловых потерь – потерями на излучение, что повышает точность и упрощает измерение рассеянной в образце в виде тепла джоулевой энергии.

Нагрев образца и его расширение приводят к росту давления в ячейке, что может сказаться на значениях теплоемкости. Оценки, приведенные в [7], показали, что изменение теплоемкости пренебрежимо мало ($\sim 1\%$) при росте давления до $\sim 10^{-1}$ ГПа. Изменение теплоемкости становится сравнимым с погрешностью ее измерения ($\sim 10\%$) при давлении ~ 1 ГПа.

Благодаря наличию зазора между плоским образцом и кварцевыми стеклянными пластинами давление в ячейке во время нагревания растет незначительно, т.е. процесс нагревания может рассматриваться как изобарический, и в этом случае удельная джоулева энергия E равна энтальпии образца ΔH . Этот вопрос рассмотрен также в работе

[35], посвященной исследованию нитрида циркония. Показано, что для твердой фазы нитрида при давлении 50 МПа отличие энтальпии от джоулевой энергии составляет пренебрежимо малую величину – 0,8%, а давление в ячейке не превышает 5–9 МПа. Эти оценки применимы и к данным [4], так как рассматриваемые опыты с карбидом циркония [4] и нитридом циркония [35] проводились примерно в одинаковых условиях и коэффициенты теплового расширения, а также модули объемной упругости нитрида и карбида циркония близки.

Теплоемкость определялась [4, 5, 7] по температурной зависимости джоулевой энергии $E(T)$ как $C_p(T) = \Delta E / \Delta T$. Шаг по температуре ΔT составлял 100–150 К.

В работах [4, 5] погрешности измерений джоулевой энергии для $ZrC_{0,95}$ оценены в 10%, теплоемкости в 26% для твердой и жидкой фаз (исключая область фазового перехода) и температуры от 60 К при 3000 К до 110 К при 4000 К.

Более подробная оценка погрешности измерений C_p приведена в [7]. Для твердой фазы суммарная (систематическая и случайная) погрешность измерения теплоемкости при 3100 К составила ~17%, а при 3300 К ~20%. Для жидкой фазы при 4000 К эта погрешность увеличивается до 30%. Оценка погрешности, выполненная в настоящей работе по методике [7], показывает, что с ростом температуры погрешность уменьшается (уменьшается погрешность отнесения) и при 4500 К она составляет 17%. Данные [4] для твердой фазы лежат выше данных, полученных стационарными методами, например, приведенных в справочнике [36], почти на 25%.

Главное отличие результатов измерения теплоемкости при импульсном нагреве от данных, полученных стационарными методами, наблюдается в узком интервале температур: примерно за 200–300 К перед плавлением и после плавления. В частности, на кривых температурной зависимости теплоемкости $C_p(T)$ [4, 5, 7] отмечен крутой рост теплоемкости твердого $ZrC_{0,95}$ вблизи точки плавления (за ~300 К до начала фазового перехода) и такое же резкое ее падение выше температуры плавления. При этом рост теплоемкости при подходе к точке плавления составляет не менее 60% [7], а падение – 50%.

Плавный рост энтальпии и теплоемкости карбида циркония выше 2200–2500 К, отмеченный в стационарных исследованиях, объясняется влиянием ангармонизма и увеличением концентрации равновесных вакансий [36, 37].

По мнению авторов [4, 7], в случае микросекундного нагрева (скорость нагрева 10^8 – 10^9 К/с) механизм образования равновесных термических вакансий, ассоциируемый с их диффузией в об-

разце, не работает: время диффузии таких точечных дефектов много больше, чем время нагрева. Крутой рост теплоемкости вблизи точки плавления, отмеченный при быстром импульсном нагреве, обусловлен образованием неравновесных парных дефектов Френкеля (вакансия + атом в междоузлии).

