

УДК 546.261+536.63

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБИДА ЦИРКОНИЯ $ZrC_{0.95-0.99}$ В КОНДЕНСИРОВАННОМ СОСТОЯНИИ

© 2022 г. Н. М. Аристова^{1, *}, Г. В. Белов^{1, 2, **}¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия²Московский государственный университет, химический факультет, Москва, Россия

*E-mail: aristo2012@yandex.ru

**E-mail: gbelov@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.02.2021 г.

После доработки 03.02.2021 г.

Принята к публикации 19.05.2021 г.

На основе ранее полученных уравнений теплоемкости кристаллического (298.15–3840 К) и жидкого (3840–5000 К) карбида циркония, по составу близкого к стехиометрическому, рассчитаны термодинамические функции $ZrC_{0.95-0.99}$ при температурах 100–5000 К. Особое внимание уделено природе аномального роста энтальпии и теплоемкости кристаллического ZrC_x при температурах выше ~2200 К. Рассчитанные термодинамические функции внесены в базу данных ИВТАНТЕРМО.

DOI: 10.31857/S004036442201001X

ВВЕДЕНИЕ

Карбид циркония, сочетающий свойства керамики с электронными свойствами металлов, относится к числу высокотемпературных соединений, используемых в атомной энергетике, авиационной и космической технике. Исследованию теплофизических, электрических, механических и химических свойств карбида циркония, а также системы Zr–C посвящено большое число оригинальных и обзорных работ.

Фазовые диаграммы системы Zr–C, полученные на основании экспериментальных данных и термодинамических расчетов, приведены в [1–10]. Тем не менее до настоящего 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, температура и состав, соответствующие конгруэнтному характеру плавления. Согласно наиболее достоверным фазовым диаграммам, стехиометрический карбид циркония ZrC ($x = 1$) не существует ни при каких температурах. В соответствии с [3] фаза ZrC_x существует в широком ряду составов между 37.5 и 49.5 ат. % C ($ZrC_{0.60-0.98}$) и плавится конгруэнтно при 3700 К и 46 ат. % C ($ZrC_{0.85}$). В работах [11, 12], посвященных исследованию температурных зависимостей энтальпии и теплоемкости карбида циркония в области гомогенности, в качестве образцов с предельным содержанием углерода получен карбид состава $ZrC_{0.99}$. Монокарбид циркония кристаллизуется в кубической гранцентрированной структуре (NaCl-тип), в которой атомы

Zr образуют плотноупакованную решетку, а меньшие по размеру атомы C заполняют октаэдрические междоузлия.

В последнее время уточнение фазовой диаграммы системы Zr–C продолжено методами лазерного [5, 13–17] и импульсного электрического нагрева [18–20]. Преимущество этих методов заключается в возможности изучать теплофизические свойства тугоплавких соединений (оксиды, карбиды, бориды и нитриды ряда переходных металлов IV, V, VI групп) при таких высоких температурах, при которых измерения стационарными методами невозможны. Так, например, техника нагрева с помощью лазеров “технологического” класса 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 на участке как нагрева, так и охлаждения.

Тем не менее, нельзя не отметить большой разброс данных, полученных методом лазерного нагрева в работах [5, 15, 17]. Температуры ликвидуса ZrC_x по данным [5] на 20–50 К ниже, чем на фазовой диаграмме [3]: для составов 46.3 и 46.8 ат. % C температуры ликвидуса составляют 3670 ± 14 и 3670 ± 21 К соответственно.

В [15, 17] особое внимание уделено определению температуры и стехиометрии ZrC_x , соответствующих конгруэнтному характеру плавления. Измерение температуры плавления $ZrC_{0.90}$ в [15]

(3800 К) выполнено с помощью комбинированного использования яркостного пирометра и высокоскоростного спектрометра. Этот метод обеспечивает измерение как истинной температуры, так и спектральной излучательной способности исследуемых материалов. В [17] параметры солидуса и ликвидуса фазового превращения ZrC_x исследованы методом лазерного нагрева с использованием современной многоканальной пирометрии. Образцы карбида циркония различного состава в пределах области гомогенности были приготовлены с особым вниманием к области ожидаемого конгруэнтного плавления, т.е. к составу с наибольшей температурой плавления. Следует отметить многосторонний анализ состава синтезированных образцов и содержания в них примесей. По данным [17], температура конгруэнтного плавления $ZrC_{0.90}$ составляет $T_m = 3845 \pm 30$ К.

В работах [19–21], выполненных методом импульсного нагрева током с использованием модели черного тела, исследовано плавление карбида циркония состава $ZrC_{0.95}$. По мнению авторов [22], уточнивших результаты [19–21], наиболее обоснованными представляются следующие температуры солидуса и ликвидуса: $T_{sol} = 3420 \pm 100$ К, $T_{liq} = 3840 \pm 100$ К.

При выборе значения температуры плавления ZrC_x при таком разбросе литературных данных как по составу ZrC_x с максимальным содержанием углерода, так и по температуре учитывались характеристики использованных образцов и способ измерения истинной температуры фазового перехода. Принятое в [22] значение $T_m = 3840 \pm 50$ К согласуется с экспериментальными данными [15, 17], фазовой диаграммой [10] (3813 К) и соответствующей величиной, приведенной в справочнике [23] (3805 К).

