

ОБОЗРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Исследование физических свойств тугоплавких карбидов металлов IV и V групп периодической таблицы Менделеева при быстром нагреве импульсом электрического тока

А.И. Савватимский, С.В. Онуфриев, Н.М. Аристова

Рассмотрен метод исследования теплофизических свойств тугоплавких карбидов при импульсном электрическом нагреве в течение 5–10 мкс ($dT/dt \sim 5 \times 10^8 \text{ K c}^{-1}$). Описаны свойства ZrC, ZrC + C, HfC, TaC + HfC в температурном диапазоне от ~ 2000 до 5000 К. Приведены данные по энтальпии, удельной теплоёмкости, теплоте плавления и электрическому сопротивлению. Для всех исследованных карбидов наблюдается резкое увеличение удельной теплоёмкости твёрдой фазы за $\approx 300 \text{ K}$ до начала плавления. Это может быть связано с образованием парных дефектов Френкеля в условиях короткого времени нагрева. Результаты импульсного нагрева сравниваются с литературными данными, обсуждается выбор карбидов для создания тепловой защиты.

Ключевые слова: импульсный нагрев, тугоплавкие карбиды, температура плавления, жидкое состояние, теплофизические свойства, электросопротивление

PACS numbers: 64.70.D–, 65.40.–b, 81.05.Je

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFN.2021.06.038990>

Содержание

1. Введение (642).
 2. Особенности исследования свойств карбидов методом нагрева импульсом тока (643).
 3. Исследование карбида циркония ZrC (645).
3.1. Эксперименты с напылённым карбидом ZrC + C. 3.2. Эксперименты со спечённым карбидом ZrC (C/Zr = 0,95).
 4. Исследование карбида гафния HfC (652).
 5. Физические свойства наиболее тугоплавкого смешанного карбида $\text{Ta}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}\text{C}$ (655).
 6. Удельное электросопротивление карбидов ZrC, ZrC + C, HfC, $\text{Ta}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}\text{C}$ в твёрдом и жидком состояниях (657).
 7. Свойства тугоплавких карбидов в области плавления (659).
 8. Заключение (660).
- Список литературы (661).

1. Введение

Карбиды металлов IV и V групп периодической системы элементов Менделеева — Zr, Hf, Ta — обладают уникальным набором свойств: очень высокими температурами плавления (выше 3400 К), металлической проводимостью,

высокими теплопроводностью и твёрдостью, большими модулями упругости и сдвига, а также химической инертностью. Данные карбиды относятся к группе сверхтугоплавких веществ, которую в зарубежной литературе принято именовать Ultra-High-Temperature Ceramics (UHTC) [1]. В эту группу входят также бориды, нитриды и оксиды веществ, имеющие высокие температуры плавления. В [1] отмечено, что комбинация свойств перечисленных карбидов делает их перспективными материалами для разработки высокотемпературных аппаратов и устройств, включая ракетные двигатели, гиперзвуковые летательные аппараты, элементы теплозащиты, высокотемпературные ядерные реакторы. Наиболее тугоплавкими соединениями принято считать карбиды. В последнее время на основе UHTC разрабатываются новые композиционные материалы, имеющие более высокую стойкость в окислительной воздушной среде или в среде продуктов сгорания, чем UHTC [2]. С этой же целью разрабатываются различные многокомпонентные керамики. Например, в [3] предложен состав смешанного карбида на основе ZrC, устойчивого к абляции при температурах до 3300 К.

Новые подходы к разработке тугоплавких соединений, в том числе наноструктурных, представлены в [4, 5]. Для оценки поведения этих материалов при высоких температурах необходимо знание свойств исходных двухкомпонентных растворов (карбидов, нитридов, боридов) как в твёрдом, так и в жидком состоянии.

Цирконий и гафний, взаимодействуя с углеродом, образуют только монокарбиды ZrC и HfC. Тантал образует карбиды Ta_2C и TaC, из которых монокарбид TaC более устойчив и характеризуется более высокой темпе-

А.И. Савватимский*, С.В. Онуфриев, Н.М. Аристова
Объединённый институт высоких температур РАН,
ул. Ижорская 13, стр. 2, 125412 Москва, Российская Федерация
E-mail: * savvatimskiy.alexander@gmail.com

Статья поступила 22 марта 2021 г.,
после доработки 1 июня 2021 г.

ратурой плавления (4223 К [4]). Эти монокарбиды имеют широкие области гомогенности, т.е. представляют собой соединения переменного состава, которые описываются формулой MC_x , где M — металл, C — углерод, значения x изменяются в широких пределах, например, $0,55 \leq x < 1$ для ZrC_x . Соединения имеют гранцентрированную кубическую решётку. Атомы углерода располагаются в октаэдрических междоузлиях, часть из которых при $x < 1$ остаётся незанятой.

Существует обширная литература, в том числе справочная, посвящённая изучению свойств карбидов. Однако необходимо отметить, что исследования при высоких температурах, особенно вблизи плавления, малочисленны и часто противоречивы. Свойства жидкой фазы тугоплавких карбидов до последнего времени оставались неисследованными. Имелись только расчётные оценки энтальпии и теплоёмкости, а также теплоты плавления. Основные характеристики карбидов при различных температурах приведены в [6–11].

Сведения о температурных зависимостях свойств, полученных как экспериментально, так и расчётным путём, собраны в [12]. В [13] представлены современные экспериментальные данные о теплофизических свойствах и излучательных характеристиках карбидов и приведены рекомендуемые температурные зависимости этих параметров. Результаты классических измерений представлены также в [14].

Исследования энтальпии, теплоёмкости, электросопротивления твёрдой и жидкой фазы карбидов в интервале температур от 2000 до 5000 К, измерения температуры и теплоты плавления были выполнены методом нагрева импульсом электрического тока длительностью 5–10 мкс, что соответствует скорости нагрева $\sim 10^8 - 10^9$ К с⁻¹ ($10^2 - 10^3$ К мкс⁻¹). Отметим, что эти скорости нагрева выглядят экзотически большими. Однако известно, что время электрон-ионной релаксации в твёрдом теле составляет несколько пикосекунд. Это не только оценка, например [15], но и экспериментальный факт [16]. Таким образом, в ходе микросекундного нагрева электронная и ионная подсистемы находятся в равновесии друг с другом, что даёт основания для применения к описанию состояния образца понятия локального термодинамического равновесия.

К указанной проблеме примыкает вопрос о возможном "перегреве" твёрдого тела выше точки плавления при высокой скорости нагрева. Увеличение температуры плавления чистого металла не подтвердилось в нашем прямом измерении температуры плавления чистого Ta [17], нагреваемого со скоростью 10^8 К с⁻¹. Успешный эксперимент был выполнен в [18] при плавлении алмазной пластинки толщиной 500 мкм при её нагреве импульсом лазера длительностью 1 нс в условиях мегабарных давлений. Температура плавления алмаза (9000 К) соответствовала измеренному давлению. В последней работе скорость нагрева составляла $\sim 10^{11}$ К с⁻¹. Анализ литературных публикаций последних лет показал, что предполагаемый перегрев чистых веществ при быстром нагреве маловероятен.

В то же время быстрый нагрев током имеет особенность — для всех исследованных карбидов наблюдается резкое увеличение удельной теплоёмкости твёрдой фазы за ≈ 300 К до плавления. Такой же эффект наблюдался ранее при исследовании свойств металлов [19] и графита [20] при быстром нагреве током, т.е. возможно, что этот

эффект имеет общую природу при быстром нагреве веществ. Авторы указанных работ предполагают, что такое явление может быть связано с образованием парных дефектов Френкеля в условиях короткого времени нагрева.

Недавние теоретические оценки методом молекулярной динамики при $T = 3200$ К для карбида циркония [21] показывают возможность увеличения теплоёмкости вследствие образования пар Френкеля ещё до плавления твёрдого тела. В этой же работе оценён вклад дефектов Френкеля в измеряемые физические свойства ZrC .

Отметим, что вследствие очень высоких температур плавления выполнить такие исследования традиционными стационарными методами практически невозможно. Необходимо применение быстрого нагрева током, который имеет ряд преимуществ [22, 23] перед стандартными стационарными методами:

— легко достичь самых высоких температур (выше температуры кипения материала);

— малая продолжительность процесса нагрева приводит к малым тепловым потерям всех видов, составляющим доли процента от рассеянной в образце энергии джоулевого нагрева, что позволяет измерять тепловые свойства с приемлемой точностью;

— происходит объёмный нагрев образца, и это позволяет измерять его объёмные свойства, что невозможно при лазерном нагреве;

— с помощью цифровой осциллографии можно измерять несколько теплофизических свойств одновременно для твёрдого и жидкого состояний вещества в каждом отдельном эксперименте;

— малая продолжительность процесса нагрева позволяет сохранить стехиометрию состава образца при нагреве и пренебречь взаимодействием образца с окружающей средой.

Основные результаты изучения физических свойств тугоплавких карбидов в твёрдом и жидком состояниях при нагреве импульсом тока в течение 5–10 мкс ($dT/dt \sim 5 \times 10^8$ К с⁻¹) приведены в работах [24–31]. Как отмечается в этих публикациях, метод позволяет исследовать температурные зависимости энтальпии, удельной теплоёмкости и электрического сопротивления проводящего вещества в твёрдой фазе, при плавлении и в широком диапазоне жидкого состояния, а также температуры и энтальпии фазовых переходов. Для изготовления образцов применялись методы порошковой металлургии и нанесения покрытий. Импульсный нагрев током позволил выйти на новый уровень температур при исследовании свойств веществ (до 5000–8000 К). Это значительно выше температур стационарных исследований. По-видимому, пределом возможностей стационарных измерений можно считать температуру 3800 К [32].

2. Особенности исследования свойств карбидов методом нагрева импульсом тока

Исследования выполнялись на образцах в виде тонких пластин (более массивные образцы), а также в виде тонких слоёв, нанесённых на диэлектрическую подложку (стекло). В первом случае исходные заготовки получали методом искрового плазменного спекания (Spark Plasma Sintering, SPS-метод) порошка карбида. Эти заготовки разрезались алмазным диском на пластинки толщиной 100–150 мкм. Во втором случае образцы в виде покры-

тия толщиной 1–10 мкм получали магнетронным распылением мишени, также изготовленной методом SPS. Итоговые образцы имели различную структуру, пористость и размер зёрен: в пластинках размер зёрен составлял порядка 10–15 мкм, а в покрытиях — порядка 1 мкм.

Испытуемый образец помещали в ячейку между двумя стеклянными пластинами (без использования сплошных боковых наклеенных стёкол!) для предотвращения возникновения поверхностного разряда при высоком напряжении вдоль образца. При импульсном нагреве в образцах возникало небольшое импульсное давление (порядка 5–10 МПа), влиянием которого можно пренебречь и считать рассеянное в образце джоулево тепло равным энтальпии, а измеренную удельную теплоёмкость — таковой при постоянном давлении. Здесь следует отметить, что наклейка сплошных дополнительных стёкол вдоль боковых сторон ячейки приводит к значительному увеличению импульсного давления, порядка десятков кбар при коротких временах нагрева (~ 1 мкс; $dT/dt \sim 5 \times 10^9$ К s^{-1}), эта проблема рассмотрена в работе [20].

Использовались два варианта ячеек: в первом — ячейка состояла только из подложки, на которую было нанесено покрытие (эксперименты проводились в воде); во втором — подложку с покрытием закрывали сверху стеклянной пластиной (эксперименты проводились на воздухе). Температура измерялась оптическим методом с помощью высокоскоростного пирометра на базе фотоприёмников типа PDA-10A (Thorlabs Inc., США). В данном случае мы ориентировались на литературные данные по излучательной способности исследуемых веществ. При их отсутствии использовалась клиновидная модель чёрного тела, состоящая из двух стеклянных пластин, покрытых тонким слоем исследуемого карбида [24].

Отметим, что, за исключением публикаций [24–31], в литературе отсутствуют экспериментальные данные об удельных свойствах (например, удельной теплоёмкости) тугоплавких карбидов в жидкой фазе, что связано с очень высокими температурами плавления этих веществ. Поведение удельной теплоёмкости всех рассмотренных ниже карбидов имеет особенности, ранее обнаруженные для металлов [22, 23]. При быстром нагреве, за 200–300 К перед плавлением, удельная теплоёмкость этих карбидов аномально возрастает. После плавления, примерно в том же температурном интервале, она быстро снижается, приближаясь к оценкам, полученным для равновесных условий.

Можно предположить, что аномальное увеличение удельной теплоёмкости твёрдой фазы карбидов (а также металлов) в области плавления связано с быстрым образованием неравновесных дефектов Френкеля и с увеличением энергии кристаллической решётки непосредственно перед плавлением. Сразу же после завершения плавления наблюдается резкое снижение удельной теплоёмкости, предположительно обусловленное аннигиляцией избыточных дефектов. Это приводит к уменьшению удельной теплоёмкости до значений, близких равновесным.

Развитие метода быстрого нагрева импульсом тока привело к его широкому применению для получения данных о физических свойствах веществ (металлов, сплавов, карбидов, нитридов и углерода) при высоких температурах. Температуры исследования достигали 5000 К и выше (например, до 8000–12000 К для жидкого углерода).

Конечно, такие исследования в стационарных условиях невозможны. Метод быстрого нагрева, включающий измерение температуры с помощью высокоскоростного пирометра, описан в работе [33]. Измерения температуры проводились на длине волны 856 нм. Погрешности измерения свойств образцов были следующими: для энергии джоулева нагрева (энтальпии) 5–6 %; для удельного электросопротивления, отнесённого к исходным размерам, 5–8 %; для удельной теплоёмкости 15–20 %; для температуры 2–3 % на уровне 4000 К.

При стационарном нагреве карбидов вследствие испарения компонентов, особенно интенсивном при высоких температурах, зачастую происходит неконтролируемое изменение исходного состава, что не позволяет однозначно интерпретировать полученные результаты.

Особенностью нагрева микросекундным импульсом тока является его малая длительность и высокие скорости нагрева. Малая длительность нагрева позволяет сохранить исходный состав образца, что является преимуществом этого метода. Однако при высоких скоростях нагрева появляется ряд вопросов:

- какие давления возникают в образце;
- можно ли в ходе нагрева считать состояние образца однородным по температуре и давлению;
- как давление скажется на измерении энтальпии и теплоёмкости образца.

Рассмотрим эти вопросы.

В каждом участке образца происходит объёмное тепловыделение. Эксперименты, выполненные в одинаковых условиях на одинаковых образцах, с анализом разных участков поверхности образцов не выявили значимого различия в температурах этих участков, т.е. перепады температуры по длине образцов не превышали погрешности измерений (порядка 100 К на уровне 4000 К). Снижение температуры поверхности по сравнению с температурой внутри образца вследствие потерь на излучение пренебрежимо мало [33]. Всё это позволяет утверждать, что распределение температуры образца по его длине и по сечению однородно.

Эксперименты показали, что наиболее работоспособной конструкцией ячейки с образцом является ячейка, в которой образец помещается симметрично между двумя диэлектрическими пластинами. В силу инерционности пластин нагрев и расширение образца сопровождаются ростом давления в нём. Кроме того, в образце возникает давление, вызванное действием пондеромоторных сил. В зависимости от конструкции ячейки, амплитуды и длительности импульса тока, скорости расширения образца сумма этих давлений может достигать десятков килобар [20]. Необходимо оценить уровень давлений, возникающих в экспериментах с карбидами.

Для фиксации образца в ячейке использовался клей, который после отверждения образовывал слой полиметилметакрилата (ПММА, ~ 10 мкм), отделявший поверхность образца от диэлектрических пластин (стекло К8, плавленый кварц). Для упрощения задачи пренебрежём слоем ПММА и будем считать, что образец непосредственно контактирует со стеклянными пластинами ячейки. Для оценки динамического давления P_d , возникающего при расширении образца (в замкнутом объёме), воспользуемся соотношением [34]

$$P_d = \gamma_2 c_2 U, \quad (1)$$

где γ_2 и c_2 — плотность среды и скорость звука в среде, в которой расширяется образец, U — скорость перемещения границы образца при его расширении. Оценим эту скорость для пластинчатых образцов. Полагая толщину образца 0,14 мм, средний коэффициент линейного расширения карбида циркония $\sim 7,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для интервала температур 300–3300 К [12], время нагрева до 3300 К примерно 3 мкс ($dT/dt \sim 5 \times 10^8 \text{ K c}^{-1}$), получаем $U \sim 0,5 \text{ м c}^{-1}$. Тогда, учитывая параметры стекла $\gamma_2 \approx 2,6 \times 10^3 \text{ кг м}^{-3}$, $c_2 \approx 5,8 \times 10^3 \text{ м c}^{-1}$ [35], получаем $P_d \approx 8 \text{ МПа}$.