Известно, что быстрый импульсный нагрев металлов приводит к появлению двух аномальных эффектов перед плавлением: аномально высокой электронной эмиссии [38] и теплоемкости [39]. Как отмечено в [7], предполагаемая причина этого явления была названа еще в 1957 г. [40]: образование парных дефектов Френкеля [41, 42] в условиях, когда обычные механизмы установления равновесной концентрации дефектов с ростом температуры, например, в результате диффузии не успевают сработать. Последующие многочисленные эксперименты подтвердили существование эффекта аномальной теплоемкости; более того, тот же эффект наблюдается при быстром нагреве не только металлов [30], но и углерода [43–45], а также более сложных соединений: многокомпонентных сплавов [46], карбидов и нитридов [3, 4, 35, 47]. В [7] высказано предположение, что отмеченная модель поведения вещества при импульсном нагреве может соответствовать и более быстрым нагревам – наносекундным, поскольку причины эффекта остаются прежними: насыщение объема вещества дефектами как необходимое условие плавления вещества [48] и недостаток времени для образования равновесных вакансий. Возможно, что детальное исследование теплоемкости при импульсном нагреве (с разной скоростью ввода энергии) позволит более уверенно ответить на вопрос, что лежит в основе аномального изменения свойств веществ (теплоемкости и электронной эмиссии) при микросекундном и наносекундном нагревах. В любом случае следует признать, что теплоемкость карбида циркония в твердом и жидком состояниях в области фазового перехода (примерно за 300 К до начала и после окончания плавления), полученная в экспериментах с импульсным нагревом, существенно превосходит его истинную теплоемкость, измеряемую в условиях термодинамического равновесия.

Результаты измерения теплоемкости $ZrC_{0,95}$ в интервале температур 2500–5000 К, полученные в [4, 5, 7], представлены только в графическом виде, что затрудняет их использование для расчета термодинамических функций.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ

В настоящей работе выполнена аппроксимация температурной зависимости экспериментальных значений теплоемкости карбида циркония, полученных в [4]. При решении этой задачи

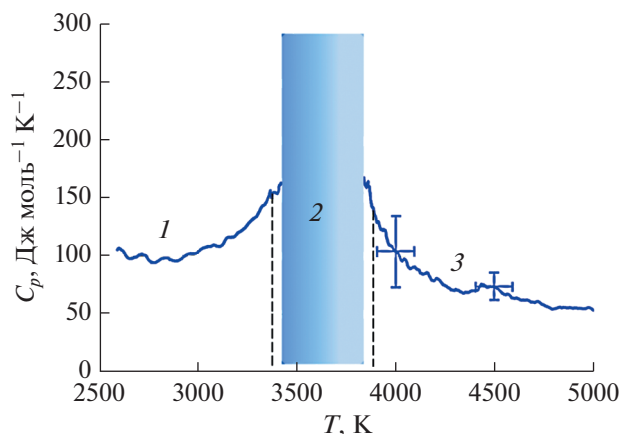


Рис. 1. Зависимость теплоемкости карбида циркония от температуры: 1 – твердая фаза; 2 – область плавления (3420–3840 К); 3 – жидкая фаза; штриховые линии – границы, в которых производилось измерение теплоемкости [7]; $T \leq 3370$ К и $T \geq 3890$ К; погрешности измерения теплоемкости показаны при температурах 4000 и 4500 К.