Настоящая публикация является продолжением работы [24], на основе которой выполнен расчет термодинамических функций карбида циркония, по составу близкого к стехиометрическому $ZrC_{0.95-0.99}$. Значения термодинамических функций в интервале 100–5000 К (теплоемкости, энтропии, инкрементов энтальпии и приведенной энергии Гиббса), полученные методом численного интегрирования уравнений теплоемкости [24], приведены в табл. 1. Табл. 2 содержит коэффициенты полиномов, аппроксимирующих температурные зависимости приведенной энергии Гиббса кристаллического и жидкого карбида циркония:

$$\Phi^\circ(T) = f_1 + f_2 \ln X + f_3/X^2 + f_4/X + f_5 X + f_6 X^2 + f_7 X^3,$$

где $X = T/10000$.

Особое внимание уделено анализу экспериментальных и теоретических работ, посвященных природе структурных дефектов, непосредственно влияющих на теплофизические свойства карбида циркония.

яющих на теплофизические свойства карбида циркония.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ZrC_x

При $T \leq 298.15$ К расчет термодинамических функций проведен на основе данных низкотемпературных измерений теплоемкости карбида циркония в работе [25]. Измерения выполнены с помощью вакуумного адиабатического калориметра в интервале 5.6–345 К. Погрешность измерений составила около 5% при 5 К, далее понижалась до 1% при 10 К и менее 0.1% выше 50 К. По результатам критического анализа, выполненного в [3], состав образца, исследованного в [25], выражается формулой $ZrC_{0.96}$. Стандартные значения термодинамических величин $ZrC_{0.96}$ при 298.15 К, принятые в настоящей работе на основании экспериментальных данных [25], составляют: $C_p^\circ(298.15) = 37.90 \pm 0.40$ Дж моль⁻¹ К⁻¹, $S^\circ(298.15) = 33.30 \pm 0.8$ Дж моль⁻¹ К⁻¹, $H^\circ(298.15) - H^\circ(0) = 5.860 \pm 0.15$ кДж моль⁻¹.

Высокотемпературные калориметрические измерения инкрементов энтальпии карбида циркония выполнены в работах [11, 12, 26–31]. Как правило, калориметр смешения представляет собой массивный медный блок, экранированный для уменьшения потерь тепла адиабатической оболочкой и объединенный графитовой трубой с печью. Для достижения равновесного состояния исследуемого вещества время статирования (удержки образца) при каждой температуре измерения составляет не менее 30 мин, после чего образец сбрасывается в калориметр.

Уравнение теплоемкости для твердого $ZrC_{0.95-0.99}$ в интервале температур 298.15–3840 К было получено в [24] в результате совместной обработки инкрементов энтальпии:

$$C_p^\circ(T) = 44.355 + 6.612 \times 10^{-3} T - 7.491 \times 10^5 T^{-2}. \quad (1)$$

Для обработки взяты данные из работ [11] ($ZrC_{0.99}$, 1307–2503 К), [12] ($ZrC_{0.96}$ и $ZrC_{0.99}$ в интервалах 472–2160 и 449–2293 К соответственно), [28] ($ZrC_{0.96}$, 1275–2788 К), [29] (ZrC , после введения поправки на свободный углерод и примеси, 514–2304 К), [30] ($ZrC_{0.98}$, 1340–2550 К), [31] (ZrC , после введения поправки на содержание 0.5% свободного углерода, 473–3473 К). Погрешность высокотемпературных измерений инкрементов энтальпии оценивалась в 2%.

Данные [26, 27] в настоящей работе не использованы. Высокотемпературные измерения инкрементов энтальпии в [26] выполнены с помощью ледяного калориметра при 533–2866 К. В отличие от всего остального массива данных результаты [26] не отражают ускоренного роста энтальпии и теп-

Таблица 1. Термодинамические функции* кристаллического и жидкого $ZrC_{0.95-0.99}$ в интервале 100–5000 К

T, K	$C_p^\circ(T),$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	$\Phi^\circ(T),$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	$S^\circ(T),$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ кДж моль ⁻¹
100	12.782	1.634	5.834	0.420
200	28.706	7.220	19.970	2.550
298.15	37.900	13.645	33.300	5.860
300	38.015	13.767	33.535	5.930
400	42.318	20.203	45.135	9.973
500	44.665	26.189	54.851	14.331
600	46.241	31.674	63.142	18.881
700	47.455	36.696	70.364	23.568
800	48.474	41.312	76.769	28.365
900	49.381	45.577	82.532	33.259
1000	50.218	49.539	87.778	38.239
1100	51.009	53.237	92.602	43.301
1200	51.769	56.706	97.073	48.440
1300	52.507	59.974	101.246	53.654
1400	53.230	63.063	105.164	58.941
1500	53.940	65.994	108.861	64.300
1600	54.642	68.784	112.364	69.729
1700	55.336	71.446	115.698	75.228
1800	56.025	73.994	118.880	80.796
1900	56.710	76.437	121.928	86.433
2000	57.392	78.785	124.854	92.138
2100	58.070	81.046	127.671	97.911
2200	58.747	83.228	130.388	103.752
2300	59.421	85.336	133.014	109.660
2400	60.094	87.375	135.557	115.636
2500	60.765	89.352	138.024	121.679
2600	61.435	91.270	140.420	127.789
2700	62.105	93.134	142.751	133.966
2800	62.773	94.947	145.022	140.210
2900	63.441	96.712	147.236	146.520
3000	64.108	98.432	149.398	152.898
3100	64.774	100.111	151.511	159.342
3200	65.440	101.749	153.578	165.853
3300	66.106	103.351	155.602	172.430
3400	66.771	104.917	157.586	179.074
3500	67.436	106.449	159.531	185.784
3600	68.100	107.950	161.440	192.561
3700	68.765	109.422	163.315	199.404
3800	69.429	110.864	165.157	206.314
3840	69.694	111.433	165.886	209.096
3840	69.694	111.433	195.990	324.696
3900	68.675	112.743	197.062	328.847
4000	67.001	114.872	198.780	335.631