Распределение динамического давления в образце можно считать однородным, если время распространения возмущения по толщине образца будет достаточно малым по сравнению с временем нагрева. Согласно расчётам [36] скорость продольных волн в карбиде циркония при комнатной температуре составляет $\sim 8000 \text{ м c}^{-1}$. При 1000 К она снижается до $\sim 7000 \text{ м c}^{-1}$. При толщине образца 140 мкм время распространения возмущения составит 0,02 мкс, что значительно меньше времени нагрева образца до плавления — около 3 мкс, т.е. можно считать распределение динамического давления по толщине образца в ходе нагрева однородным.

В экспериментах авторов использовались образцы карбидов в виде тонких пластин с отношением толщины к ширине $2\delta/h \sim 0,04$ и в виде покрытий с $2\delta/h \sim (1-6) \times 10^{-4}$. Длина образцов была в 2–4 раза больше ширины. Для оценки электромагнитного давления такие образцы можно считать бесконечными в двух направлениях и рассматривать изменение давления только по толщине образца. Распределение электромагнитного давления P_e (пинч-эффект) по толщине бесконечной пластины со стационарным током описывается формулой [37]

$$P_e(z) = \frac{1}{4} \mu \mu_0 j^2 (\delta^2 - z^2), \quad (2)$$

где j — плотность тока, μ — магнитная проницаемость (для карбидов $\mu \approx 1$), μ_0 — магнитная постоянная, δ — половина толщины образца, z — расстояние от оси образца. Для образцов карбидов в виде пластин (ZrC, HfC) амплитуда импульса тока составляла $\sim 25 \text{ кА}$, толщина пластин 0,14 мм, максимальная плотность тока $\sim 5 \times 10^{10} \text{ А м}^{-2}$, максимальное пинчевое давление на оси образца $\sim 4 \text{ МПа}$. Толщина тонких покрытий примерно в 100 раз меньше толщины пластинчатых образцов, т.е. при той же плотности тока давление в этих образцах пренебрежимо мало (в $\sim 10^4$ раз меньше, чем в случае пластин).

Суммируя, получаем, что в наших экспериментах с пластинчатыми образцами давление на поверхности образца составляло $\sim 8 \text{ МПа}$, а максимальное давление на оси образца достигало $\sim 12 \text{ МПа}$ (для тонких покрытий суммарное давление пренебрежимо мало).

Сделанные оценки согласуются с оценками, полученными другим путём для пластинчатых образцов нитрида циркония [37]. Там же показано, что отличие энтальпии образца H от энергии джоулева нагрева E при различных давлениях P может быть рассчитано по формуле

$$\frac{H - E}{E} = \frac{V_0 P}{E} \left[1 + \beta(T - T_0) \right] \left(1 - \frac{P}{2K_T} \right), \quad (3)$$

где V_0 — удельный объём образца при начальных (комнатных) условиях, β — средний коэффициент объём-

ного теплового расширения для интервала температур $T - T_0$, K_T — изотермический модуль объёмной упругости. Энергия джоулева нагрева

$$E = \frac{1}{m} \int_0^t IU dt, \quad (4)$$

где m — масса образца, I , U — ток через образец и активная составляющая напряжения на образце: $U = u - L dI/dt$ (u — напряжение на образце, L — индуктивность образца). Для карбида циркония при 3300 К энергия $E \approx 2,2 \times 10^6 \text{ Дж кг}^{-1}$. Согласно данным [13] для карбида циркония $V_0 \approx 1,5 \times 10^{-4} \text{ м}^3 \text{ кг}^{-1}$ (плотность $\approx 6,6 \times 10^3 \text{ кг м}^{-3}$) и при температуре 3300 К имеем $\beta = 3\alpha \approx 3 \times (7,6 \times 10^{-6}) \text{ K}^{-1}$, $K_T \approx 170 \text{ ГПа}$ (α — коэффициент линейного расширения).

Оценка по формуле (3) показывает, что при наших давлениях (11 МПа) отличие энтальпии от введённой энергии E составляет пренебрежимо малую величину $\sim 0,1 \%$, т.е. энергия E в наших экспериментах (с указанными размерами образцов и длительностью нагрева 3–5 мкс) равна энтальпии при условии, что тепловые потери образца малы.

В условиях эксперимента измеряется теплоёмкость при постоянном давлении C_p , так как, согласно оценкам [28], изменение давления в пределах 1–100 МПа приводит к изменению теплоёмкости в пределах 1%, что значительно меньше погрешности измерения теплоёмкости.

Необходимо также рассмотреть, что происходит с прослойками клея, покрывающими образец. Во время нагрева на границе с образцом происходит плавление ПММА (примерно при 200 К), его разложение и испарение при $\sim 1000 \text{ К}$ [38]. За время нагрева образца $\tau \approx 3 \text{ мкс}$ глубина прогретого слоя ПММА составляет $l \sim \sqrt{a\tau} \approx 0,5 \text{ мкм}$ ($a \approx 10^{-7} \text{ м}^2 \text{ c}^{-1}$ — температуропроводность, оценённая по данным [35] о теплопроводности, теплоёмкости и плотности ПММА). Таким образом, в ходе нагрева образец отделён от основного слоя ПММА тонкими газообразными прослойками с малой теплопроводностью. Толщина слоя ПММА изменяется незначительно. Сохранение этого слоя наблюдается на осколках ячеек после эксперимента.

Отношение толщины используемых образцов к размеру зёрен было не менее 10. Здесь мы принимаем, что результаты исследования не будут изменяться с увеличением толщины образца, если это отношение составляет ~ 10 и более.

3. Исследование карбида циркония ZrC

Термодинамические свойства карбидов переходных металлов IV группы (Ti, Zr, Hf) обусловлены природой образующих их элементов и наглядно отражают изменение характера и прочности химической связи в исследуемых соединениях. Монокарбиды перечисленных металлов, наиболее интересные с практической точки зрения, относят к металлоподобным (ковалентно-металлическим) карбидам. Химическая связь в них осуществляется за счёт взаимодействий $M-C$ и $M-M$, отражающих взаимное влияние ковалентного и металлического вкладов.

В статье [39] особое внимание уделено анализу экспериментальных и теоретических работ, посвящённых природе химической связи и структурных дефектов, не-

посредственно влияющих на теплофизические, электрические, механические и другие свойства карбида циркония. Чем прочнее связь в химическом соединении, тем меньше должна быть его теплоёмкость. Анализ изотерм теплоёмкости для пяти карбидов циркония ZrC_x ($x = 0,65-0,99$) в области гомогенности показал, что с уменьшением дефектности подрешётки углерода теплоёмкость уменьшается практически линейно. Это можно рассматривать как следствие возрастания суммарной прочности химической связи ($M-C$) в карбиде циркония от нижней к верхней границе области гомогенности.

Отмеченная закономерность подтверждена изменением прочности связи $M-C$ ($M = Ti, Zr, Hf$) при переходе от карбида титана к карбиду гафния. Увеличение числа электронов связи усиливает взаимодействие $M-C$, что приводит к уменьшению теплоёмкости в ряду карбид титана – карбид циркония – карбид гафния.

Наиболее изученным среди тугоплавких карбидов металлов IV и V групп (Zr, Hf, Ta) является карбид циркония. Исследованию термодинамических свойств ZrC_x в области гомогенности, а также системы $Zr-C$ посвящено большое число оригинальных и обзорных работ. Результаты многочисленных измерений теплоёмкости и инкрементов энтальпии кристаллического карбида циркония представлены в [40–51].

Термодинамические свойства жидкой фазы, такие как температурные зависимости энтальпии и теплоёмкости, энтальпия плавления, были изучены сравнительно недавно. До появления экспериментальных данных либо жидкая фаза ZrC_x не рассматривалась, либо для неё приводились оценочные характеристики. Теплоёмкость $ZrC_{0,95}$ в твёрдой фазе вблизи температуры плавления и в жидком состоянии вплоть до 5000 К исследована в работах [25, 26, 28].

В результате численной обработки экспериментальных данных впервые было представлено уравнение, аппроксимирующее зависимость теплоёмкости жидкого карбида циркония $ZrC_{0,95}$ от температуры плавления в диапазоне 3850–5000 К [31].

На основании критического анализа всего массива экспериментальных данных по термодинамическим свойствам твёрдого и жидкого карбида циркония, по составу близкого к стехиометрическому, получены уравнения и рассчитаны термодинамические функции (теплоёмкость, энтропия, инкременты энтальпии и приведённая энергия Гиббса) $ZrC_{0,95-0,99}$ в температурном интервале 100–5000 К [39, 52]. Полученные результаты внесены в базу данных программного комплекса ИВТАНТЕРМО.

Обработка высокотемпературных экспериментальных данных по теплоёмкости и энтальпии, выполненная в [39, 52], свидетельствует о плавном, но более интенсивном росте теплоёмкости ZrC_x выше ~ 2200 К. Сами авторы приведённых выше калориметрических исследований объясняют это явление образованием и увеличением концентрации равновесных вакансий. На основании только этих данных трудно сделать окончательный вывод о том, в какой именно подрешётке (металлической или углеродной) образуются термические вакансии. Авторы [53] при сопоставлении экспериментальных данных по энтальпии карбидов титана, циркония и ниобия различного состава в области гомогенности пришли к выводу о том, что образование вакансий происходит в подрешётке углерода. Это подтверждают следующие факты: 1) с изменением концентрации углерода в карбиде ме-

няется и теплота образования вакансий, хотя концентрация металла при этом остаётся постоянной, 2) значения теплоты образования вакансий для карбидов разных переходных металлов (Ti, Zr, Nb) с равной дефектностью близки между собой, т.е. не зависят от природы металла.

В обзоре [39] особое внимание уделено анализу экспериментальных и теоретических работ [53–64], посвящённых природе структурных дефектов и химической связи, непосредственно влияющих на теплофизические, электрические, механические и другие свойства карбидов переходных металлов IV группы (Ti, Zr, Hf). Сделано заключение, что термодинамические свойства перечисленных карбидов обусловлены природой образующих их элементов и наглядно отражают изменение характера и прочности химической связи в исследуемых соединениях.

Нарушение идеальной кристаллической структуры карбидов переходных металлов вследствие образования равновесных термических вакансий коррелирует с температурными зависимостями теплоёмкости, энтальпии, электро- и теплопроводности. Как показали многочисленные исследования температурной зависимости электросопротивления карбидов, сопротивление возрастает с увеличением концентрации вакансий, поскольку дефекты кристаллической решётки вызывают дополнительное рассеяние электронов проводимости [60]. В работе [64] исследовано влияние структурных дефектов карбидов циркония, титана и кремния на их теплофизические свойства, в частности, на теплопроводность. Теоретические расчёты энергий образования различных дефектов подтвердили, что в ZrC_x и TiC_x доминирующими дефектами являются вакансии в углеродной подрешётке. Анализ вкладов, вносимых разными механизмами рассеяния при высоких температурах, по мнению авторов [49], позволяет считать, что основной вклад обусловлен рассеянием электронов на дефектах кристаллической решётки.

Следует отметить, что, помимо структурных дефектов, на свойства карбидов переходных металлов, в частности, на механические свойства, влияют такие несовершенства кристаллической решётки, как дислокации, а также текстура и пористость образцов.

Несмотря на многочисленные исследования карбида циркония, до сих пор продолжает уточняться его фазовая диаграмма [31]. В частности, отсутствует общепринятое значение температуры ликвидуса. Отсутствуют экспериментальные результаты для области фазовой диаграммы с большим содержанием углерода (для заэвтектических составов). Данные о его теплофизических свойствах в твёрдой фазе перед плавлением и в жидкой фазе до недавнего времени были получены только расчётным путём. Использование метода нагрева импульсом тока позволило продвинуться в решении этих задач и получить экспериментальные данные в недоступных ранее областях [25].

Указанный метод позволяет получить термограмму нагрева и температурные зависимости различных параметров (энтальпии, теплоёмкости, электросопротивления), которые в совокупности позволяют чётко зафиксировать начало и окончание плавления, получить площадку (область) плавления. Таким образом, появляется возможность определения температур солидуса, ликвидуса, эвтектики, измерения теплоты плавления, т.е. получения данных о фазовой диаграмме бинарной системы.

Таблица 1. Состав образцов

Карбид	Zr	C	N	O	Al	As	Hf	Сумма, ат. %
ZrC + C, ат. %	17,88	67,69	8,13	5,98	0,16	0,17	—	100,01
ZrC, ат. %	47,4	45,0	3,4	3	—	—	0,4	99,2

В связи с этим возникает вопрос о применимости результатов, полученных методом микросекундного нагрева, к фазовым диаграммам, которые строятся на основе экспериментальных данных для равновесных условий стационарного нагрева. Речь идет об определении T_{sol} , T_{liq} , T_{eut} . Ранее для металлов (для тантала) было экспериментально показано [17], что при нагреве образца со скоростью $\sim 10^8$ К с⁻¹ температура плавления остаётся такой же, как в случае стационарного нагрева. В [24] экспериментальное значение температуры эвтектики T_{eut} в системе ZrC–C совпало со значением этой температуры, измеренной стационарными методами. Там же показано, что при плавлении эвтектики в условиях быстрого нагрева система находилась в локальном термодинамическом равновесии. Совпадение измеренных температур T_{sol} , T_{liq} , T_{eut} для различных образцов карбида циркония с литературными данными свидетельствует о применимости метода микросекундного нагрева для исследования фазовых диаграмм карбидов.

Были исследованы образцы карбида циркония ZrC + C (C/Zr \approx 3,8) с большим избытком свободного углерода [24] и образцы ZrC_{0,95} [25]. Образцы ZrC + C (C/Zr \approx 3,8) были выполнены в виде зеркального тонкого слоя, нанесённого на подложку из кварцевого стекла методом магнетронного напыления. Образцы ZrC_{0,95} (обозначенные в табл. 1 как ZrC) были отрезаны от блока, спечённого из карбидного порошка методом искрового плазменного спекания (SPS). В таблице 1 приведены составы исследуемых образцов. Анализ показал, что в обоих случаях образцы состоят из карбида циркония с кубической решёткой. Толщина напылённых образцов составляла 4,9 мкм, а спечённых — 50–100 мкм. Ширина и длина первых были 8×15 мм, плотность 4,3 г см⁻³, а вторых — 5×15 мм и плотность 6,57 г см⁻³.

Для измерения температуры напылённых образцов использовали излучение плоской поверхности образца и излучение клиновидной модели чёрного тела (МЧТ), составленной из плоских образцов (рис. 1а). Расчётная эффективная излучательная способность такой модели составляла 0,9–0,95 [33].

Использование МЧТ позволило измерить истинную температуру образцов, а также спектральную излучательную способность карбида на длине волны 856 нм в твёрдой фазе при высоких температурах. МЧТ, показанная на рис. 1а, состояла из двух подложек с напылёнными слоями, образующими зеркальную внутреннюю поверхность клиновидной полости. Электрический ток пропускаться вдоль пластин по всей их ширине. Пирометр фокусировался на верхней части полости (рис. 1б). Следует отметить, что для исключения шунтирующего разряда по внутренней поверхности МЧТ полость модели заполнялась дегазированной (кипяченой) водой. Как оказалось, поглощение в слое воды было малым, что позволило надёжно зафиксировать начало области плавления.

В случае использования образцов в виде пластин, зажатых между стёклами, возникновение разряда полностью исключается. Но в то же время для определения

температуры плоских образцов ZrC мы вынуждены были использовать известные данные о нормальной спектральной излучательной способности карбида циркония.

Результатами экспериментов являются температуры начала и окончания плавления, теплота плавления, а также температурные зависимости удельной энергии, рассеиваемой в образце (энтальпии), удельной теплоёмкости и электрического сопротивления, отнесённого к начальным размерам образца.

Отметим здесь, что для ZrC измерена теплоёмкость в области 1600–2400 К в работе [50] в стационарных условиях, но при дополнительном импульсном подогреве. Более подробное сравнение полученных результатов с литературными данными представлено в работах [24, 25].

Теплота плавления ΔE при импульсном нагреве током определялась как разность энергий при окончании и начале плавления. В случае напылённых образцов эта разность бралась с учётом того, что тепловые потери на нагрев подложки примерно одинаковы для начала и конца плавления (это основной вид потерь). Было получено, что $\Delta E = 3,2$ кДж г⁻¹ для (ZrC + C). В случае спечённых образцов также была взята разность значений джоулевой энергии, и величина ΔE составила 1,1 кДж г⁻¹. Последнее значение согласуется с литературными данными.