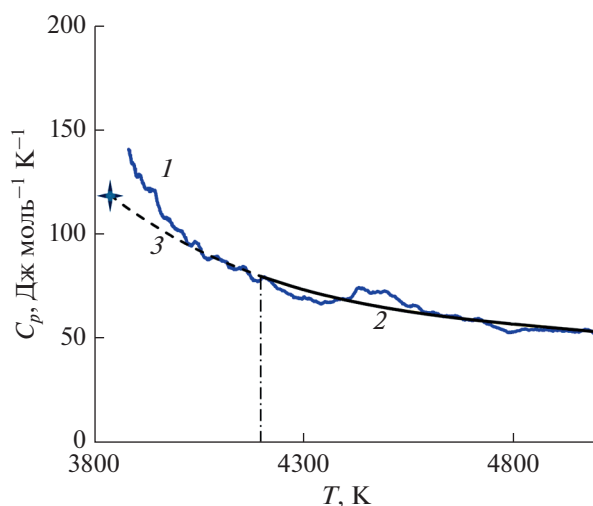


Рис. 2. Зависимость теплоемкости жидкого карбида циркония от температуры: 1 – экспериментальные значения [4]; 2 – значения, рассчитанные по (1) в интервале 4200–5000 К; 3 – экстраполяция (1) в интервале температур T_m –4200 К; звездочка – значение теплоемкости в точке плавления (3840 К).

учитывалось следующее обстоятельство. При исследовании теплоемкости металлов и их сплавов с помощью нагрева импульсом тока [30, 46, 49] наблюдается аномально высокая теплоемкость

для твердой и жидкой фаз в точке плавления. Можно предположить, что аномальный рост теплоемкости твердой фазы в области плавления связан с быстрым образованием неравновесных дефектов Френкеля и с увеличением энергии кристаллической решетки. Выше температуры плавления наблюдается резкое падение теплоемкости, обусловленное аннигиляцией избыточных дефектов. Это приводит к уменьшению энергии решетки и к падению теплоемкости до значений, близких к равновесным.

Температурная зависимость теплоемкости твердого и жидкого $ZrC_{0.95}$ в интервале 2500–5000 К представлена на рис. 1. Для исследованного карбида циркония в твердой фазе аномальный рост теплоемкости начинается примерно за 300 К до начала плавления. После плавления (3420–3840 К) происходит быстрое (в течение 1–2 мкс) снижение теплоемкости в интервале 3840–4200 К до значений, близких к равновесным в температурном ряду 4200–5000 К.

Для аппроксимации температурной зависимости теплоемкости жидкого $ZrC_{0.95}$ выбраны значения теплоемкости (719 экспериментальных точек) в интервале 4200–5000 К [4], близкие к равновесным значениям. Для аппроксимации использована зависимость

$$C_p = A + BT + CT^2 + D/T^2. \quad (1)$$

Коэффициенты уравнения (1), полученные методом нелинейной аппроксимации с помощью программы Origin, представлены в табл. 1.

Экстраполяция зависимости (1) теплоемкости $C_p(T)$ к точке плавления использована для расчета значений теплоемкости, близких к равновесным, в интервале 3840–4200 К. На рис. 2 представлена кривая $C_p(T)$ для жидкого $ZrC_{0.95}$ в интервале 3840–5000 К, при этом участок кривой, полученный экстраполяцией, обозначен штриховой линией.

На рис. 3 представлен график относительных отклонений экспериментальных значений теплоемкости от расчетных. В интервале аппроксимации (4200–5000 К) отклонения не превышают 10%, отклонения экстраполированных значений при 4000–4200 К не превышают 5%, а в области аномально высоких значений теплоемкости вблизи температуры плавления растут до ~30%.

Таблица 1. Коэффициенты функций, аппроксимирующих температурные зависимости теплоемкости и энтальпии жидкого карбида циркония

Коэффициент	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>F</i>
Значение	–4250.0	1.16787	-9.0000×10^{-5}	1.7887×10^{10}	14.40899×10^6

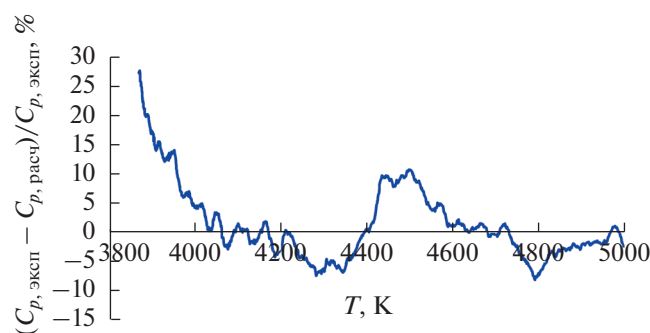


Рис. 3. График относительных отклонений экспериментальных значений теплоемкости от расчетных.