Таблица 1. Окончание

T, K	$C_p^\circ(T),$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	$\Phi^\circ(T),$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	$S^\circ(T),$ Дж К ⁻¹ моль ⁻¹	$H^\circ(T) - H^\circ(0),$ кДж моль ⁻¹
4100	65.372	116.939	200.414	342.249
4200	63.807	118.945	201.971	348.707
4300	62.321	120.893	203.454	355.013
4400	60.927	122.786	204.871	361.175
4500	59.639	124.625	206.226	367.202
4600	58.467	126.413	207.523	373.106
4700	57.422	128.152	208.769	378.900
4800	56.511	129.844	209.968	384.595
4900	55.743	131.492	211.126	390.207
5000	55.125	133.095	212.245	395.749

* Значения приведенной энергии Гиббса $\Phi^\circ(T)$ вычислены по формуле $\Phi^\circ(T) = S^\circ(T) - [H^\circ(T) - H^\circ(0)]/T$.

лоемкости карбида циркония при температурах выше ~2200 К. Начиная с 2000 К, значения теплоемкости систематически ниже значений теплоемкости, рассчитанных по уравнению (1). Максимальное расхождение $\Delta C_p(T)$ вблизи точки плавления составляет более 8%. В работе [27] для карбида циркония выполнено шесть измерений инкрементов энтальпии в интервале 470–1174 К, погрешность которых существенно превосходит погрешность остальных данных. Возможно, причина этих расхождений заключается в том, что авторы [27] использовали технические образцы (Carbonium Company), состав которых не указан.

Помимо калориметрических измерений инкрементов энтальпии в ряде работ были выполнены высокотемпературные исследования теплоемкости карбида циркония [32–34]. В работе [32] измерена теплоемкость трех образцов карбида циркония $\text{ZrC}_{0.58}$, $\text{ZrC}_{0.80}$ и $\text{ZrC}_{0.97}$ в интервале температур 700–2500 К. Исследование проводилось с помо-

щью модернизированной методики плоских температурных волн. Погрешность в определении теплоемкости оценена в 4–5%. Авторы [33] исследовали теплофизические свойства двух образцов карбида циркония $\text{ZrC}_{0.85}$ и $\text{ZrC}_{0.95}$ с помощью модуляционного метода; погрешность измерений теплоемкости составила 4%. В работе [34] представлены результаты измерения теплоемкости ZrC , NbC и TaC в интервале температур 1600–2300 К. Данные приведены к стехиометрическому составу этих соединений путем введения поправки на вклад свободного углерода. Измерения выполнены методом импульсного нагрева током, погрешность оценена в 5%. Экспериментальные данные не приведены, результаты измерений представлены в виде линейных уравнений теплоемкости для всех трех карбидов. К сожалению, из-за слишком большого разброса и систематического отклонения результатов [32–34] от данных, полученных калориметрическими методами [11, 12, 28–31], использовать их при выводе уравнения теплоемкости (1) было невозможно.

Обработка всего массива высокотемпературных экспериментальных данных по энтальпии, выполненная в [24], свидетельствует о плавном, но более интенсивном росте энтальпии и теплоемкости карбида циркония выше ~2200 К. Авторы приведенных выше калориметрических исследований объясняют это явление влиянием ангармонизма и увеличением концентрации равновесных вакансий. На основании только этих данных трудно сделать окончательный вывод о природе наблюдаемого явления. Как отмечено в [35–37], целый ряд высокотемпературных карбидов, существующих в широкой области составов, могут иметь высокие концентрации дефектов в углеродной и/или металлической подрешетках. Вопрос о том, в какой подрешетке кристаллического ZrC_x образу-

Таблица 2. Коэффициенты уравнений, аппроксимирующих температурные зависимости приведенной энергии Гиббса кристаллического и жидкого $\text{ZrC}_{0.95-0.99}$

$T_{\text{мин}}, \text{K}$	298.15	3840
$T_{\text{макс}}, \text{K}$	3840	5000
$f_1, 10^2$	1.385658	5.802499
f_2	44.35397	469.3473
f_3	-3.745056×10^{-3}	-3.991085
f_4	1.017021	91.20689
f_5	33.05951	-673.685
f_6	1.252498×10^{-2}	1.942583×10^2
$f_7, 10^{-2}$	-1.514288	0.2500312

ются вакансии при температурах выше ~ 2200 К, обсуждается в многочисленных экспериментальных и теоретических работах.

ДЕФЕКТЫ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ZrC_x

Природа химической связи и дефекты кристаллической решетки ZrC_x рассмотрены в работах [2, 6, 9, 38–45], основанных на многочисленных экспериментальных исследованиях и расчетных данных.

Исследования электронной структуры имели целью установить взаимное влияние ковалентного, металлического и ионного вкладов в химическую связь. Ковалентная связь $Zr-C$ обусловлена электронными структурами атома $Zr - [Kr]5s^2 4d^2$ и атома $C - [He]2s^2 2p^2$. В карбиде циркония все четыре валентных электрона атомов металла осуществляют направленные связи с четырьмя валентными электронами атомов углерода [9]. Образование этих связей может быть описано с использованием теории молекулярных орбиталей. Монокарбид циркония во всей области гомогенности обладает электронным типом проводимости. Высокая термическая и электрическая проводимость ZrC_x , свойственная металлам, обусловлена способностью делокализованных электронов перемещаться через кристаллическую решетку. Незначительный ионный вклад в химическую связь является следствием разницы в электроотрицательности между металлом и неметаллом. В целом для карбидов тугоплавких металлов характерна ковалентно-металлическая связь.