С учётом малости тепловых потерь удельная теплоёмкость определяется из зависимости $E(T)$ как $C_p(T) = \Delta E / \Delta T$ ($\Delta T \approx 150$ – 250 К) [28]. Температурные зависимости удельной теплоёмкости приведены на рис. 2. Стрелки на рисунках показывают начало и окончание плавления, участки кривых между стрелками имеют иллюстративный характер — показывают результат применения алгоритма расчёта [28] к области плавления, для которой теплоёмкость при конгруэнтном плавлении бесконечна.

Удельная теплоёмкость образцов ZrC + C составляет $\approx 0,8$ Дж г⁻¹ К⁻¹ в диапазоне температур 2200–2800 К.

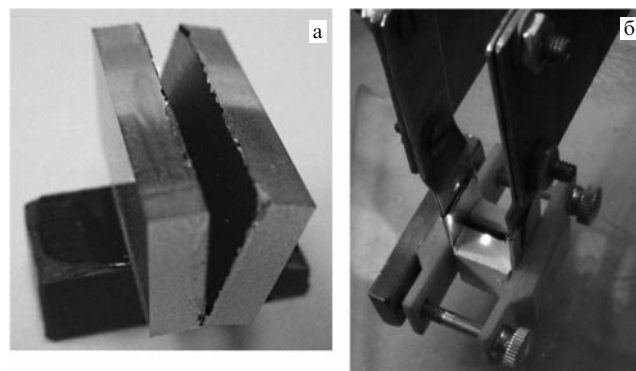


Рис. 1. (а) Клиновидная модель чёрного тела, состоящая из двух стеклянных пластин (на подставке), с напылённым на внутренние плоские поверхности проводящим карбидом (ZrC + C). (б) Фокусировка пятна излучения на МЧТ. Световое пятно (смещённое относительно шели) показывает размер излучающей области. Ячейка зажата на концах токоподводящими электродами через тонкие прокладки индия.

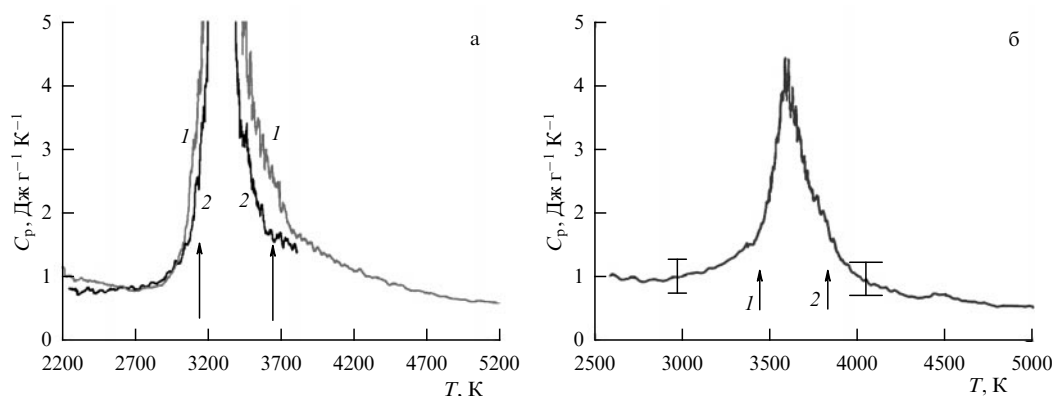


Рис. 2. (а) Удельная теплоёмкость образцов $ZrC + C$. Кривая 1 получена с зажатым образцом, кривая 2 — с моделью чёрного тела. Стрелки показывают начало (3150 К) и окончание (3640 К) фазового перехода, согласно регистрации излучения [24]. (б) Удельная теплоёмкость образцов ZrC (спечённых). Стрелки указывают начало (3450 К) и окончание (3850 К) плавления. Погрешности показаны горизонтальными и вертикальными чёрточками [25]. Пики теплоёмкости — результат формального расчёта C_p в области температуры плавления, близкой к постоянному значению [28].

Оценка по правилу Коппа – Неймана для этого состава в предположении, что образец состоит из 75 мол. % стехиометрического ZrC и 25 мол. % C , даёт близкое значение теплоёмкости $\approx 1 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ (данные для ZrC и C взяты из [65]). Удельная теплоёмкость образцов ZrC (спечённых) составляет $\approx 1,0 \text{ Дж г}^{-1} \text{ К}^{-1}$ в диапазоне температур 2500–3000 К, что на 25–30 % выше литературных данных. Значения удельной теплоёмкости двух типов образцов в жидкой фазе приблизительно совпадают между собой и с расчётными литературными данными.

Характерной особенностью зависимостей $C_p(T)$ является резкое увеличение удельной теплоёмкости перед плавлением (за 300–400 К до начала плавления) и резкое снижение после плавления. Такое же изменение удельной теплоёмкости при быстром нагреве наблюдается и при плавлении тугоплавких металлов [19, 22]. Возможным объяснением такого поведения $C_p(T)$ является предположение о том, что непосредственно перед плавлением образуются неравновесные парные дефекты Френкеля [66] (ввиду невозможности насыщения решётки вакансиями при коротком времени эксперимента), которые затем быстро исчезают после плавления.

Следует отметить, что почти все стационарные данные по теплоёмкости карбидов получены в результате дифференцирования температурной зависимости энтальпии, измеренной методом смешения. Поскольку величину погрешности для этих данных оценить трудно, иногда используется дополнительный импульсный подогрев.

3.1. Эксперименты с напылённым карбидом $ZrC + C$

Карбидное покрытие наносилось методом магнетронного распыления на подложки, изготовленные из стекла К-8. Размеры покрытия составляли $0,0049 \times 8 \times 15 \text{ мм}$, поверхность имела серебристо-серый цвет и зеркальное отражение. Микроструктурный анализ указывает, что поверхность сложена из зёрен размерами 15–60 нм, объединённых в агломераты размером 100–500 нм. Рентгенодифракционный анализ показал, что покрытие состоит из ZrC , причём пики на дифрактограмме, соответствующие структуре ZrC , оказались сильно уширенными, что свидетельствовало о наличии механических напряжений в плёнке. С помощью элементного анализа установлено, что образцы состоят из углерода и циркония в соотношении $C/Zr \approx 3,8$, а также обнаружено наличие примеси

азота (8,1 ат. %) и кислорода (6 ат. %). Отдельно нитридная и оксидная фазы циркония в образцах не были выявлены. Присутствие избыточного углерода в образцах привело к уменьшению их плотности по сравнению с плотностью стехиометрического монокарбида ZrC : $4,3 \text{ г см}^{-3}$ вместо $6,6 \text{ г см}^{-3}$.

Исследования проводились на образцах трёх типов: плоских со свободной поверхностью, плоских, накрытых прозрачной подложкой (образцы типа "сэндвич", зажатые образцы), и в виде клиновидной МЧТ (рис. 1а). Для исключения шунтирующего разряда по поверхности образца в первом и последнем случаях эксперименты проводили в воде, во втором случае — на воздухе.

Для измерения температуры использовали тепловое излучение образцов на длине волны $\lambda = 856 \text{ нм}$. Истинная температура измерялась с помощью клиновидной МЧТ. Модель состояла из двух подложек, которые были сложены вместе, образуя клин с углом $\theta = 14^\circ$ между напылёнными слоями (рис. 1а). Ячейка зажималась в электродах изолирующими пластинами с помощью соединительных винтов (рис. 1б). Такая модель выдерживает быстрый нагрев и продолжает существовать, не изменяя своей формы в жидкой фазе, в течение времени (несколько мкс), достаточного для измерения температуры. Измерение температуры образца в виде клиновидной МЧТ подробно описано в работе [33].

Эффективная излучательная способность $\varepsilon_{\text{eff},\lambda}$ такой модели при зеркальном отражении её стенок может быть рассчитана по формуле

$$\varepsilon_{\text{eff},\lambda} = 1 - (1 - \varepsilon_{n,\lambda})^{\pi/\theta}, \quad (5)$$

где $\varepsilon_{n,\lambda}$ — нормальная спектральная излучательная способность стенок, θ — угол клина.

По данным [67] $\varepsilon_{n,\lambda}$ карбида циркония составляет 0,562 на длине волны 856 нм при температуре 2900 К (получено интерполяцией табличных данных [67]).

Мы приняли $\varepsilon_{n,\lambda} = 0,6$ для твёрдой и жидкой фаз образцов. В этом случае формула (5) даёт значение большее 0,99. В другом предельном случае диффузного отражения стенок $\varepsilon_{\text{eff},\lambda}$ может быть оценена с помощью выражения

$$\varepsilon_{\text{eff},\lambda} = \frac{\varepsilon_{n,\lambda}}{\varepsilon_{n,\lambda} + (1 - \varepsilon_{n,\lambda}) \sin(\theta/2)}, \quad (6)$$

которое даёт $\varepsilon_{\text{eff},\lambda} = 0,92$ при $\varepsilon_{n,\lambda} = 0,6$.

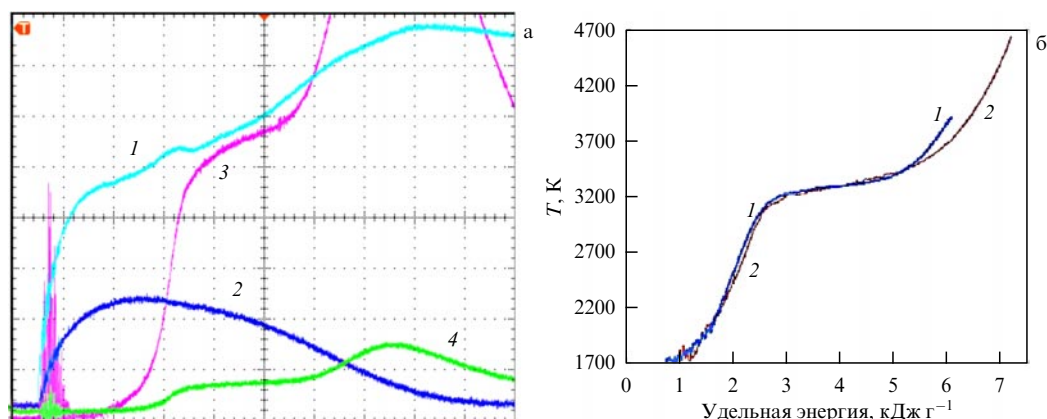


Рис. 3. (а) Осциллограммы для МЧТ $ZrC + C$. Область плавления выглядит как наклонное плато на кривой 3. 1 — напряжение, 2 — импульс тока, 3 — излучение от клиновидной МЧТ (высокая чувствительность), 4 — то же для низкой чувствительности. Развёртка по всему экрану — 10 мкс. (б) Сравнение результатов измерения температуры $ZrC + C$ в зависимости от введённой энергии с используемым чёрным телом (кривая 1) и с зажатым образцом (кривая 2).

Для расчёта истинной температуры было принято значение $\varepsilon_{\text{eff}, \lambda} = 0,95$ (среднее значение между 0,92 и 0,99). Когда образец превращается в жидкость, его отражение становится только зеркальным, однако и в этом случае использовалось значение $\varepsilon_{\text{eff}, \lambda} = 0,95$.

При измерении температуры образцов, прикрытых стеклом, учитывалось поглощение верхнего покровного стекла, а для всех образцов (в том числе и модели чёрного тела) учитывалось поглощение защитного стекла, расположенного перед объективом пирометра. При расчёте температуры плоских образцов и МЧТ учитывалось отражение излучения от границы вода – воздух. Поглощение излучения на длине волны 856 нм в слое воды глубиной, равной глубине полости чёрного тела (8 мм), оценивалось как незначительное.

Клиновидная МЧТ успешно использовалась для измерения истинной температуры в экспериментальных исследованиях [68, 69] для металлов Zr, Hf и в [70] для углерода. Применение такой модели также подробно описано в книге [22]. Осциллограммы эксперимента для одного из образцов $ZrC + C$ показаны на рис. 3а.

При импульсном нагреве удельная джоулева энергия, выделившаяся в образце к моменту времени t , выражается как

$$E = \frac{1}{m} \int_0^t i(t)U(t) dt, \quad (7)$$

где m — масса слоя $ZrC + C$, $i(t)$ — ток через образец, $U(t)$ — падение напряжения на образце с учётом поправки на его индуктивность. Для расчёта $E(t)$ используются осциллограммы, показанные на рис. 3а, представленные в цифровом виде.

Для понимания особенностей нагрева тонкоплёночных напылённых образцов представляет интерес сравнение результатов, полученных на образцах в виде МЧТ и на зажатых образцах. На рисунке 3б показаны зависимости температуры образцов в этих двух случаях от введённой энергии.

Из полученных зависимостей следует, что температура начала плавления 3120 К (зажатый образец) и 3150 К (конструкция чёрного тела) соответствуют энергии Джоуля $E = 2,65 \text{ кДж г}^{-1}$. С учётом потерь в подложку энтальпия образца при этом составляет $2,35 \text{ кДж г}^{-1}$. Джоулева

энергия начала фазового перехода для МЧТ совпадает с данными для зажатого плоского образца (сэндвича). Но в конце плавления эти значения не совпадают. Для сэндвич-образца в конце фазового перехода регистрируется более высокая удельная джоулева энергия ($5,85 \text{ кДж г}^{-1}$ вместо $5,2 \text{ кДж г}^{-1}$ для чёрного тела). С учётом потерь в подложку соответствующая энтальпия составляет $5,55$ и $4,9 \text{ кДж г}^{-1}$. Это говорит о том, что МЧТ (без ограничения образца со стороны поверхности твёрдой изолирующей стенкой) начинает отрываться от стекла и разрушаться ещё до окончания фазового перехода. Поэтому образец в ячейке типа сэндвич, т.е. в ограниченном объёме, позволяет исследовать вещество в области плавления и в жидком состоянии при значительно более высоких температурах. В связи с этим измерения температуры $ZrC + C$ на момент завершения фазового перехода проводились с использованием зажатых образцов вместо МЧТ. Модель чёрного тела применялась для определения температуры начала фазового перехода и получения спектральной излучательной способности $ZrC + C$ в твёрдой фазе для области фазового перехода.

Таким образом, для плёночных образцов $ZrC + C$ эксперименты показывают следующие результаты. Фазовый переход (плавление) начинается при 3150 К при энтальпии $2,35 \text{ кДж г}^{-1}$. Удельное сопротивление в этой точке составляет 700 мкОм см. Температура в конце фазового перехода равна 3640 К при энтальпии $5,55 \text{ кДж г}^{-1}$, а удельное сопротивление немного выше — 900 мкОм см. Фазовый переход происходит в интервале температур 3150–3640 К, теплота фазового перехода составляет $5,55 - 2,35 = 3,2 \text{ кДж г}^{-1}$.

В результате проведённых экспериментов можно сделать вывод о том, что метод быстрого нагрева током позволяет исследовать фазовую диаграмму: не только фиксировать линии эвтектической изотермы, солидуса и ликвидуса при фазовом переходе для системы $ZrC + C$, но и измерять другие теплофизические свойства. Судя по опубликованной литературе, область фазовой диаграммы с высоким содержанием углерода наименее исследована. Известно [71–73], что при низком внешнем давлении (ниже 120 бар) углерод при высоких температурах сублимирует не только с поверхности, но и во внутренние поры.

Это создаёт дополнительные трудности при исследовании образцов углерода и $ZrC + C$ (с высоким содержанием C). В работе [23] было показано, что тонкая плёнка $ZrC + C$ (не прикрытая сверху стеклом) отрывается от подложки непосредственно перед окончанием плавления. Применение в эксперименте ячейки с зажатым между пластинами образцом является способом измерения свойств карбидов с высоким содержанием углерода при самых высоких температурах. Такая конструкция предотвращает также потерю углерода образцом, т.е. создаются условия, при которых состав образца при нагреве не изменяется.

Для исследования $ZrC + C$ при высоких температурах применяется также лазерный импульсный нагрев. В частности, в [74] исследовалась жидкая фаза эвтектики для состава соединения $0,7 \leq C/Zr \leq 2,61$. Был разработан быстродействующий спектропирометр для спектрального диапазона $0,550 \leq \lambda \leq 0,900$ мкм. Нормальная спектральная излучательная способность ($\epsilon_{n,\lambda}$) в твёрдом состоянии оказалась равной 0,6 на длине волны 650 нм, что соответствует другим литературным данным. Впервые были исследованы излучательные характеристики в ближней инфракрасной зоне для жидкого состояния при повышенной концентрации углерода. Наблюдалось значительное увеличение $\epsilon_{n,\lambda}$ с увеличением содержания углерода в соединении.