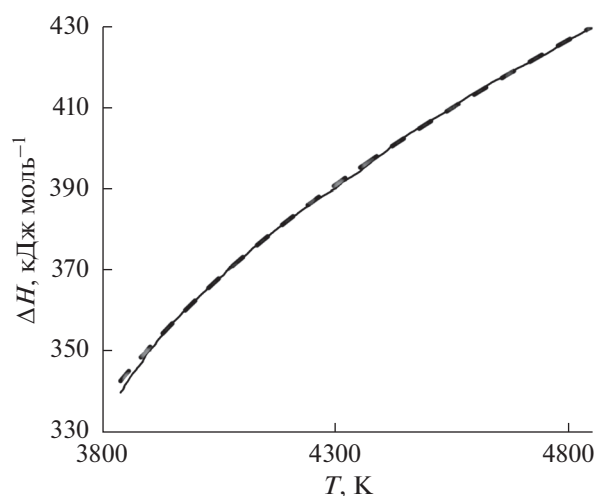


Рис. 4. Зависимость энтальпии жидкого карбида циркония от температуры: сплошная линия – экспериментальные значения энергии джоулевого нагрева [4], штриховая – значения энтальпии, рассчитанные по (2).

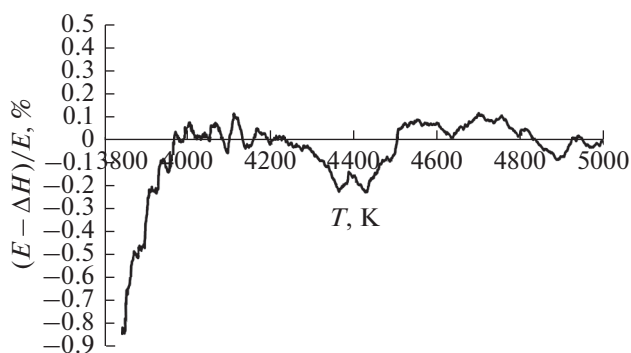


Рис. 5. Относительное отклонение экспериментальных значений энергии джоулевого нагрева от расчетных значений энтальпии в зависимости от температуры.

Значения энтальпии (джоулевой энергии, кДж моль⁻¹), полученные в [4], аппроксимированы зависимостью, вытекающей из уравнения (1):

Таблица 2. Расчетные значения теплоемкости и энтальпии жидкого карбида циркония

T, K	$C_p, Дж моль^{-1} K^{-1}$	$\Delta H, кДж моль^{-1}$
3840	120.6	342.7
3900	111.8	349.7
4000	99.4	360.2
4100	89.4	369.6
4200	81.5	378.2
4300	75.1	386.0
4400	70.1	393.2
4500	66.2	400.0
4600	63.1	406.5
4700	60.6	412.7
4800	58.5	418.6
4900	56.6	424.4
5000	54.8	430.0

$$\Delta H = [AT + (B/2)T^2 + (C/3)T^3 - D/T + F]/1000. \quad (2)$$

Значения коэффициентов представлены в табл. 1. Коэффициент F находится приравниванием значения ΔH , рассчитанного по (2) при $T = 4200$ К, экспериментальному значению E при этой температуре. Вид температурной зависимости энтальпии жидкого $ZrC_{0.95}$ показан на рис. 4. График отклонений экспериментальных значений от расчетных показан на рис. 5. Отклонения аппроксимирующей зависимости от экспериментальных значений в интервале температур 3900–5000 К не превышают 0.2%, т.е. расчетные значения весьма хорошо согласуются с данными экспериментов.

Расчетные значения теплоемкости и энтальпии жидкого карбида циркония в зависимости от температуры представлены в табл. 2.