Вероятно, можно предположить качественную корреляцию между теплоемкостью и суммарной прочностью химической связи, а именно, чем прочнее связи в химическом соединении, тем его теплоемкость должна быть меньше. Анализ изотерм теплоемкости для пяти карбидов циркония ZrC_x в области гомогенности ($ZrC_{0.65}$, $ZrC_{0.78}$, $ZrC_{0.89}$, $ZrC_{0.96}$, $ZrC_{0.99}$), выполненный в работе [12], показал, что с уменьшением дефектности подрешетки углерода теплоемкость уменьшается практически линейно. Это можно рассматривать как следствие возрастания суммарной прочности химической связи ($Me-C$) в карбиде циркония от нижней к верхней границе области гомогенности.

Авторы [38] при сопоставлении экспериментальных данных по энтальпии карбидов титана, циркония и ниобия различного состава в области гомогенности пришли к выводу, что образование вакансий происходит в подрешетке углерода. Это подтверждают следующие факты: 1) с изменением концентрации углерода в карбиде меняются и теплоты образования вакансий, хотя концентрация металла при этом остается постоянной; 2) теплоты образования вакансий для карбидов

разных переходных металлов (Ti, Zr, Nb) с равной дефектностью близки между собой, т.е. не зависят от природы металла.

Предположение об образовании термических вакансий в карбидах переходных металлов при температурах выше ~ 2200 К, сделанное ранее на основе калориметрических измерений энтальпии, нашло подтверждение в работах по исследованию температурной зависимости электросопротивления. Электросопротивление металлов и их карбидов чувствительно к наличию примесей и дефектов кристаллической решетки. Нарушение идеальной кристаллической структуры приводит к дополнительному рассеянию электронов проводимости, т.е. к увеличению сопротивления. Результаты многочисленных исследований температурной зависимости электросопротивления монокарбида циркония в области гомогенности приведены в обзоре [6]. Рассмотрение электросопротивления ZrC_x как функции атомного отношения C/Zr (при комнатной температуре) показало, что понижение отношения C/Zr приводит к росту электросопротивления. Снижение подвижности электронов проводимости в карбиде циркония, обедненном углеродом, подтверждает предположение о наличии углеродных вакансий как центров рассеяния. Концентрация вакансий увеличивается с ростом температуры, при этом суммарная прочность химической связи в карбиде уменьшается с увеличением степени дефектности его по углероду, в то время как у ZrC_x с высоким содержанием углерода электросопротивление понижается, что соответствует преобладанию и усилению ковалентных связей $Me-C$. Показано, что электросопротивление имеет наименьшее значение для состава, близкого к стехиометрическому.

Влияние углеродных вакансий на геометрию элементарной ячейки ZrC_x было исследовано в многочисленных работах, приведенных в [6]. Изучение связи между параметром кубической решетки и атомным отношением C/Zr показало, что параметр решетки растет с увеличением отношения C/Zr , достигает максимального значения при составе примерно $ZrC_{0.83}$ и затем понижается, когда содержание углерода растет выше этого состава. Качественное объяснение наличия пика в зависимости параметра решетки от отношения C/Zr сводится к следующему: расширение решетки с ростом содержания C по мере заполнения вакантных междоузлий сменяется в точке перегиба сжатием решетки в результате усиления связей $Me-C$.

Критический анализ наиболее поздних исследований, посвященных изучению зависимости теплофизических свойств карбида циркония от чистоты и стехиометрии образцов ZrC_x , представлен в работе [40]. В частности, особое внимание уделено взаимосвязи между атомным отношением C/Zr и параметром решетки в пределах области гомогенно-

сти. В отличие от ранних работ (1960–1970 гг.), представленных в обзоре [6], в более поздних исследованиях установлена линейная зависимость между атомным отношением C/Zr и параметром решетки. Для выяснения причины противоречия между этими результатами авторы [40] использовали три независимые экспериментальные техники: элементный анализ, термогравиметрический анализ и спектроскопию ядерного магнитного резонанса. Сочетание данных методов позволило достаточно точно определить стехиометрию ZrC_x в области гомогенности и получить согласующиеся величины индекса x в ZrC_x . Сравнивая результаты многочисленных исследований теплофизических свойств карбида циркония, авторы [40] отметили, что в ранних работах при синтезе образцов использовалась очень продолжительная по времени (например, 160 ч в [46]) термическая обработка в атмосфере инертного газа или в вакууме при высоких температурах (3300°C в [1]). В таких условиях кислород при контакте со свободным углеродом связывается в CO/CO_2 , что способствует получению достаточно чистых образцов ZrC_x , свободных от кислорода. В то время как в более поздних работах, в которых наблюдалась линейная зависимость между атомным отношением C/Zr и параметром кубической решетки ZrC_x , отмечены непродолжительное время термообработки (менее 5 ч) и сравнительно невысокая температура ($<2100^\circ\text{C}$) при синтезе образцов. При этом показано, что образцы карбида циркония, полученные в таких условиях, содержали в качестве одной из основных примесей оксикарид циркония ZrC_xO_y . Исследования [40] подтвердили нелинейный характер зависимости между атомным отношением C/Zr и параметром решетки: максимальное значение параметра кубической решетки соответствует составу $[C]/[Zr] = 0.96 \pm 0.01$.