3.2. Эксперименты со спечённым карбидом ZrC ($C/Zr = 0,95$)

Мишень из карбида циркония в виде диска диаметром около 40 мм и толщиной 5 мм была изготовлена методом искрового плазменного спекания SPS во Всероссийском институте авиационных материалов (ВИАМ). Использовался порошок ZrC с исходным размером зёрен менее 40 мкм. Режим спекания: температура 2300 К, давление 35 МПа, время выдержки 30 мин. Мишень разрезалась на пластинки (ширина 5 мм, длина 15 мм, толщина около 250 мкм) с помощью алмазного диска. Далее пластины полировали вручную на алмазных шкурках до толщины 50–100 мкм. Поверхность образца обрабатывалась на алмазном бруске с размером зёрен 7 мкм. Аналогичные методы использовались нами ранее [75]. Плотность карбида, полученная путём взвешивания части исходного диска на электронных весах GR-202 (A&D Cogrotagation, Япония) и определения его геометрических размеров, оказалась равной $6,57 \text{ г см}^{-3}$. Формула для расчёта плотности ZrC_x приведена в обзоре [61]:

$$d = 6,05 + 0,24x + 0,32x^2 \quad (\text{г см}^{-3}). \quad (8)$$

Для нашего случая $x = C/Zr = 0,95$ ($ZrC_{0,95}$), что даёт плотность, равную $6,567 \text{ г см}^{-3}$. Совпадение измеренной и расчётной плотностей свидетельствует об очень низкой пористости образцов. Образцы имели следующий состав (приведены средние данные по трём точкам, ат. %): C — 45,0, Zr — 47,4, Hf — 0,4, N — 3,4, O — 3. Остальные примеси были Fe , Ni , Na , Al .

Фазовый состав образца исследовали методом рентгеноструктурного анализа на установке ДРОН-2 (излучение CuK_α) по стандартной методике. Анализ показал, что доминирующей фазой в материале является карбид циркония ZrC , имеющий параметр кристаллической решётки $0,4694 \pm 0,0001 \text{ нм}$.

Образец помещался между двумя диэлектрическими пластинами (стекло, кварц), длина которых равнялась

длине образца, и приклеивался к одной из них. Через вторую пластину регистрировалось излучение свободной поверхности образца. На боковые поверхности пластин наклеивались пластинки из изолирующих материалов — текстолита, стекла, служащие для фиксации такой ячейки с образцом. Ячейка зажималась в токоподводах, что обеспечивало электрический контакт с хрупким образцом. Эксперименты проводились на воздухе.

Как отмечалось в разделе 2, в силу инерционности пластин нагрев и расширение образца сопровождаются ростом давления в нём. Кроме того, в образце возникает давление, вызванное действием пондеромоторных сил и инерционностью материала самого образца. В зависимости от конструкции ячейки, амплитуды и длительности импульса тока, скорости расширения образца сумма этих давлений может достигать нескольких десятков килобар [20].

Однако в экспериментах с пластинками ZrC давление было гораздо меньше. Оценка его величины (7–11 МПа) приведена в разделе 2. В работе [76] показано, что при таком уровне давления введённая энергия практически равна энтальпии, и дана оценка уровня давления, при котором это соотношение нарушается.

Инерционный эффект в самом веществе и пинч-эффект дают неоднородное распределение давления по образцу. В работе [76] показано также, что только инерционный эффект в окружающей среде (при ограничении расширяющейся фольги внешней стенкой) обеспечивает однородное давление в образце.

Измерение температуры проводилось по излучению плоской поверхности образца с помощью высокоскоростного пирометра на базе фотодетектора PDA-10A (Thorlabs). Сравнительно большая толщина образцов не позволила использовать клиновидную МЧТ, составленную из пластин карбида, так как для нагрева такой модели до температуры плавления мощность установки была недостаточной. Оптическая схема пирометра показана на рис. 4. Перед импульсным экспериментом пирометр калибровали при температурной вольфрамовой лампе СИ-10-300 при температуре 2515 К. Измерения проводились на длине волны 856 нм. Температура поверхности карбидного образца рассчитывалась по формуле

$$T = \frac{C_2}{\lambda \ln [U_0 \epsilon_{n,\lambda} \tau_\lambda (\exp(C_2/\lambda T_0) - 1) / U \epsilon_{n,\lambda}^0 \tau_\lambda^0 + 1]}, \quad (9)$$

где C_2 — постоянная в формуле Планка, U_0 , U — сигнал пирометра при калибровке и сигнал от образца, $\epsilon_{n,\lambda}$, $\epsilon_{n,\lambda}^0$ — нормальная спектральная излучательная способность поверхности для карбида и вольфрамовой ленты

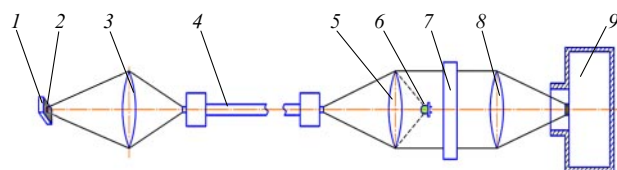


Рис. 4. Схема регистрации излучения [75]: 1 — подложка, 2 — образец, 3 — фокусирующая линза, 4 — световод, 5 — коллимирующая линза, 6 — светодиод (вводимый при фокусировке на поверхность образца), 7 — интерференционный фильтр ($\lambda = 856 \text{ нм}$, $\Delta\lambda = 11,5 \text{ нм}$), 8 — фокусирующая линза, 9 — быстродействующий фотоприёмник типа PDA-10A (Thorlabs).

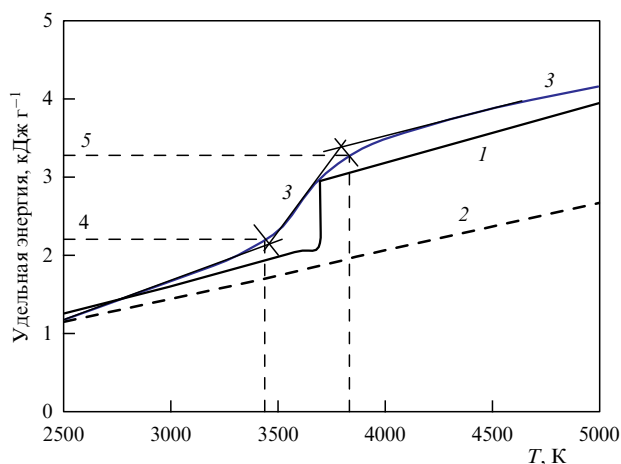


Рис. 5. Зависимость энергии джоулеа нагрева от температуры для ZrC. Сравнение экспериментальных результатов с расчётными данными по энтальпии. 1 — расчётные данные [65], 2 — расчёт [78], фазовый переход отсутствует, 3 — настоящее исследование, 4 — температура начала фазового перехода $T_{\text{sol}} \approx 3450$ К ($E_1 = 2,2$ кДж г $^{-1}$), 5 — температура окончания фазового перехода $T_{\text{liq}} \approx 3850$ К ($E_2 = 3,3$ кДж г $^{-1}$), теплота плавления равна $E_2 - E_1 = 1,1$ кДж г $^{-1}$. Для данного образца температуры начала и окончания плавления несколько отличаются от ранее указанных, но находятся в пределах погрешности измерений (± 80 К).

лампы СИ-10-300, $\tau_\lambda = \Pi\tau_{i\lambda}$ — суммарный коэффициент пропускания верхней пластины ячейки ($\tau_{i\lambda}$) и защитного стекла ($\tau_{2\lambda}$) — элементов, которые удаляются во время калировки пирометра; $\tau_\lambda^0 \approx 0,92$ — коэффициент пропускания окна температурной лампы, $T_0 = 2515$ К — температура вольфрамовой ленточки для СИ-10-300. Коэффициент пропускания $\tau_{i\lambda}$ измерялся спектрофотометром Shimadzu UV-240 (Япония) на длине волны 856 нм.

Измерение температуры образцов требует знания излучательной способности карбида в твёрдой и жидкой фазах. Нормальная излучательная способность для $\lambda = 856$ нм была выбрана после рассмотрения литературных данных в работах [24, 67, 74, 77]. Для твёрдой фазы ZrC было получено: 0,5 для 3000 К [24, 77], 0,563 для 2900 К [67], 0,581 для 3155 К [74]. При исследовании спечённого карбида циркония ZrC использовалась величина $\epsilon_{n,\lambda} = 0,6$ как для твёрдой, так и для жидкой фазы.

Результат эксперимента с одним из образцов и сравнение с расчётными данными приведены на рис. 5. В расчётной работе [65] принято, что плавление карбида происходит при строго определённой температуре 3693 К, а в [78] фазовый переход не учитывается. Из рисунка 5 следует, что теплоёмкость твёрдой фазы ZrC выше расчётного значения (кривая энтальпии идёт более круто). В результате этого экспериментальная зависимость в области плавления и в жидкой фазе сдвинута относительно расчётной кривой в сторону более высоких значений. Однако измеренная теплота плавления примерно совпадает с расчётной [65].

Установлено [25], что плавление карбида циркония ZrC ($C/Zr = 0,95$) происходит в интервале температур ~ 3450 – 3850 К. На рисунке 6а показана температурная зависимость удельной теплоёмкости этого карбида в твёрдой и жидкой фазах. Наши данные для твёрдой фазы, которые представляют собой прямое измерение C_p для температурного шага 150–250 К, лежат приблизительно на 25 % выше данных других исследований (рис. 6а, чёрные квадраты — данные [43]). Теплоёмкость карбида циркония в твёрдой фазе исследована в ряде работ [43, 44, 46, 48, 50, 79], полученные в них данные согласуются друг с другом в пределах 10–20 %, хотя и отличаются по наклону температурных зависимостей. Среди этих работ непосредственно измеряли теплоёмкость только в [48] и [50]. В остальных работах теплоёмкость была получена путём дифференцирования температурных зависимостей энтальпии, измеренной методом смешения.

Приведём результат исследований теплоёмкости карбида циркония стационарно-импульсным методом. В работе [50] представлены результаты измерения теплоёмкости карбидов циркония, ниобия и тантала стехиометрического состава в интервале температур 1600–2300 К. Исследуемый образец помещался в вакуум или среду инертного газа и нагревался до некоторой постоянной температуры в печи сопротивления. Температура образца в стационарном состоянии измерялась оптическим пирометром ВИМП-015 М. Затем через образец пропускали импульс постоянного тока такой величины и длительности, чтобы лучистые потери с образца за всё время импульса составляли малую величину (~ 1 %) от вводимой энергии. При этом температура образца воз-

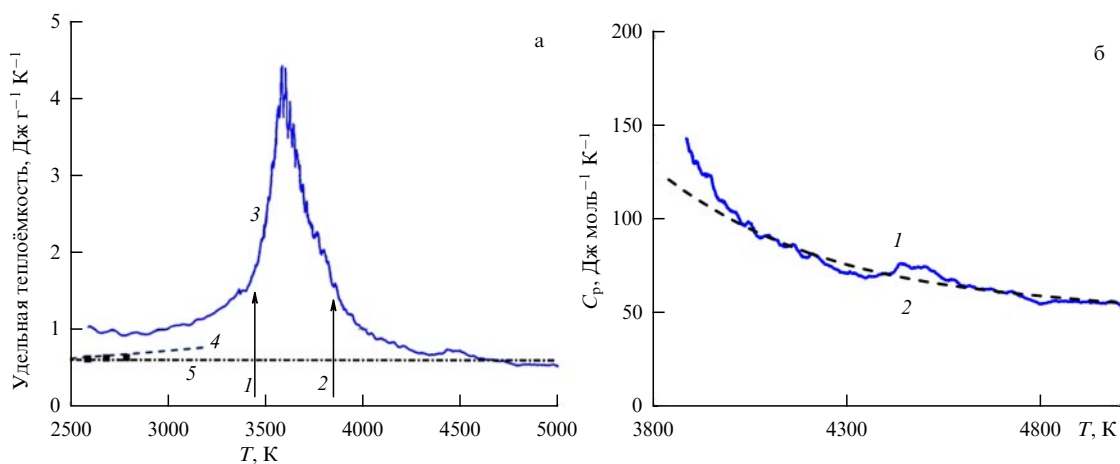


Рис. 6. (а) Удельная теплоёмкость спечённого карбида ZrC для твёрдого и жидкого состояний. 1 — начало плавления, 2 — окончание плавления, 3 — импульсный эксперимент, 4 — [65], 5 — твёрдое состояние [81], жидкое состояние — [78]. (б) Зависимость удельной теплоёмкости от температуры для жидкого карбида циркония ZrC $_{0,95}$: 1 — экспериментальные значения [25], 2 — аппроксимация [31].

растает всего на 50 К (скорость роста температуры образца равна 500 K s^{-1}). Подъём температуры измерялся пирометром на основе фотоумножителя ФЭУ-51. Погрешность расчёта теплоёмкости в работе [50] в исследованном интервале температур для ZrC составляла 3,4 %. Расхождение результатов по ZrC с большинством литературных данных не превышало 17 %.

В работах [79, 80] было установлено, что превышение энтальпии карбида циркония при температурах выше 2200 К над значениями, полученными экстраполяцией более низкотемпературных данных (до 2200 К), связано с образованием термических вакансий. Это превышение было использовано для расчёта энергии образования вакансий [79, 80].

В нашем случае микросекундного нагрева механизм образования тепловых равновесных вакансий, связанный с их диффузией в образце, не работает; время релаксации таких точечных дефектов оценивается большим, чем время нагрева. Однако в наших экспериментах также наблюдается рост энтальпии и резкое увеличение удельной теплоёмкости при приближении к точке плавления. Последовательным объяснением этого явления является предположение о том, что происходит образование неравновесных дефектов Френкеля (вакансия+межузельный атом), требующих затрат энергии.

Согласно рис. 6а примерно за 300 К до начала плавления (3450 К) [25] начинается аномальное увеличение удельной теплоёмкости. Для исследованного карбида циркония в твёрдой фазе этот эффект, вероятно, связан с появлением парных дефектов Френкеля в условиях недостаточного времени для диффузии равновесных вакансий. К моменту окончания плавления (3850 К) теплоёмкость жидкого карбида циркония остаётся высокой (рис. 6а, б). После завершения плавления удельная теплоёмкость быстро уменьшается (в пределах $\sim 1-2$ мкс) до равновесных значений при температурах 4200–5000 К (рис. 6б) [31].

В работе [31] выполнена аппроксимация температурной зависимости экспериментальных значений удельной теплоёмкости $\text{ZrC}_{0,95}$ в жидкой фазе, полученных в работе [25]. На рисунке 6б показана аппроксимирующая кривая $C_p(T)$ жидкого $\text{ZrC}_{0,95}$ в диапазоне 3850–5000 К:

$$C_p(T) = -4250,0 + 1,16787T - 9,0 \times 10^{-5}T^2 + 1,7887 \times 10^{10}T^{-2} \quad (\text{Дж моль}^{-1} \text{ K}^{-1}).$$

В [31] представлен также краткий обзор исследований по уточнению фазовой диаграммы Zr–C: параметры линий солидуса и ликвидуса, температура и состав конгруэнтно плавящегося карбида, эвтектическая температура ZrC–C.

Результат авторов ($T_{\text{liq}} \approx 3850 \text{ K}$) согласуется с данными, полученными М.А. Шейндлиным с соавторами при миллисекундном импульсном лазерном нагреве карбида циркония с временем нагрева 200 мс [82]: "Температура конгруэнтного плавления близка к 3800 К, что на 150 К выше, чем полученная ранее".

Теплофизические свойства карбида циркония, такие как энтальпия (удельная энергия джоулевого нагрева), теплота плавления, удельная теплоёмкость и электрическое сопротивление, впервые были измерены в диапазоне температур 2500–5000 К методом быстрого нагрева импульсом тока [25]. Установлено, что плавление карбида происходит в интервалах температур солидуса 3450 К и ликвидуса 3850 К, что близко к значениям, пред-

ставленными на некоторых равновесных фазовых диаграммах системы Zr–C. Это означает отсутствие сдвига точек фазового перехода при скоростях нагрева до $10^8 - 10^9 \text{ K s}^{-1}$ и позволяет использовать данный метод для исследования высокотемпературного поведения сложных веществ.