ЭНТАЛЬПИЯ ПЛАВЛЕНИЯ

Быстродействующая методика измерения энтальпии плавления карбида циркония была разработана ранее для измерения энтальпии плавления металлов [30]. Измерение температурной зависимости джоулевой энергии при температурах 2500–5000 К методом импульсного электрического нагрева [4–6] позволило получить значение энтальпии плавления карбида циркония ZrC_x ($[C]/[Zr] = 0.95$).

На рис. 6 показан участок зависимости джоулевой энергии от температуры [4]. Показаны геометрические построения, позволяющие определить температуры солидуса 3420 К и ликвидуса 3840 К. Началу фазового превращения при $T_{sol} =$

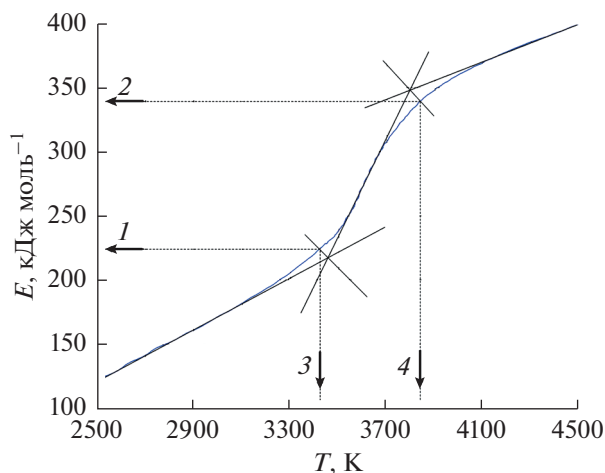


Рис. 6. Зависимость энергии джоулевого нагрева от температуры по данным [4]: 1, 3 – начало плавления (224.2 кДж моль⁻¹ при 3420 К); 2, 4 – окончание плавления (339.8 кДж моль⁻¹ при 3840 К).

= 3420 К соответствует величина джоулевого тепла $E_1 = 224.2$ кДж моль⁻¹. Температура жидкой фазы при окончании плавления составляет $T_{\text{лиқ}} = 3840$ К, при этом джоулево тепло составляет $E_2 = 339.8$ кДж моль⁻¹. Энтальпия плавления $\Delta H_m = E_2 - E_1 = 339.8 - 224.2 = 115.6$ кДж моль⁻¹.

Погрешность измерения джоулевой энергии в [4] составляла 10%. Учитывая, что при вычитании близких значений энергии систематическая погрешность измерений в значительной мере компенсируется, погрешность измерения энтальпии плавления также можно принять равной 10%. С учетом погрешности измерений для энтальпии плавления $\text{ZrC}_{0.95}$ принимается значение $\Delta H_m = 115.6 \pm 12.0$ кДж моль⁻¹.

Как показывают оценки [35], при микросекундном импульсном нагреве состав образца (заключенного между двумя стеклами) не меняется. По аналогии с результатами [35] можно полагать, что плавление образца состава $\text{ZrC}_{0.95}$ (48.7 ат. % С) имеет конгруэнтный характер и рассчитанная энтальпия плавления относится именно к этому составу.

Экспериментально полученное значение энтальпии плавления, безусловно, является более достоверной величиной, чем оценки, приведенные в справочниках (в кДж моль⁻¹): [31, 32] 79.50, [34] 83.68, [36] 87.75. При этом состав карбида циркония в [31, 32, 34, 36] выражен гипотетической формулой ZrC , в то время как в соответствии с наиболее достоверными фазовыми диаграммами граница области существования карбида циркония соответствует составу $\text{ZrC}_{0.98}$ (49.5 ат. % С).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

До появления экспериментальных данных для жидкого ZrC_x в справочниках и обзорных статьях жидкая фаза либо не рассматривалась, либо приводились оцененные характеристики, полученные расчетным методом или при помощи экстраполяции. В результате численной обработки экспериментальных данных впервые представлено уравнение, аппроксимирующее температурную зависимость теплоемкости жидкого карбида циркония $\text{ZrC}_{0.95}$ от температуры плавления 3840 К до 5000 К. Это позволит в следующих работах рассчитывать термодинамические функции (теплоемкость, энтропию, энтальпию, приведенную энергию Гиббса) карбида циркония в кристаллическом и жидком состояниях. Уточненные данные будут внесены в информационно-справочную базу данных ИВТАНТЕРМО.