Авторы [41] исследовали влияние дефектов кристаллической структуры карбидов циркония, титана и кремния на их теплофизические свойства, в частности на теплопроводность. Расчеты энергий образования дефектов, выполненные с применением теории функционала плотности, показали, что для карбида циркония ZrC_x вакансии в углеродной подрешетке V_C всегда являются более предпочтительными, в то время как для карбида кремния природа структурных дефектов зависит от стехиометрии SiC_x . В карбиде с повышенным содержанием углерода преобладают антиструктурные дефекты: атомы углерода в подрешетке кремния C_{Si} . В карбиде SiC_x с пониженным содержанием углерода доминируют вакансии в углеродной подрешетке V_C и антиструктурные дефекты: атомы кремния в подрешетке углерода Si_C . По данным [42], карбид циркония способен аккумулировать вплоть до 50% вакансий в углеродной подрешетке, при этом фаза ZrC_x остается стабильной.

В работе [43] исследовано влияние углеродных вакансий на структуру, механические и электронные свойства карбидов циркония различного состава. Используя первые принципы, авторы [43] рассчитали свойства ряда стабильных и метастабильных карбидов циркония ZrC_{1-x} ($x = 0$ и $1/n$, $n = 2-8$). Идентифицированные фазы были получены методом компьютерного предсказания кристаллических структур USPEX. Данный метод позволяет предсказывать широкий набор стабильных и метастабильных структур и проводить расчеты с использованием различной информации о системе. В стехиометрическом карбиде циркония ZrC координационное число атомов циркония равно шести (вакансии в углеродной подрешетке отсутствуют), в то время как в нестехиометрических карбидах ZrC_x координационные числа изменяются, что обусловлено наличием углеродных вакансий. Координационные числа атомов циркония могут быть использованы как индикаторы характера распределения вакансий: при $i = 5$ распределение вакансий имеет произвольный характер; при $i = 4$ или 3 вакансии сгруппированы. Концентрация углеродных вакансий и характер их распределения влияют на механические и электронные свойства карбидов циркония. Механические свойства часто напрямую связаны с характером химических связей. В частности, установлено, что при произвольном распределении вакансий коэффициент k , служащий показателем хрупкости, возрастает, а при упорядочении вакансий коэффициент k понижается. Это заключение поддерживается анализом химических связей $Zr-C$ и $Zr-Zr$ при различном распределении вакансий в карбидах циркония разного состава. Расчеты [43] однозначно показали, что сильная ковалентная связь $Zr-C$ играет доминирующую роль в определении механических свойств, таких как модуль объемной упругости V и модуль сдвига G .

В работе [44] выполнен статистический расчет распределения вакансий в углеродной подрешетке ZrC_x при 2000 К в пределах области гомогенности. Анализ результатов показал, что с понижением температуры ближний порядок в распределении вакансий V_C возрастает. В продолжение своих расчетов автор вывел формулу для конфигурационной энтропии кубического ZrC_x в зависимости от состава в области гомогенности при 2000 и 3000 К [45]. Как и следовало ожидать, имеющий место ближний порядок в распределении вакансий заметно снижает конфигурационную энтропию ZrC_x по сравнению с энтропией при статистически беспорядочном распределении вакансий. Отмечена существенная зависимость величины конфигурационной энтропии от температуры.

Механизм образования вакансий предложен Шоттки [47]. В результате тепловых флуктуаций атомы перемещаются не в междоузлия, как

в случае образования дефектов Френкеля (атом в междоузлии + вакансия) [48], а на поверхность кристалла. Образующиеся при этом вблизи поверхности вакансии диффундируют в глубь кристалла. При изменении температуры кристалла концентрация вакансий также изменяется. Это означает, что имеются источники и стоки вакансий. Такими источниками и стоками являются не только свободные поверхности кристалла, но, главным образом, внутренние несовершенства кристалла. Имеются экспериментальные данные в пользу того, что в кристаллических решетках высокотемпературных карбидов источниками и стоками вакансий могут служить дислокации [49]. Следует также отметить наличие внутренних поверхностей, обусловленных текстурой (границы зерен) и пористостью образцов, которая по результатам рентгеновских и денситометрических исследований ZrC_x составляет от 10 до 20% [32]. Возможные механизмы диффузии атомов С в ZrC_x , представленные в обзоре [6], до сих пор являются предметом дискуссий.

ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЖИДКОГО КАРБИДА ЦИРКОНИЯ $ZrC_{0.95}$

До появления экспериментальных данных [19, 21] термодинамические свойства жидкой фазы ZrC_x в литературе не рассматривались. Были известны лишь оцененные в справочниках [23, 35] значения теплоемкости жидкого ZrC в интервале T_m –6000 К: 62.76 и 79.50 Дж моль⁻¹ К⁻¹ соответственно.

Теплоемкость твердого $ZrC_{0.95}$ вблизи температуры плавления и в жидком состоянии (2500–5000 К) исследована методом микросекундного импульсного нагрева в работах [19, 21]. Методика измерений теплоемкости проводящих веществ, в том числе $ZrC_{0.95}$, в условиях импульсного нагрева током при постоянном и растущем давлении изложена в [50]. Этот метод позволяет исследовать температурные зависимости энтальпии, теплоемкости, электросопротивления и теплового расширения проводящего вещества в твердой фазе в процессе плавления и во всей области жидкого состояния. Оценка погрешности измерения теплоемкости, приведенная в [50], составляет для твердой фазы ~17% при 3100 К и ~20% при 3300 К, для жидкой фазы погрешность увеличивается до 30%.