4. Исследование карбида гафния HfC

Стационарные исследования теплофизических свойств HfC — теплоёмкости и энтальпии — были выполнены в ряде работ: в [45] — в интервале температур 298–2500 К для ZrC и HfC; в [83] определена энтальпия в интервале 1300–2800 К. Высокотемпературная энтальпия HfC также была измерена в [84] в интервале 1300–2500 К.

Напомним, что первая серьёзная попытка детально исследовать свойства тугоплавких карбидов при импульсном нагреве была предпринята в [85]. Ещё не были налажены температурные измерения, поэтому фиксирование области плавления происходило по зависимости электросопротивления от энтальпии для карбидов ZrC и TaC.

Для выполнения импульсного эксперимента образцы карбида гафния в виде пластин с размерами $0,14 \times 4 \times 15$ мм получали по той же технологии, что и образцы спечённого карбида циркония. Использовали порошок HfC (ТУ 6-09-03-361-78) со средним размером зёрен 40 мкм, который измельчали до получения порошка со средним размером зёрен 15 мкм. Из этого порошка методом SPS был изготовлен исходный блок в виде диска диаметром 50 мм и толщиной 4 мм. Режим спекания порошка: скорость подъёма температуры 100 K мин^{-1} , температура спекания 2373 К, давление при спекании 45 МПа; охлаждение при снятом давлении; среда — вакуум, давление ~ 50 Па. Поверхности диска HfC, контактирующие во время спекания с графитовым тиглем, защищались молибденовой фольгой. После изготовления диска эти поверхности подвергали шлифовке для удаления слоёв, загрязнённых примесью молибдена. Полученный диск с помощью электроэрозионной резки разрезался на пластины толщиной 0,5–0,6 мм, которые подвергали шлифовке до получения толщины ~ 140 мкм. Окончательно поверхность образца шлифовалась на алмазном бруске с размером зёрен 5 мкм до толщины ≈ 130 мкм. Вид образца карбида гафния в изломе (электронный микроскоп) показан на рис. 7.

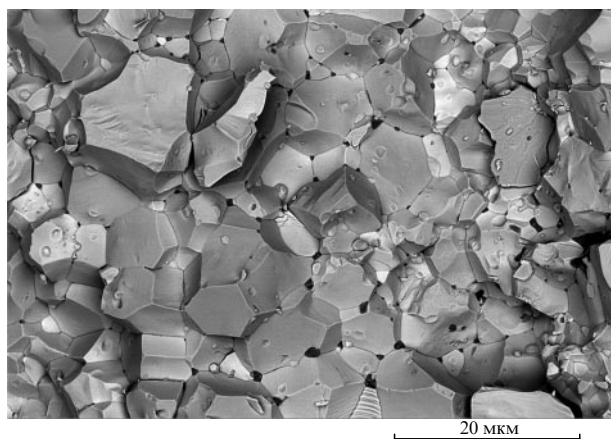


Рис. 7. Вид образца карбида гафния (в изломе). Толщина образца ≈ 130 мкм.

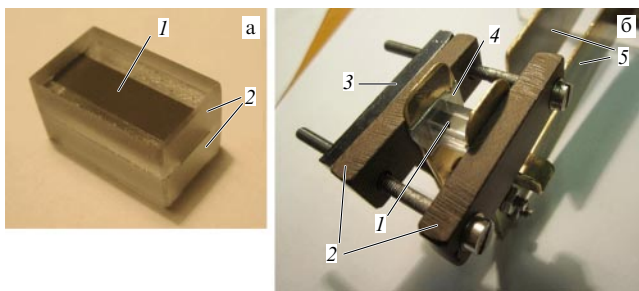


Рис. 8. (а) Плоский образец HfC зажат между двумя пластинами оптического стекла К-8. 1 — поверхность карбида (не покрыта клеем), 2 — верхнее и нижнее стекла толщиной 3,7 мм (их склейка не затрагивала верхнюю поверхность карбидной пластинки). Торцы готовой (склеенной) ячейки шлифовались. Для исключения шунтирующего разряда щелевые зазоры вдоль образца заполнены клеем и полосками слюды. (б) Ячейка с образцом HfC, помещённая между токоподводами. 1 — пластинка карбида, температуру измеряли из центра верхней пластины (диаметр излучающего пятна около 1,5 мм), 2 — толстые изоляционные пластины, 3 — металлическая пластина, 4 — тонкая индиевая фольга помещалась между концами образца и электродами, что обеспечивало хороший электрический контакт после затяжки винтов, 5 — подводящие электроды (латунь).

Плотность спечённого диска составила $12,45 \text{ г см}^{-3}$. Согласно справочным данным рентгеновская плотность HfC равна $12,6\text{--}12,7 \text{ г см}^{-3}$, что даёт пористость образцов HfC $\approx 1,6 \%$.

Качественный рентгеноструктурный анализ, выполненный в CuK_α -излучении, показал, что в образцах присутствует только одна фаза — HfC. Известно, что параметр решётки HfC в зависимости от стехиометрии изменяется от 4,606 до 4,641 Å. Измеренный параметр решётки составлял 4,63451 Å.

Рентгеноспектральный анализ показал, что помимо гафния и углерода в состав образцов в виде примеси входит кислород. Образцы имели состав (ат. %): 42% С, 49% Hf, 7% О, соответствующий условной формуле $\text{HfC}_{0,85}$.

Вид образца в стеклянной ячейке и монтаж ячейки в токоподводах показан на рис. 8а, б. Пластина карбида была зажата между двумя пластинами оптического стекла К-8, чтобы предотвратить испарение карбида и поверхностный разряд при высоком напряжении вдоль образца (напряжение на батарее конденсаторов $\sim 17 \text{ кВ}$).

На рисунке 9а показаны осциллограммы эксперимента с образцом карбида гафния. Плавный изгиб на кривой 3 — площадка плавления (начало — 5,6 мкс, окончание — 6,4 мкс). На рисунке 9б показаны зависимости тока и напряжения от времени для этого образца.

Оценим давление, возникающее в образце при его нагреве. Близость свойств карбида циркония и гафния, одинаковый способ получения образцов, примерно одинаковые размеры образцов и ячеек с образцами — всё это позволяет в случае образцов HfC использовать оценки, полученные в разделе 2 для карбида циркония. Например, для HfC амплитуда импульса тока составляла $\approx 30 \text{ кА}$, а давление на поверхности и на оси образца ≈ 5 и $\approx 12 \text{ МПа}$.

Для измерения температуры по излучению плоской поверхности пластины карбида необходимо знание нормальной спектральной излучательной способности $\varepsilon_{n,\lambda}$. В данном эксперименте для карбида HfC было принято значение $\varepsilon_{n,\lambda} = 0,6$ для твёрдой и жидкой фаз во всём интервале температур. Такое значение $\varepsilon_{n,\lambda}$ для длины волны 0,8 мкм и температуры 2900 К было получено в [86] в результате тщательно выполненного эксперимента для широкого диапазона длин волн 0,65–6 мкм в температурном интервале 2400–2900 К.

Определить начало плавления HfC (а также его окончание) затруднительно из-за плавных перегибов кривой свечения в начале и в конце площадки плавления (рис. 9а).

Плавление карбида начинается с наиболее дефектных областей — по границам зёрен — и распространяется в глубь зерна. Напомним, что исследуемый карбид гафния имел очень крупные кристаллиты (до 20 мкм, см. рис. 7). Возможно, что плавные изменения в области фазового перехода (кривая 3, рис. 9а) связаны с большими размерами кристаллитов в образце.

Температуру начала плавления находим, используя термограмму нагрева образца. На термограмме с помощью геометрических построений, которые обычно выполнялись для определения характерных температур (эвтектики, начала плавления и др.) [23, 24], найдена температура начала плавления $T_{\text{sol}} \approx 4000 \text{ К}$. Косвенным подтверждением того, что это значение является температурой плавления, может служить резкое возрастание флуктуаций на зависимости электросопротивления образца от времени, начиная с момента времени, соответ-

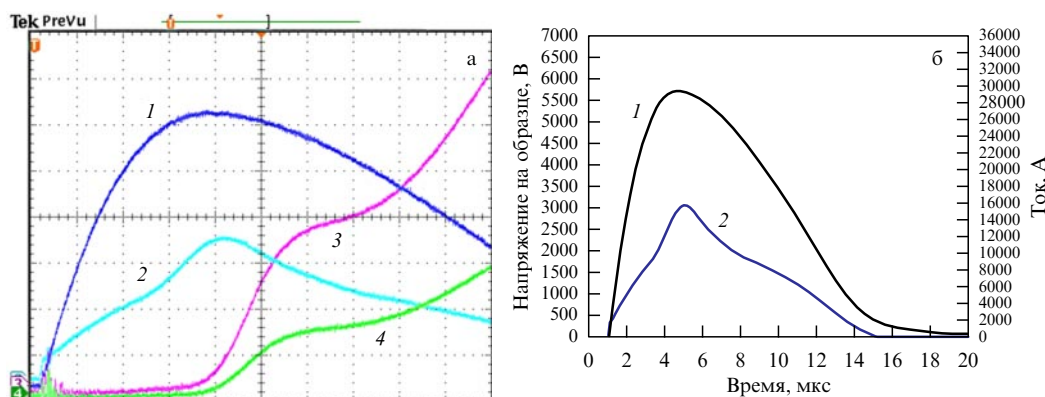


Рис. 9. (а) Осциллограммы импульсного эксперимента с одним из образцов HfC. Развёртка (горизонтальная ось) по всему экрану — 10 мкс: 1 — ток, 2 — напряжение на образце, 3 — излучение поверхности на длине волны 856 нм (высокая чувствительность), 4 — то же (малая чувствительность). (б) Ток (1) и напряжение (2) при импульсном нагреве образца HfC (153 мкм). Образец: ширина 4,0 мм, длина 14,64 мм. Напряжение на конденсаторной батарее 17 кВ (ёмкость 15 мкФ).

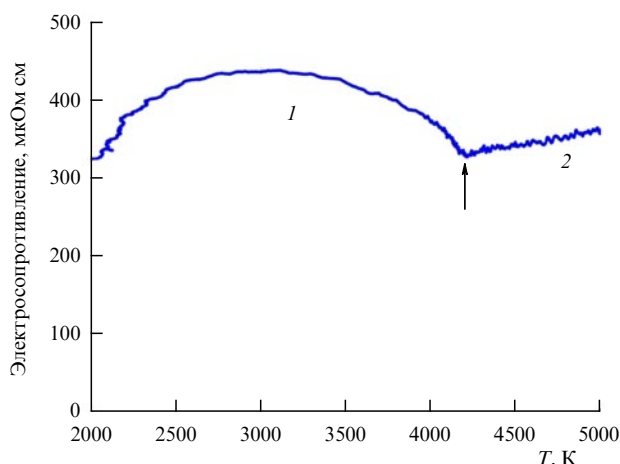


Рис. 10. Электрическое сопротивление образца HfC толщиной 153 мкм в зависимости от измеряемой температуры. 1 — твёрдое состояние (включая плавление), 2 — жидкое состояние. Стрелка указывает на переход всего объёма образца в жидкое состояние, т.е. $T_{\text{liq}} = 4200$ К.

ствующего этой температуре, и далее во всей области жидкой фазы [30].

Трудность определения момента завершения плавления по термограмме, по зависимости энтальпии от температуры, была преодолена следующим образом. Момент завершения плавления при T_{liq} хорошо виден на зависимости электрического сопротивления от времени и температуры. А так как развёртка осциллографа одинакова для всех каналов, то можно легко перенести этот момент на все зависимости. Электрическое сопротивление исследуемого образца HfC показано на рис. 10.

Теперь можно уверенно говорить о диапазоне плавления карбида HfC: от 4000 до 4200 К. Этот результат может быть окончательным в вопросе о том, какой карбид является более тугоплавким: смешанный карбид TaC+HfC ($T_{\text{liq}} = 4300$ К) или карбид гафния HfC ($T_{\text{liq}} = 4200$ К). Следует отметить, что для карбида гафния значение $\varepsilon_{n,\lambda}$ принималось равным 0,6 [86], где излучательная способность измерялась только для твёрдой фазы. Мы также использовали $\varepsilon_{n,\lambda} = 0,6$ для жидкого состояния. Для жидкой фазы HfC величина излучательной способности неизвестна.

Следует указать, что исследование температуры плавления карбида гафния выполнялось и при поверхностном лазерном нагреве [87]. В этой публикации её авторами получена температура плавления HfC (при содержании углерода около 48 ат. %), равная 4255 ± 30 К. В нашем эксперименте содержание углерода составляет 46 ат. % (температура полного расплавления 4200 ± 80 К).

Измеренные температуры солидуса и ликвидуса согласуются с фазовой диаграммой системы Hf–C, приведённой в [10], и, как это показано в [25], с результатами работы [87]. Удельная теплоёмкость C_p для карбида гафния (указана для двух образцов) показана на рис. 11.

Перед началом плавления происходит ускоренное увеличение теплоёмкости (выше 3500 К), что, по нашему мнению, связано с образованием дефектов Френкеля. Удельная теплоёмкость при быстром нагреве несколько выше, чем при стационарном нагреве от 2500 до 3500 К. При быстром нагреве примеси и начальные дефекты

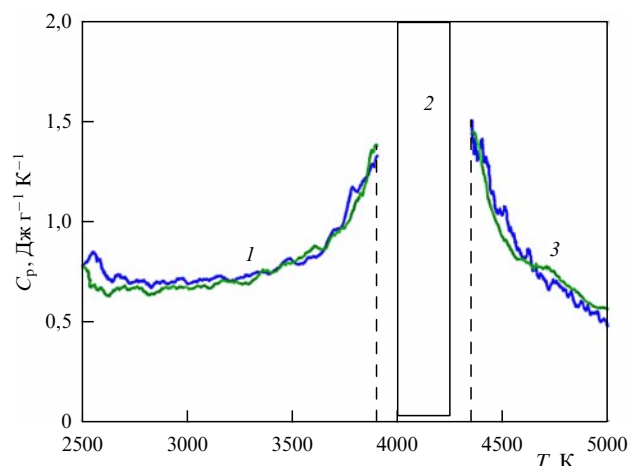


Рис. 11. Зависимость удельной теплоёмкости C_p твёрдого и жидкого состояний для двух образцов HfC_{0,85} от температуры: 1 — твёрдая фаза, 2 — область плавления, 3 — жидкая фаза. Штриховыми линиями показаны границы температурных интервалов, в которых рассчитывалась удельная теплоёмкость. Это было сделано для того, чтобы не захватить область плавления при расчёте круто возрастающей удельной теплоёмкости.

остаются в образце. В отличие от стационарного нагрева, при котором эти дефекты и примеси могут мигрировать и покидать образец, в быстром процессе они остаются в образце до плавления. Дефекты Френкеля (появившиеся непосредственно перед плавлением) и исходные начальные дефекты исчезают после плавления. Удельная теплоёмкость уменьшается в жидком состоянии до равновесного значения для жидкой фазы.

Получено, что энергия фазового перехода (теплота плавления) в описанном эксперименте составляет $3,4 - 2,6 = 0,8$ кДж г⁻¹ для HfC с примесью кислорода 7 ат. %. В эксперименте содержание углерода равно 46 ат. %. Для этого содержания измерена $T_{\text{liq}} = 4200$ К. По результатам измерений в данном исследовании $T_{\text{sol}} = 4000 \pm 80$ К. В отличие от нагрева током, температуру солидуса при лазерном нагреве с поверхности определить сложнее, чем температуру ликвидуса.

В данной работе установлено, что температура плавления карбида гафния (4200 ± 80 К) несколько меньше, чем температура плавления смешанного карбида TaC–HfC (4300 ± 80 К [29]). Этот результат [30] для HfC (C/Hf = 0,85) совпадает с данными стационарных измерений [88], выполненных с помощью модели чёрного тела. В известной работе по лазерному плавлению карбидов [89] утверждалось обратное: температура плавления карбида гафния (C/Hf = 0,98, $T_m = 4232 \pm 84$ К) несколько выше, чем для TaC (C/Ta = 1,00, $T_m = 4041 \pm 77$ К) или для смешанного карбида (Ta_{0,75}Hf_{0,25}C, $T_m = 4178 \pm 82$ К). Отметим, что указанные сравнения лежат в области перекрывающихся погрешностей измерения температуры, т.е. сравнение в данном случае не имеет особого смысла. Кроме того, полученные в различных экспериментах (в том числе в наших экспериментах) температуры плавления карбидов связаны в основном с выбором величины излучательной способности, измерения которой для высоких температур часто отсутствуют.