Авторы признательны РФФИ (грант № 19-08-00093) за финансовую поддержку при выполнении данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Knyazkov A.M., Kurbakov S.D., Savvatimskiy A.I., Sheindlin M.A., Yanchuk V.I.* Melting of Carbides by Electrical Pulse Heating // High Temp. – High Press. 2011. V. 40. № 3–4. P. 349.
2. *Онуфриев С.В., Савватимский А.И., Янчук В.И.* Измерение теплофизических свойств карбидов циркония и тантала при высоких температурах (до и выше точки плавления) // Измерительная техника. 2011. № 8. С. 49.
3. *Kondratyev A., Muboyajan S., Onufriev S., Savvatimskiy A.* The Application of the Fast Pulse Heating Method for Investigation of Carbon-Rich Side of Zr–C Phase Diagram under High Temperatures // J. Alloys Compd. 2015. V. 631. P. 52.
4. *Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Muboyadzhyan S.A.* Measurement of ZrC Properties up to 5000 K by Fast Electrical Pulse Heating Method // J. Mater. Res. 2017. V. 32. № 7. P. 1287.
5. *Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Muboyadzhyan S.A., Seregin N.N.* Experimental Study of High-temperature Properties of Zirconium Carbide as a Protective Material for Nuclear Power and Aerospace Technologies (from 2000 to 5000 K) // J. Phys.: Conf. Ser. 2017. 891. 012318.
6. *Савватимский А.И., Онуфриев С.В., Мубояджян С.А., Цыганков П.А.* Импульсный нагрев карбидов // Изв. РАН. Серия физическая. 2018. Т. 82. № 4. С. 419.
7. *Онуфриев С.В., Савватимский А.И.* Измерение теплоемкости проводящих веществ в условиях микросекундного нагрева импульсом тока // ТВТ. 2018. Т. 56. № 5. С. 704.
8. *Sara R.V.* The System Zirconium–Carbon // J. Am. Ceram. Soc. 1965. V. 48. № 5. P. 243.9.
9. *Storms E.K., Griffin J.* The Vaporization Behavior of the Defect Carbides. IV. The Zirconium – Carbon System // High Temp. Sci. 1973. V. 5. P. 291.