На кривых температурной зависимости $C_p(T)$ отмечен крутой рост теплоемкости твердого $ZrC_{0.95}$ вблизи точки плавления (3840 К), который, по мнению авторов, связан с быстрым образованием неравновесных дефектов Френкеля и с увеличением энергии кристаллической решетки. Выше температуры плавления наблюдается стремительное (в течение 1–2 мкс) падение теплоемкости жидкого $ZrC_{0.95}$ в интервале 3840–4200 К, обусловленное аннигиляцией избыточных дефектов. Это приводит к

уменьшению энергии решетки и стремлению теплоемкости к значениям, близким к равновесным в интервале 4200–5000 К. Вторая возможная причина роста теплоемкости карбида циркония перед плавлением, как предполагают авторы [50], может быть связана с аномально высокой электронной эмиссией [51]. Оба предположения (образование дефектов Френкеля и изменение эмиссионной способности) основаны на сравнении с поведением некоторых металлов вблизи температуры плавления [52].

Уравнение теплоемкости жидкого карбида циркония $ZrC_{0.95}$ в интервале температур 3840–5000 К было получено в работе [24] на основании данных [19, 21]:

$$C_p^o(T) = 469.354 - 134.740 \times 10^{-3}T - 7982.302 \times 10^5 T^{-2} + 11.656 \times 10^{-6} T^2.$$

Необходимо пояснить, что в интервале 4200–5000 К, где теплоемкость после резкого падения приближается к равновесным значениям, использованы экспериментальные данные. В интервале 3840–4200 К выполнена экстраполяция, при этом кривые теплоемкости твердого и жидкого карбида циркония согласованы в точке плавления. Как отмечено в работе [24], область фазового перехода (плавления) является тем самым средоточием большой неопределенности как теоретических предположений, так и экспериментальных данных и требует дальнейшего экспериментального исследования. Значение энтальпии плавления $\Delta H_m = 115.6 \pm 12.0$ кДж моль⁻¹ рассчитано в работе [22].

ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ZrC_x В ОБЛАСТИ ГОМОГЕННОСТИ

Энтальпии образования карбидов циркония ZrC_x в области гомогенности определены в работах [53–57]. Стандартные значения $\Delta_f H^o(ZrC_x)$, полученные в [53–56], основаны на измерениях энтальпий сгорания ZrC_x в кислороде в калориметрической бомбе. В работе [53] для энтальпии образования стехиометрического карбида циркония приведено значение $\Delta_f H^o(298.16) = -(184.5 \pm 6.3)$ кДж моль⁻¹. Отметив недостаточную чистоту исследованного образца, авторы выполнили коррекцию полученных результатов на содержание нитрида циркония ZrN , оксида циркония в виде ZrO и свободного углерода в качестве примесей. Автор [54] измерила энтальпии сгорания в кислороде трех образцов карбида циркония ($ZrC_{0.71}$, $ZrC_{0.93}$, $ZrC_{0.99}$). Значение стандартной энтальпии образования стехиометрического ZrC , рассчитанное на основании полученных экспериментальных данных, составило $\Delta_f H^o(298.15) = -(196.7 \pm 2.5)$ кДж моль⁻¹.

В работе [55] образцы карбидов циркония ($ZrC_{0.63}$, $ZrC_{0.77}$, $ZrC_{0.84}$, $ZrC_{0.98}$), полученные дуговой плавкой металлического циркония и спектроскопически чистого графита, были подвергнуты последующей длительной термической обработке в вакууме. На рентгенограммах синтезированных образцов присутствовали только линии гранецентрированной кубической структуры типа NaC. Комбинируя измеренные энтальпии сгорания четырех карбидов ZrC_x с энтальпиями образования ZrO_2 и CO_2 , авторы [55] получили уравнение для энтальпии образования карбидов циркония в области гомогенности:

$$-\Delta_f H^\circ(298) = -(31.0 \pm 5.4) + (351.9 \pm 13.8)x - (113.8 \pm 8.4)x^2,$$

где $x = [C]/[Zr]$.

Стандартная энтальпия образования стехиометрического карбида циркония ZrC , рассчитанная по приведенному уравнению, составила $\Delta_f H^\circ(298) = -(207.1 \pm 2.5)$ кДж моль⁻¹.

Авторы [56], используя калориметрический метод сгорания в кислороде, определили энтальпии образования семи образцов карбида циркония в области гомогенности ($ZrC_{0.716}$ – $ZrC_{0.99}$). Полученные результаты подтверждают данные работы [55]. При совместной обработке результатов своих измерений и данных [55] авторы получили уравнение $\Delta_f H^\circ(ZrC_x) = -(55.65 + 151.04x)$ кДж моль⁻¹, позволяющее вычислять энтальпии образования карбидов циркония ZrC_x в области составов $0.63 \leq x \leq 0.99$ с погрешностью, не превышающей ± 4.2 кДж г-атом⁻¹ Zr. Значение $\Delta_f H^\circ(298.15) = -(206.7 \pm 7.1)$ кДж моль⁻¹, рассчитанное для стехиометрического ZrC , в пределах указанной погрешности прекрасно согласуется с данными [55].

В работе [57] использован высокотемпературный синтез, протекающий в режиме горения смеси (металл + углерод) в атмосфере аргона. Энтальпии образования рассчитывались в предположении атермичности смешивания карбида и оксида соответствующего металла. Погрешность измерений составляла не более $\pm 0.5\%$. Сгоревший образец подвергался химическому и рентгенофазовому анализу. Общая погрешность методики, по оценке авторов, не превышала 2.0% (погрешность измерения – 0.5%, погрешность химического анализа – 1.5%). Энтальпия образования $ZrC_{0.92}$ составила -182.0 ± 3.8 кДж моль⁻¹. Для стехиометрического карбида циркония получено значение $\Delta_f H^\circ(298.15) = -(198.3 \pm 3.8)$ кДж моль⁻¹.