Необходимо отметить особенности быстрого (микросекундного) нагрева током, которые стали яснее после многих лет использования этого метода.

- Из-за малой продолжительности нагрева (скорость нагрева $dT/dt \sim 5 \times 10^8 \text{ K c}^{-1}$) примеси и дефекты исходного материала (в том числе дефекты различного типа) сохраняются в нагреваемом образце до перехода в жидкое состояние. Это приводит к увеличению удельной теплоёмкости твёрдой фазы в широком диапазоне температур перед плавлением. Такое увеличение удельной теплоёмкости отсутствует, если исходный материал не содержал исходных дефектов и примесей (например, квазимонокристалл графита [71]).

- Короткая продолжительность процесса нагрева ограничивает возможность диффузии равновесных вакансий, которая обычно насыщает объём образца, обеспечивая плавление. Поэтому логично предположить, что при быстром нагреве возникают парные дефекты Френкеля (за 200–300 К до начала плавления) во всём объёме, что проявляется в резком увеличении удельной теплоёмкости твёрдого вещества непосредственно перед плавлением. Этот эффект наблюдался для всех исследуемых веществ: металлов, карбидов, в том числе для квазимонокристаллического графита [71].

- Переход материала в жидкую фазу сопровождается резким уменьшением удельной теплоёмкости в жидкой фазе (в интервале времени $\approx 1-2 \text{ мкс}$). За это время основные дефекты исчезают, и происходит снижение теплоёмкости жидкой фазы до её равновесного значения.

Отметим, что при всех своих достоинствах карбидная керамика, в силу высокой хрупкости, не способна противостоять термоудару. Как указано в [90], при использовании в качестве теплозащитного покрытия карбида гафния HfC в высокотемпературном окислительном потоке на его поверхности образуется оксидная плёнка. Высокая температура испарения плёнки оксида гафния позволяет значительно повысить жаростойкость материала в целом. Особый интерес представляет система $\text{HfC} + \text{HfO}_2$ (карбид гафния+диоксид гафния). Такая композиция, включающая от 50 до 75 % по объёму карбида гафния HfC , обладает особо высокой жаростойкостью (более 2300 К) при относительно низкой теплопроводности [90].

5. Физические свойства наиболее тугоплавкого смешанного карбида $\text{Ta}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}\text{C}$

Автор [91] сообщает о разработке способов получения карбида $\text{Ta}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}\text{C}$ и других карбидов и боридов для экстремальных условий применения. В этой диссертации приведено значительное количество ссылок на оригинальные работы по подготовке и анализу исходных карбидов и их соединений, однако отсутствуют ссылки на значимые публикации с результатами исследования карбидов при высоких температурах.

В данном разделе приведены результаты экспериментальных исследований авторов для смешанного карбида вплоть до температур выше точки плавления.

Карбид $\text{Ta}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}\text{C}$ (условная формула, описывающая состав образца, — $\text{Ta}_{0,81}\text{Hf}_{0,19}\text{C}_{0,94}$) в виде тонкого напылённого слоя ($\approx 1 \text{ мкм}$) исследовался при быстром нагреве (5 мкс, скорость нагрева $dT/dt \sim 5 \times 10^8 \text{ K c}^{-1}$) импульсом электрического тока. Свойства этого карбида: теплоёмкость, удельная введённая энергия, теплота плавления — были получены в твёрдой фазе (от 2000 К и выше), в области плавления ($T_m = 4300 \text{ K}$) и в жидком

состоянии (до 5000 К). Температуру измеряли по излучению поверхности образца быстродействующим пирометром на базе фотоприёмника PDA-10A (Thorlabs), калиброванного по температурной вольфрамовой лампе.

Подтверждены ранее полученные экспериментальные данные о максимальной температуре плавления этого соединения (4300 К) относительно других тугоплавких карбидов (TaC и HfC). Удельная теплоёмкость карбида $\text{Ta}_{0,8}\text{Hf}_{0,2}\text{C}$ при высокой температуре начинает резко повышаться за $\approx 400 \text{ K}$ до точно зафиксированного начала плавления. Это подтверждает предположение о появлении нестационарных точечных дефектов Френкеля в решётке быстро нагретого твёрдого тела, в котором не успевает установиться равновесная концентрация вакансий.

Спечённая методом SPS мишень использовалась для напыления карбидного слоя толщиной 1 мкм на подложку из оптического стекла К-8 с размерами $3,5 \times 8 \times 15 \text{ мм}$. Этот слой прочно держится на поверхности подложки. Стекло К-8 было выбрано в качестве подложки из-за близости коэффициентов линейного термического расширения α : для стекла К-8 $\alpha = 7,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, для карбида тантала $\alpha = (6,6-7,09) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и для карбида гафния $\alpha = 6,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (при нормальных условиях).

На зеркальной поверхности напылённого слоя видны образования диаметром от 35 до 170 нм. Они могут быть вершинами столбчатой структуры (рис. 12). Внешний вид собранной ячейки показан на рис. 13а. Боковые изолирующие пластины наклеиваются только для первоначального удержания ячейки. Следует отметить, что величина импульсного давления в процессе нагрева зависит от материала боковых пластин и качества склеивания. Например, если боковые пластины выполнены из стекла, кварцевого стекла или сапфира, то их предельная ударная прочность увеличивается на порядок (относительно стационарных данных). Это позволяет изучать теплофизические свойства проводящих веществ при высоком давлении [23]. Вот почему так важно показывать в публикациях конструкцию ячейки и её сборку.

Результат эксперимента с образцом типа сэндвич показан на рис. 13б. Уменьшение излучения после момента плавления (стрелка на рис. 13б) связано с тем, что расплавленная поверхность плёнки становится более "зеркальной", чем была раньше, излучательная способность

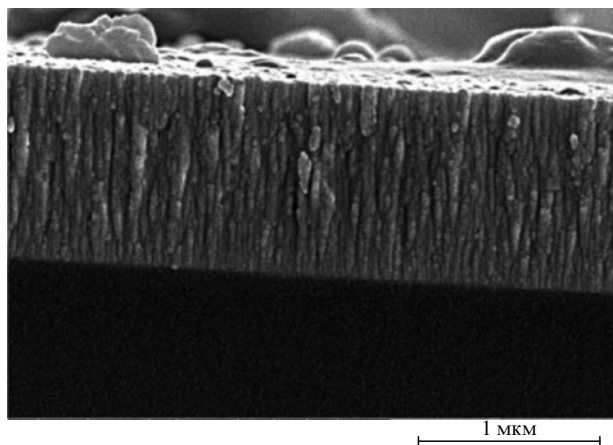


Рис. 12. Столбчатая структура (в изломе) напылённого смешанного карбида $\text{TaC} + \text{HfC}$ толщиной около 1 мкм.

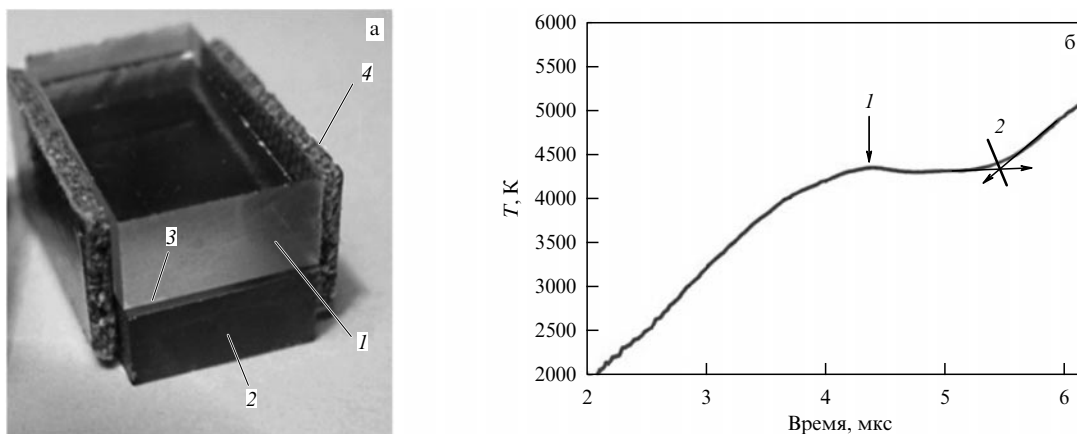


Рис. 13. (а) Ячейка типа сэндвич для удержания карбида $Ta_{0,8}Hf_{0,2}C$ между пластинами (8×15 мм): 1 — верхняя пластина (кварцевое стекло, толщина 4 мм), 2 — нижняя пластина (стекло К-8, толщина 3,5 мм) с напыленным карбидом, 3 — свободный поясok для контакта образца с электродами подвода тока (верхнее кварцевое стекло немного короче нижнего К-8), 4 — боковые пластины (текстолит), приклеенные для начального удержания двух стеклянных пластин. (б) Термограмма для одного из экспериментов: 1 — начало плавления, солидус карбида $Ta_{0,8}Hf_{0,2}C$ ($T_{sol} = 4300$ К), 2 — финиш плавления, ликвидус ($T_{liq} = 4300$ К). Уменьшение температуры после начала плавления (стрелка 1) связано с тем, что поверхность жидкой фазы образца становится идеально гладкой, что приводит к снижению её излучательной способности и яркости излучения.

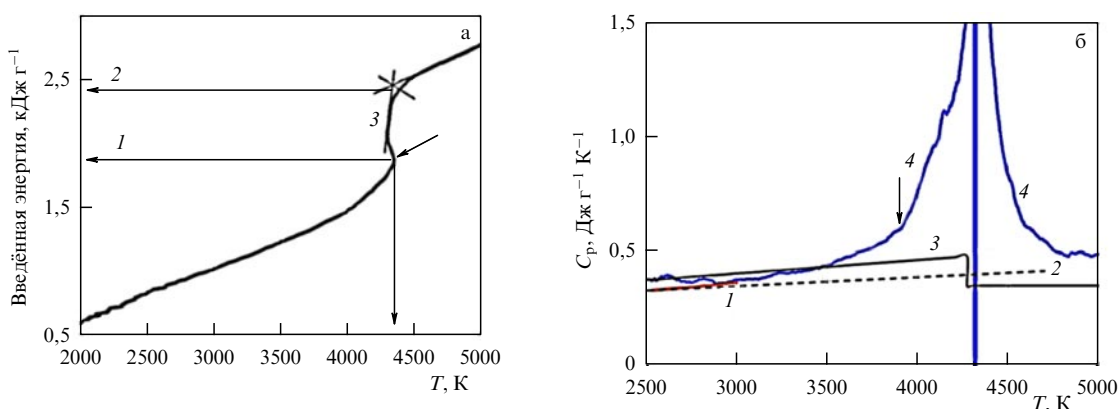


Рис. 14. (а) Энтальпия для одного из исследуемых образцов $Ta_{0,8}Hf_{0,2}C$ — демонстрация сложной области плавления. 1 — начало плавления, 2 — окончание, 3 — область плавления. Стрелка показывает начало плавления и уменьшение излучательной способности (поверхность становится более зеркальной), но это не снижение температуры. (б) Удельная теплоёмкость (близкая к C_p) в зависимости от температуры для $Ta_{0,8}Hf_{0,2}C$. Температура плавления ≈ 4300 К (вертикальная линия). Стрелка указывает температуру (≈ 3900 К), при которой удельная теплоёмкость в твёрдой фазе начинает резко возрастать, причём явно задолго до плавления. 1 — красная линия (участок кривой 1) до 3000 К — зависимость удельной теплоёмкости $Ta_{0,8}Hf_{0,2}C$ от температуры (расчёт на основе данных об удельной теплоёмкости TaC и HfC [6]), 2 — данные для TaC [78] (выше 2843 К — экстраполяция), 3 — данные для TaC [65] (выше 2760 К — экстраполяция), 4 — данные нашего импульсного эксперимента.

поверхности уменьшается и затем появляется плато плавления. Температура плавления (согласно рис. 13б) равна ≈ 4300 К (т.е. $T_{sol} \approx T_{liq}$).

На рисунке 14а показана температурная зависимость энтальпии $H(T)$, полученная путём вычитания потерь энергии, затраченной на нагрев подложки, из удельной джоулевой энергии нагрева E . Мы оценивали эту поправку и тепловые потери в работе [24] для аналогичных плёночных образцов состава $ZrC + C$, нанесённых на стеклянные подложки (конструкция образца была одинаковой), для уровня температуры 3000 К и при том же времени нагрева. Принимая во внимание сходство условий эксперимента в работах [25] и [24], можно предположить, что тепловые потери на нагрев подложки здесь примерно такие же, как и в работе [24], т.е. 10% энергии джоулева нагрева. С учётом погрешности этой поправки измерения энтальпии H составляет $\approx 7\%$. Отметим, что здесь можно пренебречь небольшим повышением давле-

ния при нагреве образца и считать, что нагрев происходит в квазиизобарических условиях (см. раздел 2).

Погрешность измерения теплоты плавления равна 12%. Погрешность измерения удельной теплоёмкости в настоящей работе равна $\approx 15\%$ для твёрдой фазы и $\approx 20\%$ для жидкой фазы, кроме области крутого подъёма и падения удельной теплоёмкости при плавлении (рис. 14б). Метод измерения удельной теплоёмкости и оценка её погрешности подробно описаны в работе [28].

Для расчёта истинных температур использовались литературные данные о нормальной спектральной излучательной способности $\varepsilon_{n,\lambda}$ (процедура выбора описана в [29]). Погрешность измерения температуры без учёта погрешности $\varepsilon_{n,\lambda}$ составила ± 50 К при температуре 3000 К и ± 80 К при 4700 К.

Температура в области плавления (рис. 14б) близка к 4300 К. Термограмма и температурные зависимости свойств отличаются от таковых для всех представлен-

ных карбидов: можно признать, что для $Ta_{0,8}Hf_{0,2}C$ разница между T_{sol} и T_{liq} не может быть надёжно изменена рассматриваемым методом.

Псевдобинарная диаграмма системы $TaC-HfC$, опубликованная Гусевым [92] в 1985 г., показывает, что в области максимальной температуры этого соединения (80 мол. % TaC + 20 мол. % HfC) расстояние между солидусом и ликвидусом незначительно, что подразумевает малую энергию фазового перехода. Действительно, в нашем эксперименте эта энергия равна $\approx 0,54$ кДж $г^{-1}$, что близко к расчётному значению фазового перехода для TaC [65, 78].

Удельная теплоёмкость твёрдого карбида при импульсном нагреве на рис. 146 мала (0,4 Дж $г^{-1} K^{-1}$) и совпадает с установленными ранее данными. Она начинает увеличиваться задолго до плавления (при температуре около 3500 К).

Более быстрое увеличение удельной теплоёмкости фиксируется при температуре 3900 К, т.е. за $\approx 300-400$ К до начала плавления (стрелка на рис. 146). После плавления удельная теплоёмкость жидкого карбида уменьшается быстрее, чем происходит предыдущий рост в твёрдой фазе, и достигает значения, близкого к предыдущему, через ≈ 300 К после плавления.

Как правило, свойства образцов при нагреве импульсным током близки к равновесным. Однако для исследуемого карбида $Ta_{0,8}Hf_{0,2}C$ (рис. 146) наблюдается резкое увеличение удельной теплоёмкости в узкой температурной области (за ≈ 400 К до плавления). Можно предположить, что причиной наблюдаемого увеличения теплоёмкости перед плавлением быстро нагретых веществ является возникновение неравновесных дефектов в объёме решётки, приводящих к потере дальнего порядка при отсутствии достаточного числа равновесных вакансий. Насыщение карбида равновесными вакансиями по диффузионному пути перед плавлением маловероятно из-за медленного диффузионного процесса. При наличии дефектов Френкеля время диффузии может не рассматриваться для появления вакансий, так как вакансии появляются во всём объёме одновременно с появлением межузельных атомов.

Согласно эксперименту релаксация C_p в жидкой фазе до её равновесных значений протекает в течение 1–2 мкс. Таким образом, можно сделать вывод, что рассматриваемые нестационарные дефекты характеризуются "временем жизни" около 1–2 мкс.