10. *Guillemet A.F.* Analysis of Thermochemical Properties and Phase Stability in the Zirconium–Carbon System // *J. Alloys Compd.* 1995. V. 217. № 1. P. 69.
11. *Hugosson H.W., Jansson U., Johansson B., Eriksson O.* Phase Stability Diagrams of Transition Metal Carbides, a Theoretical Study // *Chem. Phys. Lett.* 2001. V. 333. P. 444.
12. *Jackson H.F., Jayaseelan D.D., Manara D., Casoni C.P., Lee W.E.* Laser Melting of Zirconium Carbide: Determination of Phase Transitions in Refractory Ceramic Systems // *J. Am. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. № 10. P. 3561.
13. *Jackson H.F., Lee W.E.* Properties and Characteristics of ZrC. In: *Comprehensive Nuclear Materials* / Ed. Konings R. Amsterdam: Elsevier Ltd. 2012. P. 339.
14. *Katoh Y., Vasudevamurthy G., Nozawa T., Snead L.L.* Properties of Zirconium Carbide for Nuclear Fuel Applications // *J. Nucl. Mater.* 2013. V. 441. P. 718.
15. *Брыкин М.В.* Энтальпия и численное моделирование фазовых переходов в системе Zr–C // *ТВТ.* 2015. Т. 53. № 6. С. 851.
16. *Harrison R.W., Lee W.E.* Processing and Properties of ZrC, ZrN, and ZrCN Ceramics: a Review // *Adv. Appl. Ceram.* 2016. V. 115. № 5. P. 294.
17. *Okamoto H.* C–Zr (Carbon–Zirconium). In: *Massalski T.B.* (ed.). *Binary Alloy Phase Diagrams*, 2nd ed. ASM International. 1990. V. 1. P. 899.
18. *Toth L.E.* In: *Transition Metal Carbides and Nitrides* / Ed. Margrave J. L. Academic Press: New York. 1971.
19. *Jackson H.F., Jayaseelan D.D., Lee W.E., Reece M.J., Inam F., Manara D., Perinetti-Casoni C., Bruycker F., Boboridis K.* Laser Melting of Spark Plasma-sintered Zirconium Carbide: Thermophysical Properties of a Generation IV Very High-Temperature Reactor Material // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2010. V. 7. № 3. P. 316.
20. *Manara D., Jackson H.F., Perinetti-Casoni C., Boboridis K., Welland M.J., Luzzi L., Ossi P.M., Lee W.E.* The ZrC–C Eutectic Structure and Melting Behavior: A High-Temperature Radiance Spectroscopy Study // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2013. V. 33. P. 1349.
21. *Bgasheva T., Brykin M., Falyakhov T., Sheindlin M.* Study of High-Temperature Phase Diagram of Zr–C System in the Domain of Solid Solution by Laser-pulse Melting // Presented at the Calphad XLIV International Conference on Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. Calphad XLIV, Loano (Italy). May 31–June 5. 2015.
22. *Шейндлин М.А., Васин А.А., Петухов С.В., Фаляхов Т.М., Фролов А.М.* Современное состояние исследований сверхтугоплавких нестехиометрических карбидов при экстремально высоких температурах // III всероссийская конф. Импульсная высокоточная вакуумная и полупроводниковая электроника. ИСВПЭ – 2017. Сб трудов. М., 2017.
23. *Sheindlin M., Falyakhov T., Petukhov S., Valyano G., Vasin A.* Recent Advances in the Study of High-temperature Behaviour of Non-stoichiometric TaC_x, HfC_x, and ZrC_x Carbides in the Domain of Their Congruent Melting Point // *Adv. Appl. Ceram.* 2018. V. 117. № 51. P. 548.
24. *Hartmann J.* High-temperature Measurement Techniques for the Application in Photometry, Radiometry and Thermometry // *Phys. Rep.* 2009. V. 469. P. 205.
25. *Riethof T., Acchione B.D., Branyan E.R.* High-temperature Spectral Emissivity Studies on Some Refractory Metals and Carbides. In book: *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry* / Ed. Dahl A.I. New York: Reinhold Publishing. V. 3. 1962. P. 515.
26. *Rempel S.V., Gusev A.I.* ZrC Segregation to the Surface of Dilute Solid Solution of Zirconium Carbide in Niobium Carbide // *Inorg. Mater.* 2001. V. 37. № 10. P. 1024.
27. *Woolliams E.R., Machin G., Lowe D.H., Winkler R.* Metal (Carbide)–Carbon Eutectics for Thermometry and Radiometry: a Review of the First Seven Years // *Metrologia.* 2006. V. 43. P. 11.
28. *Sapritsky V.I., Khlevnoy B.B., Khromchenko V.B., Ogarov S.A., Samoylov M.I., Pikalev Y.A.* High Temperature Fixed Point Blackbodies Based on Metal–Carbon Eutectics for Precision Measurements in Radiometry, Photometry and Radiation Thermometry // *Temp. Meas. Control Sci. Ind., AIP Conf. Proc.* 2003. 7(1). P. 273.
29. *Onufriev S.V., Savvatimskiy A.I., Kondratyev A.M.* Tantalum Melting Temperature under Fast (Microseconds) Heating: Overheating is not Found // *High Temp. – High Press.* 2014. V. 43. № 2–3. P. 217.
30. *Савватимский А.И., Коробенко В.Н.* Высокотемпературные свойства металлов атомной энергетики (цирконий, гафний и железо при плавлении и в жидком состоянии). М.: Изд. дом МЭИ, 2012. 216 с.
31. *Barin I.* Thermochemical Data of Pure Substances. Third. Edition. Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo. 1995. 1885 p.
32. *Chase M.W., Jr.* NIST-JANAF. Thermochemical Tables. 4th ed., Parts I, II // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1998. № 9.
33. *Wang C.C., Akbar S.A., Chen W., Patton V.D.* Review. Electrical Properties of High-Temperature Oxides, Borides, Carbides, and Nitrides // *J. Mater. Sci.* 1995. V. 30. P. 1627.
34. *Schick H.L.* Thermodynamics of Certain Refractory Compounds. V. I, II. NY., London: Academic Press, 1966.
35. *Onufriev S.V., Savvatimskiy A.I., Muboyadzhyan S.A.* Investigation of Physical Properties of 0.9ZrN + 0.1ZrO₂ Ceramics at 2000–4500 K by Current Pulse Heating // *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. 125554.
36. *Болгар А.С., Турчанин А.Г., Фесенко В.В.* Термодинамические свойства карбидов. Киев: Наукова Думка, 1973. 271 с.
37. *Турчанин А.Г.* Об энтальпиях образования термических вакансий в кубических карбидах переходных металлов // *ЖФХ.* 1980. Т. 54. № 11. С. 2962.
38. *Лебедев С.В., Хайкин С.Э.* Аномалия электронной эмиссии вольфрама, нагреваемого импульсом тока большой плотности // *ЖЭТФ.* 1954. Т. 26. № 6. С. 723.