При выборе значения стандартной энтальпии образования стехиометрического карбида циркония по данным [53–57] учитывались условия синтеза, характеристики полученных образцов ZrC_x и совершенство измерительной техники. В ка-

честве рекомендуемого принимается значение $\Delta_f H^\circ(298.15) = -(207.1 \pm 2.5)$ кДж моль⁻¹ по данным [55].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен обзор и критический анализ всех имеющихся в литературе данных по энтальпии и теплоемкости карбида циркония ZrC_x , по составу близкого к стехиометрическому. В результате численной обработки экспериментальных данных для твердого и жидкого $ZrC_{0.95-0.99}$ рассчитаны термодинамические функции в интервале 100–5000 К. Рассмотрены природа химической связи и влияние дефектов кристаллической структуры ZrC_x на его теплофизические и термодинамические свойства. Показано, что причиной аномального роста температурных зависимостей энтальпии и теплоемкости при температурах выше 2200 К является образование равновесных термических вакансий в углеродной подрешетке. Полученные данные занесены в базу данных программного комплекса ИВТАНТЕРМО.

Выражаем благодарность А.И. Савватимскому и С.В. Онуфриеву за предоставленные материалы и плодотворные дискуссии, а также М.А. Шейндину за ценные замечания и советы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sara R.V. The System Zirconium–Carbon // J. Am. Ceram. Soc. 1965. V. 48. № 5. P. 243.
2. 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.
3. Guillermet A.F. Analysis of Thermochemical Properties and Phase Stability in the Zirconium–Carbon System // J. Alloys Compd. 1995. V. 217. № 1. P. 69.
4. 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.
5. 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.
6. Jackson H.F., Lee W.E. Properties and Characteristics of ZrC. In: Comprehensive Nuclear Materials / Ed. Konings R. Amsterdam: Elsevier Ltd., 2012. P. 339.
7. 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.
8. Брыкин М.В. Энтальпия и численное моделирование фазовых переходов в системе Zr–C // ТВТ. 2015. Т. 53. № 6. С. 851.
9. 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.
10. Okamoto H. C–Zr (Carbon–Zirconium). In: Binary Alloy Phase Diagrams. 2nd ed. / Ed. Massalski T.B. ASM Int. 1990. V. 1. P. 899.

11. Турчанин А.Г., Фесенко В.В. Энтальпия и теплоемкость карбида циркония в области гомогенности в интервале температур 1300–2500 К // Порошковая металлургия. 1968. № 1. С. 88.
12. Болгар А.С., Литвиненко В.Ф., Муратов В.Б., Дроздова З.А., Орданьян С.С., Ключков Л.А., Федорус В.Б. Термодинамические свойства карбида циркония в области гомогенности. Киев, 1989. – Деп. в ВИНТИ. № 1162-В89.
13. 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.
14. 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 Radianance Spectroscopy Study // J. Europ. Ceram. Soc. 2013. V. 33. P. 1349.
15. 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 // Calphad XLIV Int. Conf. on Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry. Loano, Italy. May 31–June 5, 2015.
16. Шейндлин М.А., Васин А.А., Петухов С.В., Фалыхов Т.М., Фролов А.М. Современное состояние исследований сверхтугоплавких нестехиометрических карбидов при экстремально высоких температурах // III Всерос. конф. “Импульсная сильноточная вакуумная и полупроводниковая электроника”. ИСВПЭ – 2017. Сб. тр. М., 2017.
17. 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. № Suppl. 1. P. s48.
18. 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.
19. Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Muboyadzhyan S.A., Seredkin 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. V. 891. 012318.
20. Савватимский А.И., Онуфриев С.В., Мубояджян С.А., Цыганков П.А. Импульсный нагрев карбидов // Изв. РАН. Сер. физ. 2018. Т. 82. № 4. С. 419.
21. 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.
22. Аристова Н.М., Онуфриев С.В., Савватимский А.И. Теплоемкость жидкого карбида циркония ZrC_{0,95} при температурах до 5000 К // ТВТ. 2020. Т. 58. № 5. С. 749.
23. Chase M.W. Jr. NIST–JANAF. Thermochemical Tables. Pts. 1, II. 4th ed. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. № 9.
24. Aristova N.M. Heat Capacity of Crystalline and Liquid Zirconium Carbide, with a Composition Close to Stoichiometric ZrC_{0,95–0,99} // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. № 13. P. 61.
25. Westrum E.F., Feick G. Zirconium Carbide: Heat Capacity and Thermodynamic Properties from 5 to 350 K // J. Chem. Eng. Data. 1963. V. 8. № 2. P. 176.
26. Neel D.S., Pears C.D., Oglesby S. The Thermal Properties of Thirteen Solid Materials to 5000°F for Their Destruction Temperatures. Tech. Rep. WADD-TR-60-924. Ohio: Air Force Systems Command. Wright Patterson Air Force Base Southern Research Institute, 1962.
27. Mezaki R., Jambois T.F., Gangopadhyay A.K., Margrave J.L. The High Temperature Contents of Zirconium Carbide and Tantalum Carbide. In: Thermodynamic and Kinetic Studies for a Refractory Materials Program. Part II. Rep. № ASD-TDR 62-204. Part 2. McClaine L.A. Little A.D. Inc. Cambridge, MA, 1963. P. 92.
28. Levinson L.S. High-temperature Heat Contents of TiC and ZrC // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 8. P. 2891.
29. Кантор П.Б., Фомичев Е.Н. Энтальпия и теплоемкость карбидов ниобия и циркония в интервале температур 500–2400 К // ТВТ. 1967. Т. 5. № 1. С. 48.
30. Болгар А.С., Гусева Е.А., Фесенко В.В. Термодинамические свойства карбидов циркония и гафния в интервале 298–2500 К // Порошковая металлургия. 1967. Т. 7. № 1. С. 40.
31. Шейндлин А.Е., Белевич И.С., Кожевников И.Г. Исследование энтальпии и теплоемкости материалов на основе карбида циркония // ТВТ. 1973. Т. 11. № 3. С. 666.
32. Коршунов И.Г., Зиновьев В.Е., Гельд П.В., Борухович А.С., Черняев В.С., Швейкин Г.П. Теплофизические свойства кубических карбидов циркония и ниобия при высоких температурах // ТВТ. 1977. Т. 15. № 3. С. 521.
33. Мебед М.М., Юрчак Р.П., Королев Л.А. Теплофизические свойства карбида циркония в области высоких температур // ТВТ. 1973. Т. 11. № 2. С. 427.
34. Петрова И.И., Чеховской В.Я. Определение истинной теплоемкости карбидов циркония, ниобия и тантала импульсным методом // ТВТ. 1978. Т. 16. № 6. С. 1226.
35. Schick H.L. Thermodynamics of Certain Refractory Compounds. V. I, II. N.Y.–London: Acad. Press, 1966.
36. Hausner H.H., Bowman M.G. Fundamentals of Refractory Compounds. N.Y.: Plenum, 1967.
37. Goldshmidt H.J. Interstitial Alloys. London: Butterworths, 1967.
38. Турчанин А.Г., Фесенко В.В. О термодинамических характеристиках тугоплавких карбидов в области гомогенности // Порошковая металлургия. 1969. № 6. С. 48.
39. Самсонов Г.В., Веницкий И.М. Тугоплавкие соединения. 2-е изд. М.: Металлургия, 1976.
40. Gasparrini C., Rana D., Le Brun N., Horlait D., Markides C.N., Farnan I., Lee W.E. On the Stoichiometry of Zirconium Carbide // Sci. Rep. 2020. V. 10. 6347.
41. Jiang M., Zheng J.W., Xiao H.Y., Liu Z.J., Zu X.T. A Comparative Study of the Mechanical and Thermal Properties of Defective ZrC, TiC, and SiC // Sci. Rep. 2017. V. 7. 9344.