Измеренная температура плавления карбида $Ta_{0,8}Hf_{0,2}C$ составляет 4300 ± 80 К, что в пределах погрешности измерений совпадает с данными для этого состава, полученными наиболее надёжным методом измерения температуры, основанным на модели чёрного тела [88]: $T_m = 4263$ К. Нельзя согласиться с замечанием, высказанным в [93], о том, что эти измерения из-за введения поправки при переходе от наблюдаемой температуры к истинной могут быть ошибочными, так как в [88] непосредственно измеряли истинную температуру по МЧТ. Согласно [88] карбид $Ta_{0,8}Hf_{0,2}C$ имеет самую высокую температуру плавления среди карбидов (Ta, Hf) C . Признавая достоверность измерений температуры в работе [88], мы подтверждаем это нашими измерениями (4300 К). В то же время в наших измерениях не находит подтверждения предположение [88] о том, что самая высокая температура плавления $Ta_{0,8}Hf_{0,2}C$ связана с потерей углерода из-за испарения, поскольку в нашем исследовании

испарение подавлялось размещением смешанного карбида между пластинами из кварцевого стекла и малой длительностью эксперимента. Косвенным подтверждением того, что этот состав имеет наибольшую температуру плавления, может служить то, что согласно [94] он имеет самую низкую скорость испарения при 2498–2998 К (имеет наибольшую стабильность) и согласно [91] — самую высокую твёрдость среди карбидов системы (Ta, Hf) C (при 1873 К).

Следует отметить, что в последнее время в связи с разработкой материалов для экстремальных условий эксплуатации представляет интерес поиск веществ с максимальной температурой плавления. Известно [20], что наиболее тугоплавким веществом является графит ($T_m = 4900-5000$ К), однако перевести графит в жидкую фазу можно только при давлении выше 120 бар [95]. В [96] на основе моделирования свойств вещества методом молекулярной динамики сделано предсказание, что среди известных веществ наибольшую температуру плавления при атмосферном давлении будет иметь карбонитрид гафния $Hf_{0,53}C_{0,27}N_{0,2}$. В [97] выполнены первые эксперименты (без измерения самой T_m), подтверждающие повышение температуры плавления для этого состава по сравнению с карбидом гафния.

Отдельную группу веществ составляют так называемые высокоэнтропийные карбиды, представляющие собой смешанные карбиды на основе нескольких металлов (обычно более пяти), входящих в сплав в приблизительно равных пропорциях, по аналогии с высокоэнтропийными сплавами [98]. Эти карбиды имеют высокую температуру плавления и новые уникальные свойства.

Высокоэнтропийные карбиды на основе пяти-семи металлов IV–V групп периодической системы элементов Менделеева были произведены [98] тремя разными методиками спекания SPS при температуре 1900–2000 °С и давлении 60 МПа. Плотность смешанных карбидов в отдельных случаях достигала 100 %. Полученные карбиды имели в основном однофазную кубическую структуру. Измерения твёрдости показали что состав, включающий Hf (меньший размер зёрен), имеет более высокую твёрдость, чем состав, включающий W. По-видимому, единственным методом исследования их физических свойств при высоких температурах является импульсный нагрев током.

6. Удельное электросопротивление карбидов $ZrC, ZrC + C, HfC, Ta_{0,8}Hf_{0,2}C$ в твёрдом и жидком состояниях

Следует отметить, что под удельным сопротивлением авторы понимают электрическое сопротивление образца, отнесённое к его исходным размерам (поскольку тепловое расширение карбидов в данном исследовании не определялось). В одном и том же эксперименте с помощью методики, описанной в работе [23], измерялись теплофизические свойства и электросопротивление образца. Образец нагревался до 5000 К в течение $\sim 5-10$ мкс путём прохождения через него импульса тока. Ток $I(t)$, падение напряжения на образце $U(t)$ и сигнал высокоскоростного пирометра, регистрирующего яркость поверхности образца, измерялись с помощью цифрового осциллографа Tektronix-3034. Удельное сопротивление рассчитывалось по измеренному сопротивлению образца $R = (U - L dI/dt)/I$ (L — индуктивность образца

Таблица 2. Исходные характеристики исследованных карбидов

Карбид	Начальная плотность, г см^{-3}	Пористость, %	Параметр решётки, нм	Размер зёрен, мкм	Технология изготовления
ZrC + C [24]	$\sim 6,6$	$\sim 1,5$	0,4691	0,1	Магнетронное напыление
ZrC _{0,95} [25]	6,57	$\sim 2,4$	0,4694	2–15	SPS
HfC _{0,85} [30]	12,45	$\sim 2,0$	0,463451	15–20	SPS
Ta _{0,81} Hf _{0,19} C _{0,94} [29, 100]	13,5	~ 4	0,450893	0,03–0,07	Магнетронное напыление

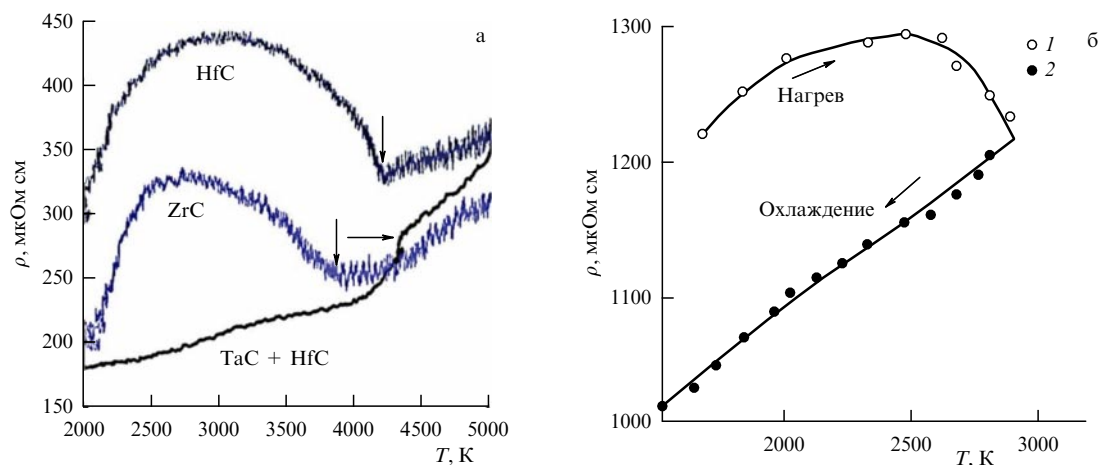


Рис. 15. (а) Температурные зависимости удельного сопротивления для трёх карбидов: HfC, ZrC и TaC + HfC. Стрелки указывают на окончание плавления (начало жидкого состояния). В жидком состоянии ρ для всех карбидов начинает линейно возрастать, как для металлоподобного вещества [20]. (б) Изменение удельного сопротивления образца ZrC_{0,94} в ходе стационарного эксперимента (пористость 42,5 %, начальное сопротивление 439 мкОм см, параметр решётки 0,4691 нм): 1 — нагрев, 2 — охлаждение [101].

ца) и его исходным геометрическим размерам. Тепловыми потерями всех типов, химическими реакциями с окружающей средой и изменением состава образца можно пренебречь из-за короткого времени эксперимента. Температуру плоского образца определяли по излучению его поверхности, с использованием литературных данных о нормальной спектральной излучательной способности исследуемого материала, или по излучению МЧТ, изготовленной из этого материала [99]. Все измерения проводились на плоских образцах.

Исследованы два типа образцов: спечённые, полученные методом SPS, и осаждённые методом магнетронного напыления. Первый метод был использован для получения образцов ZrC [25] и HfC; второй — для образцов Ta_{0,8}Hf_{0,2}C [29]. Электросопротивление смешанного карбида Ta_{0,8}Hf_{0,2}C исследовалось в [100]. Методы изготовления образцов, их характеристики, конструкции ячеек и условия экспериментов приведены в предыдущих разделах обзора.

В таблице 2 представлены основные характеристики исследованных карбидов.

На рисунке 15а приведены температурные зависимости удельного сопротивления ρ для трёх исследуемых карбидов, включая Ta_{0,81}Hf_{0,19}C_{0,94}. В отличие от HfC и ZrC (крупные кристаллиты), смешанный карбид (мелкие кристаллиты) демонстрирует положительное увеличение ρ во всём диапазоне твёрдого и жидкого состояний (рис. 15а, горизонтальная стрелка) [99].

Начало плавления (T_{sol}) для ZrC определялось по температурной зависимости удельной энергии Джоуля

(энтальпии) и составляло 3440 К. Конечная температура плавления (T_{liq}) равна 3850 К. Удельное сопротивление при этих температурах $\rho = 290 \pm 20$ мкОм см в начале плавления и 250 ± 20 мкОм см при окончании плавления.) Удельное сопротивление спечённого ZrC при 3000 К составляет 320 мкОм см (рис. 15а), что согласуется с данными [60] для спечённого ZrC.

Сравнение данных [24] для ZrC + C и [25] для ZrC демонстрирует разницу в скачке удельного сопротивления в области плавления карбидов: 700 и ≈ 900 мкОм см для ZrC + C [24] и 290–250 мкОм см для ZrC [25]. Более высокое удельное сопротивление в работе [24] можно объяснить наличием избытка углерода в образцах ZrC + C (см. табл. 1). Отметим, что удельное сопротивление жидкого углерода непосредственно в конце плавления равно ≈ 700 мкОм см [20]. Напомним, что во всех случаях речь идёт об удельном электросопротивлении, отнесённом к исходным размерам образцов.

Электросопротивление карбидов с крупными кристаллитами (HfC и ZrC) при импульсном нагреве в твёрдой фазе вначале возрастает (до $T \approx 0,80 T_{\text{sol}}$), а затем уменьшается (рис. 15а). В жидкой фазе сопротивление только возрастает. Рисунок 15б демонстрирует результат стационарного нагрева ZrC с крупными кристаллитами (нагрев и охлаждение). Зависимость электрического сопротивления от температуры имеет ту же форму, что и при быстром нагреве. Причина в обоих случаях (рис. 15а, б) одна и та же — дополнительное спекание при нагреве (улучшение структуры) из-за неполного исходного спекания при наличии крупных кристаллитов.

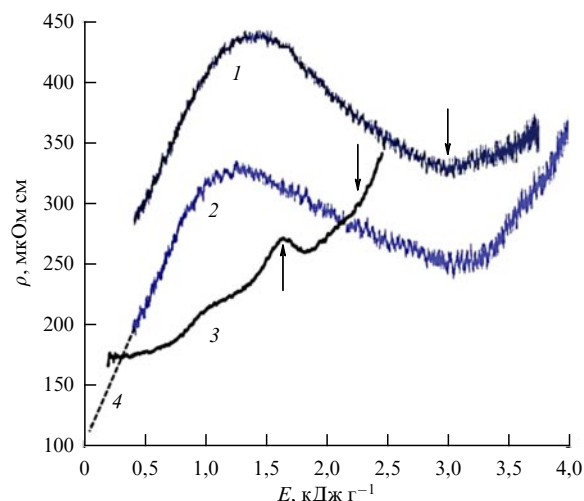


Рис. 16. Зависимость электросопротивления ρ от введённой удельной энергии E (энтальпии H) для трёх карбидов: (1) HfC, (2) ZrC, (3) TaC + HfC. Стрелки "вниз" указывают окончание плавления (начало жидкой фазы). Стрелка "вверх" указывает начало плавления. (4) — линейная экстраполяция экспериментальных величин электросопротивления к начальным условиям [99].

Температурная зависимость удельного сопротивления на рис. 15а, б может быть объяснена тем, что процесс спекания образцов при 2100 К не был завершён при их подготовке и продолжался в ходе эксперимента при температурах выше 2100 К [101]. Это приводит к снижению удельного сопротивления при более высоких температурах.

Оценка времени, необходимого для диффузионных процессов на границах зёрен, даёт $\tau \approx 10^{-5} - 10^{-3}$ мкс [99], т.е. при рассматриваемых длительностях нагрева (~ 5 мкс, скорость нагрева $dT/dt \sim 5 \times 10^8$ К с $^{-1}$) этого времени достаточно для диффузионной перестройки границ зёрен.

Удельное сопротивление жидкой фазы спечённых карбидов при температуре ликвидуса ниже, чем для твёрдой фазы при температуре спекания, или равно ему. На рисунке 16 представлены те же электросопротивле-

ния, но в зависимости от введённой удельной энергии джоулеа нагрева E (в данном случае равной энтальпии H).

Рисунок 16 ещё более определённо указывает на необходимость использования образцов карбидов малого исходного размера кристаллов и более совершенного строения, что показывает непрерывный рост электросопротивления во всём диапазоне нагрева как для твёрдого, так и для жидкого состояния карбида, обеспечивающий однородность ввода энергии при импульсном нагреве. Только для карбида с малым размером кристаллитов (кривая для карбида TaC + HfC на рис. 15а и кривая 3 на рис. 16) зависимости $\rho(T)$ и $\rho(E)$ в области плавления изменяются так же, как и для металлов: удельное сопротивление увеличивается при плавлении по сравнению с удельным сопротивлением в твёрдом состоянии.

Итоговое заключение может быть следующим. В импульсном процессе нагрева желательно использовать образцы карбидов с минимальным размером исходных кристаллитов и с наиболее совершенной структурой. Это обеспечит однородный нагрев в широком диапазоне скоростей нагрева (от десятков наносекунд до сотен микросекунд), сохраняя металлоподобность твёрдой и жидкой фаз. В связи с изложенным отметим, что синтез золь-гель при создании образцов с очень малым размером кристаллитов [102] может оказаться востребованным для дальнейших экспериментов с импульсным нагревом. В случае экспериментов со спечёнными образцами крупнокристаллитного строения желательно проводить спекание образцов при максимально высокой температуре.

7. Свойства тугоплавких карбидов в области плавления

Сравнительные результаты для всех исследованных карбидов приведены в табл. 3. Теплоёмкость C_p для твёрдого состояния несколько выше, чем при стационарных исследованиях, из-за наличия начальных дефектов в нагретом объёме (образцы перед экспериментами не отжигались).

Из рассмотрения данных табл. 3 можно сделать следующие основные выводы.

Таблица 3. Сравнительные экспериментальные результаты для всех исследованных карбидов

Карбид, способ изготовления, состав в ат. %	Плотность, г см $^{-3}$ /моль (г)	Энтальпия H_{sol} , кДж г $^{-1}$ /кДж моль $^{-1}$	Энтальпия H_{liq} , кДж г $^{-1}$ /кДж моль $^{-1}$	$\Delta H = H_{liq} - H_{sol}$, кДж г $^{-1}$ /кДж моль $^{-1}$	T_{sol}/T_{liq} , К	C_p (твёрд.), Дж г $^{-1}$ К $^{-1}$ /Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$	C_p (жидк.), Дж г $^{-1}$ К $^{-1}$ /Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$
ZrC + C напылённый Zr — 17,88; C — 67,69; N — 8,13; O — 6,0	4,3/103	2,35/242 при 3150 К	5,55/572 при 3640 К	3,2/330	3150/3640	$\sim 0,85/\sim 88$ при 2700 К	$\sim 0,6/\sim 62$ при 5000 К
ZrC спечённый Zr — 47,4; C — 45,0; Hf — 0,4; N — 3,4; O — 3	6,57/103	2,2/227 при 3450 К	3,3/340 при 3850 К	1,1/113	3440/3850	$\sim 1,0/\sim 103$ при 3000 К	$\sim 0,7/\sim 72$ при 4500 – 5000 К
Ta $_{0,8}$ Hf $_{0,2}$ C напылённый Ta — 41,23; Hf — 9,42; C — 48,83	13,5/360	1,88/677 при 4300 К	2,42/871 при ~ 4400 К	0,54/194	$\sim 4300/4300$	$\sim 0,4/\sim 144$ при 3000 К	$\sim 0,5/\sim 180$ при 5000 К
HfC спечённый Hf — 49; C — 42; O — 7	12,45/191	2,6/497 при 4000 К	3,4/649 при 4200 К	0,8/152	4100/4200	$\sim 0,7/\sim 134$ при 3000 К	$\leq 0,5/\leq 96$ при 5000 К

1. Температура плавления смешанного карбида $Ta_{0,8}Hf_{0,2}C$ несколько выше, чем для HfC . Однако энтальпия карбида HfC в твёрдой фазе до плавления и в начале жидкого состояния значительно выше энтальпии смешанного карбида в тех же состояниях соответственно: 2,6 и 3,4 кДж $г^{-1}$; 1,88 и 2,42 кДж $г^{-1}$. Это означает, что покрытие на основе HfC при близких температурах плавления при прочих равных условиях начнёт плавиться и разрушаться при более высоких удельных нагрузках.