39. *Лебедев С.В., Савватимский А.И.* Металлы в процессе быстрого нагревания током большой плотности // УФН. 1984. Т. 144. № 2. С. 215.
40. *Лебедев С.В.* Взрыв металла под действием электрического тока // ЖЭТФ. 1957. Т. 32. № 2. С. 199.
41. *Френкель Я.И.* Введение в теорию металлов. Л.: Наука, 1972. 424 с.
42. *Френкель Я.И.* Кинетическая теория жидкостей. Л.: Наука, 1975. 592 с.
43. *Онуфриев С.В., Савватимский А.И.* Особенности высокотемпературных свойств графита НАРГ в области плавления // ТВТ. 2016. Т. 54. № 4. С. 536.
44. *Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Kondratyev A.M.* Capabilities of Pulse Current Heating to Study the Properties of Graphite at Elevated Pressures and High Temperatures (up to 5000 K) // Carbon. 2016. V. 98. P. 534.
45. *Савватимский А.И.* Плавление графита и свойства жидкого углерода. М.: Физматкнига. 2014. 257 с.
46. *Савватимский А.И., Онуфриев С.В., Мубоядзян С.А., Середкин Н.Н., Конюхов С.А.* Теплофизические свойства многокомпонентного никель-хромового сплава ВСДП-3 при плавлении и в жидкой фазе // ТВТ. 2017. Т. 55. № 5. С. 846.
47. *Онуфриев С.В., Кондратьев А.М., Савватимский А.И., Вальяно Г.Е., Мубоядзян С.А.* Исследование высокотемпературных свойств нитрида циркония методом нагрева импульсом тока // ТВТ. 2015. Т. 53. № 3. С. 478.
48. *Уббеллоде А.* Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 420 с.
49. *Савватимский А.И., Онуфриев С.В.* Метод и техника исследования высокотемпературных свойств проводящих материалов в интересах ядерной энергетики // Ядерная физика и инжиниринг. 2015. Т. 6. № 11–12. С. 622.