42. *Toth L.E.* Transition Metal Carbides and Nitrides. In: *Refractory Materials. A Series of Monographs* / Ed. Margrave J.L. N.Y.: Acad. Press, 1971. V. 7. 279 p.
43. *Xie C., Oganov A.R., Li D., Debela T.T., Liu N., Dong D., Zeng Q.* Effect of Carbon Vacancies on Structures, Mechanical Properties, and Chemical Bonding of Zirconium Carbides: A First-principles Study // *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. V. 18. P. 12299.
44. *Цхай В.А.* Статистический расчет С-вакансий в кубическом карбиде циркония // *ЖФХ.* 1990. Т. 64. № 3. С. 689.
45. *Цхай В.А.* Концентрационная зависимость конфигурационной энтропии кубического карбида циркония // *ЖФХ.* 1990. Т. 64. № 9. С. 2354.
46. *Storms E., Wagner P.* Thermal Conductivity of Substoichiometric ZrC and NbC // *High Temp. Sci.* 1973. V. 5. P. 454.
47. *Schottky W.* Zur Frage der rationalen Störstellenbezeichnung. In: *Halbleiterprobleme. Adv. Solid State Phys.* / Ed. Schottky W. Berlin, Heidelberg: Springer, 1957. V. 1. P. 247.
48. *Френкель Я.И.* Введение в теорию металлов. Л.: Наука, 1972.
49. *Крафтмахер Я.А.* Теплоемкость при высоких температурах и образование вакансий в тугоплавких металлах // *Исследования при высоких температурах* / Под ред. Новикова И.И., Стрелкова П.Г. Новосибирск: Наука, 1966. С. 5.
50. *Онуфриев С.В., Савватимский А.И.* Измерение теплоемкости проводящих веществ в условиях микросекундного нагрева импульсом тока // *ТВТ.* 2018. Т. 56. № 5. С. 704.
51. *Лебедев С.В., Хайкин С.Э.* Аномалия электронной эмиссии вольфрама, нагреваемого импульсом тока большой плотности // *ЖЭТФ.* 1954. Т. 26. № 6. С. 723.
52. *Лебедев С.В., Савватимский А.И.* Металлы в процессе быстрого нагревания током большой плотности // *УФН.* 1984. Т. 144. № 2. С. 215.
53. *Mah A.D., Boyle B.J.* Heats of Formation of Niobium Carbide and Zirconium Carbide from Combustion Calorimetry // *J. Am. Chem. Soc.* 1955. V. 77. P. 6512.
54. *Mah A.D.* Heats of Formation of Zirconium Carbide and Hafnium Carbide. Tech. Rep., Bureau of Mines. Berkeley, California: Berkeley Thermodyn. Lab., 1964.
55. *Baker F.B., Storms E.K., Holley C.E.* Enthalpy of Formation of Zirconium Carbide // *J. Chem. Eng. Data.* 1969. V. 14. № 2. P. 244.
56. *Корнилов А.Н., Человская Н.В., Желанкин В.И.* Теплота образования карбида циркония // *ЖФХ.* 1975. Т. 49. № 5. С. 1341.
57. *Маслов В.М., Неганов А.С., Боровинская И.П., Мержанов А.Г.* Самораспространяющийся высокотемпературный синтез как метод определения теплот образования тугоплавких соединений // *ФГВ.* 1978. № 6. С. 73.