2. Обращает на себя внимание высокая энтальпия жидкой фазы карбида $ZrC + C$ (5,55 кДж $г^{-1}$) и его высокая теплота плавления (3,2 кДж $г^{-1}$), что свидетельствует о способности такого покрытия поглощать значительно больше энергии при плавлении равной массы по сравнению с другими рассматриваемыми карбидами. Это покрытие имеет дополнительные преимущества. Во-первых, наличие избытка углерода и его сублимация при относительно низких давлениях (порядка атмосферного) приводят к удалению части вводимой энергии и соответственно к охлаждению поверхности. На данный момент необходимы дополнительные оценки. Во-вторых, относительно низкая плотность покрытия даёт преимущество при использовании массивных защитных слоёв. Помимо этого, как отмечено в [60], наличие свободного углерода в системе $ZrC-C$ улучшает термостойкость и повышает эрозионную стойкость карбида циркония при его использовании в соплах твердотопливных ракет.

3. Согласно данным табл. 3 смешанный карбид $Ta_{0,8}Hf_{0,2}C$ имеет самую высокую мольную энтальпию для твёрдого и жидкого состояний (а также самую высокую температуру плавления, 4300 К).

8. Заключение

Помимо преимуществ метода быстрого электрического нагрева, отмеченных в начале обзора, укажем на особенности этого метода (которые стали понятны только после практического опыта его применения).

1. Установлено, что удельная теплоёмкость карбидов в твёрдом состоянии (в широком диапазоне температур) может быть несколько выше данных, полученных в стационарных экспериментах. При быстром нагреве начальные дефекты решётки и примеси остаются в неотожжённом образце до тех пор, пока не будет достигнуто жидкое состояние. Это приводит к несколько более высокой удельной теплоёмкости твёрдого образца. (Иногда дополнительная энергия, связанная с увеличением удельной теплоёмкости, находится в пределах погрешности измерений энтальпии: от 5 до 7%.)

На справедливость этого утверждения указывает тот факт, что быстрый токовый нагрев квазиоднокристаллического анизотропного графита чистоты 99,99 (т.е. с небольшим количеством примесей и дефектов) даёт удельную теплоёмкость твёрдой фазы, которая совпадает с удельной теплоёмкостью при стационарном нагреве [20]. Можно ожидать, что предварительный отжиг карбидных образцов перед экспериментами с быстрым нагревом приведёт к уменьшению различия в значениях теплоёмкости твёрдой фазы, полученных методами быстрого и стационарного нагревов.

2. Резкое увеличение удельной теплоёмкости наблюдается при быстром нагреве всех исследуемых веществ — металлов, сплавов, графита и карбидов — непосредственно перед плавлением.

Это сильное возрастание удельной теплоёмкости, по нашему предположению, вызвано появлением точечных дефектов (например, таких как парные дефекты Френкеля). При быстром нагреве невозможно насытить решётку равновесными вакансиями, чтобы обеспечить потерю дальнего порядка при плавлении. Наш подход к пониманию физики твёрдого и жидкого состояния вещества основан на работах Я.И. Френкеля [66].

Несмотря на то что мы говорим об этом физическом эффекте уже около 30 лет, мы не встречали современных работ теоретиков, которые обратили бы на него внимание. В последнее время начали появляться подобные работы. Отметим расчётную работу [21], в которой с помощью теории функционала плотности проведено молекулярно-динамическое моделирование ZrC , показавшее спонтанное образование пар Френкеля при температуре 3200 К, примерно на 500 К ниже точки плавления ZrC . В выводах работы [21] указывается, что высокая концентрация дефектов Френкеля изменяет свойства ZrC по нескольким важным направлениям. По данным [21] образование одного дефекта на 64 атома ячейки ZrC примерно удваивает электронную плотность состояний на уровне Ферми, уменьшает объёмный модуль упругости на 8–18 ГПа и расширяет решётку на 0,1–0,15%. Вклад дефектов Френкеля в теплоёмкость для умеренных температур $T < 2000$ К относительно невелик, но предполагается, что он будет намного больше вблизи точки плавления [21].

3. В связи с этим необходимо также указать на другой эффект, наблюдаемый при быстром нагреве проводника (в частности, металла). Одновременно с увеличением удельной теплоёмкости перед плавлением твёрдого тела возникает аномально большая электронная эмиссия [19, 103]. Во-первых, следует отметить, что температура плавления вещества не зависит от высокой скорости нагрева. При быстром нагреве регистрируется избыточное увеличение энергии джоулевого нагрева перед плавлением. Однако избыток введённой энергии к началу плавления не идёт на повышение температуры, а поглощается решёткой [30]. Во-вторых, повышение удельной теплоёмкости перед плавлением металла возникает одновременно с появлением аномально большой электронной эмиссии твёрдого металла [19, 103]. Можно предположить, что такой же эффект аномальной электронной эмиссии возникает и при быстром нагреве карбидов с металлической проводимостью. Появление этих двух физических эффектов (аномально высокой теплоёмкости и повышенной электронной эмиссии), возникающих перед плавлением быстро нагреваемого вещества, должно привлечь внимание как экспериментаторов, так и теоретиков.

4. В последние годы появились работы по исследованию свойств тугоплавких систем с помощью совместных расчётно-экспериментальных методик. С целью прогнозирования свойств наиболее тугоплавких соединений в обзоре [104] рассматриваются фазовые равновесия сложных систем $Hf-Zr-C-N-O$ с акцентом на карбиды и карбонитриды Zr и Hf .

В [97] удалось в стационарном эксперименте получить сравнительную оценку температуры плавления созданной карбонитридной керамики $HfCN$ и температуры плавления карбида HfC . При одновременном (квазистационарном) нагреве двух соединений было замечено, что HfC начал плавиться раньше, чем синтезированный

карбонитрид $\text{HfC}_{0,5}\text{N}_{0,35}$. Это позволило авторам [97] сделать заключение, что созданный ими карбонитрид имеет более высокую температуру плавления, чем HfC .

Отметим, что расчётные подходы всё же не позволяют получить теплофизические свойства указанных соединений в жидком состоянии, тем более их зависимость от температуры. В экспериментах со стационарным нагревом измерение таких свойств весьма затруднительно или невозможно. Здесь может быть использован только импульсный нагрев током. Для исследования температурных параметров фазовых диаграмм карбидов в области их плавления успешно применяется нагрев лазерным импульсом [87].

Очевидно, что дальнейшие эксперименты при нагреве импульсом тока с измерением температуры (вплоть до 6000 К) можно планировать с составом образцов, рекомендованных в работах [97, 104]. При этом основная проблема состоит в создании мишеней и дальнейшем магнетронном напылении тонких покрытий (порядка 5–15 мкм) для использования их в изготовлении образцов в виде модели чёрного тела. Это вызвано тем, что для всех новых соединений данные по излучательной способности в литературе отсутствуют, а импульсный нагрев образцов в виде модели чёрного тела позволяет измерить их истинную температуру, используя приблизительную оценку этой величины [33].

Не так давно были начаты исследования нового класса сплавов, названных высокоэнтропийными [98, 105, 106]. В отличие от классических сплавов, имеющих элемент-основу и легирующие элементы, высокоэнтропийные сплавы содержат значительное количество элементов (от 5 до 12–15), вводимых в равных или близких к равным долях. В этих сплавах за счёт большой степени беспорядка и большой величины конфигурационной энтропии идёт преимущественное формирование твёрдого раствора на базе объёмноцентрированной или гранцентрированной кубических кристаллических решёток. Именно энтропийный вклад определяет свойства этих сплавов. Мы ожидаем, что импульсный нагрев током сможет дать новые знания при исследовании высокоэнтропийных веществ на основе смешанных соединений нескольких металлов, в том числе нескольких карбидов [107–109].

Статья подготовлена в 2021 г. при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 19-08-00093.

Благодарности. Авторы благодарны Т.И. Бородиной, Г.Е. Вальяно, С.А. Евдокимову, П.Н. Медведеву за изготовление и микроструктурный, элементный и рентгенодифракционный анализ образцов.

Список литературы

- Wuchina E et al. *Electrochem. Soc. Interface* **16** 30 (2007)
- Mungiguerra S et al., in *2018 Intern. Energy Conversion Engineering Conf., July 2018* (Session: Thermal System Applications and Unique Environment III) (Reston, VA: American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2018) AIAA 2018-4694, <https://doi.org/10.2514/6.2018-4694>
- Zeng Y et al. *Nat. Commun.* **8** 15836 (2017)
- Андривеский Р А *УФН* **187** 296 (2017); Andrievski R A *Phys. Usp.* **60** 276 (2017)
- Андривеский Р А *УФН* **184** 1017 (2014); Andrievski R A *Phys. Usp.* **57** 945 (2014)
- Storms E K *The Refractory Carbides* (New York: Academic Press, 1967)
- Косолапова Т Я *Карбиды* (М.: Металлургия, 1968); Пер. на англ. яз.: Kosolapova T Ya *Carbides; Properties, Production, and Applications* (New York: Plenum Press, 1971)
- Toth L E *Transition Metal Carbides and Nitrides* (New York: Academic Press, 1971)
- Самсонов Г В, Упадкая Г Ш, Нешпор В С *Физическое материаловедение карбидов* (Киев: Наукова думка, 1974)
- Pierson H O *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Properties, Characteristics, Processing, and Applications* (Park Ridge, NJ: Noyes Publ., 1996)
- Кржижановский Р Е, Штерн З Ю *Теплофизические свойства неметаллических материалов. Карбиды*. Справочная книга (Л.: Энергия, 1977)
- Котельников Р Б и др. *Особо тугоплавкие элементы и соединения*. Справочник (М.: Металлургия, 1969)
- Shabalin I L *Ultra-High Temperature Materials II. Refractory Carbides I (Ta, Hf, Nb and Zr Carbides)* (Dordrecht: Springer, 2019) <https://doi.org/10.1007/978-94-024-1302-1>
- Touloukian Y S (Series Ed.) *Thermophysical Properties of Matter* (New York: IFI/Plenum, 1970–1979)
- Allen P B *Phys. Rev. Lett.* **59** 1460 (1987)
- Brorson S D et al. *Phys. Rev. Lett.* **64** 2172 (1990)
- Onufriev S V, Savvatimskiy A I, Kondratyev A M *High Temp. High Press.* **43** 217 (2014)
- Eggert J H et al. *Nat. Phys.* **6** 40 (2010)
- Лебедев С В, Савватимский А И *УФН* **144** 215 (1984); Lebedev S V, Savvatimskii A I *Sov. Phys. Usp.* **27** 749 (1984)
- Савватимский А И, Онуфриев С В *УФН* **190** 1085 (2020); Savvatimskii A I, Onufriev S V *Phys. Usp.* **63** 1015 (2020)
- Mellan T A, Duff A I, Finnis M W *Phys. Rev. B* **98** 174116 (2018)
- 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)
- Савватимский А И, Онуфриев С В *Ядерная физика и инжиниринг* **6** 622 (2015); Savvatimskiy A I, Onufriev S V *Phys. Atom. Nucl.* **79** 1637 (2016)
- Kondratyev A et al. *J. Alloys Compd.* **631** 52 (2015)
- Savvatimskiy A I, Onufriev S V, Muboyadzhyan S A *J. Mater. Res.* **32** 1287 (2017)
- Savvatimskiy A I et al. *J. Phys. Conf. Ser.* **891** 012318 (2017)
- Савватимский А И и др. *Изв. РАН. Сер. физ.* **82** 419 (2018); Savvatimskiy A I et al. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **82** 363 (2018)
- Онуфриев С В, Савватимский А И *ТВТ* **56** 704 (2018); Onufriev S V, Savvatimskiy A I *High Temp.* **56** 678 (2018)
- Savvatimskiy A I, Onufriev S V, Muboyadzhyan S A *J. Europ. Ceram. Soc.* **39** 907 (2019)
- Savvatimskiy A I et al. *J. Mater. Sci.* **55** 13559 (2020)
- Аристова Н М, Онуфриев С В, Савватимский А И *ТВТ* **58** 749 (2020); Aristova N M, Onufriev S V, Savvatimskiy A I *High Temp.* **58** 681 (2020)
- Бучнев Л М и др. *ДАН СССР* **278** 1109 (1984); Buchnev L M et al. *Sov. Phys. Dokl.* **29** 837 (1984)
- Онуфриев С В *Изв. РАН. Сер. физ.* **82** 430 (2018); Onufriev S V *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **82** 372 (2018)
- Korobenko V N, Rakhel A D *Int. J. Thermophys.* **20** 1257 (1999)
- Григорьев И С, Мейлихов Е З (Ред.) *Физические величины. Справочник* (М.: Энергоатомиздат, 1991); Пер. на англ. яз.: Grigoriev I S, Meilikhov E Z (Eds) *Handbook of Physical Quantities* (Boca Raton, FL: CRC Press, 1997)
- Varshney D, Shriya S *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **41** 375 (2013)
- Onufriev S V, Savvatimskiy A I, Muboyadzhyan S A *Mater. Res. Express* **6** 125554 (2019)
- Полежаев Ю В, Юревич Ф Б *Тепловая защита* (Под ред. А В Лыкова) (М.: Энергия, 1976)
- Аристова Н М, Белов Г В *ТВТ* **60** 23 (2022); Aristova N M, Belov G V *High Temp.* **60** (1) (2022)
- Neel D S, Pears C D, Oglesby S (Jr.) "The thermal properties of thirteen solid materials to 5000OF for their destruction temperatures", Technical Report WADD-TR-60-924 (Birmingham, AL: Southern Research Institute, 1962); <http://contrails.iit.edu/reports/AD0275536>
- Westrum E F (Jr.), Feick G J. *Chem. Eng. Data* **8** 176 (1963)
- McClaine L A (Ed.) "Thermodynamic and kinetic studies for a refractory materials program", Technical Report No. ASD-TDR-62-204, Pt. 2 (Cambridge, MA: Arthur D. Little, Inc, 1962); <http://contrails.iit.edu/reports/7395>
- Levinson L S J. *Chem. Phys.* **42** 2891 (1965)
- Кантор П Б, Фомичев Е Н *ТВТ* **5** 48 (1967); Kantor P B, Fomichev E N *High Temp.* **5** 41 (1967)

45. Болгар А С, Гусева Е А, Фесенко В В *Порошковая металлургия* (1) 40 (1967)
46. Турчанин А Г, Фесенко В В *Порошковая металлургия* (1) 88 (1968)
47. Шейндлин А Е, Белевич И С, Кожевников И Г *TBT* **11** 666 (1973); Sheindlin A E, Belevich I S, Kozhevnikov I G *High Temp.* **11** 599 (1973)
48. Мебед М М, Юрчак Р П, Королев Л А *TBT* **11** 427 (1973); Mebed M M, Yurchak R P, Korolev L A *High Temp.* **11** 380 (1973)
49. Коршунов И Г и др. *TBT* **15** 521 (1977); Korshunov I G et al. *High Temp.* **15** 439 (1977)
50. Петрова И И, Чеховской В Я *TBT* **16** 1226 (1978); Petrova I I, Chekhovskoi N Y *High Temp.* **16** 1045 (1978)
51. Болгар А С и др. "Термодинамические свойства карбида циркония в области гомогенности" (Киев, 1989), Деп. в ВИНТИ № 1162-В89
52. Aristova N M *Russ. J. Phys. Chem. A* **94** 2685 (2020)
53. Турчанин А Г, Фесенко В В *Порошковая металлургия* (6) 48 (1969)
54. Storms E K, Wagner P *High Temp. Sci.* **5** 454 (1973)
55. Storms E K, Griffin J *High Temp. Sci.* **5** 291 (1973)
56. Цхай В А *Журн. физ. химии* **64** 689 (1990)
57. Цхай В А *Журн. физ. химии* **64** 2354 (1990)
58. Fernández Guillermet A J. *Alloys Compd.* **217** 69 (1995)
59. Hugosson N W et al. *Chem. Phys. Lett.* **333** 444 (2001)
60. Jackson H F, Lee W E, in *Comprehensive Nuclear Materials* (Ed.-in-Chief R J M Konings) (Amsterdam: Elsevier, 2012) p. 339
61. Katoh Y et al. *J. Nucl. Mater.* **441** 718 (2013)
62. Xie C et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 12299 (2016)
63. Jiang M et al. *Sci. Rep.* **7** 9344 (2017)
64. Gasparrini C et al. *Sci. Rep.* **10** 6347 (2020)
65. Schick H L (Ed.) *Thermodynamics of Certain Refractory Compounds* Vol. 1, 2 (New York: Academic Press, 1966)
66. Френкель Я И *Кинетическая теория жидкостей* (Л.: Наука, 1975); Пер. на англ. яз.: Frenkel J *Kinetic Theory of Liquids* (Oxford: The Clarendon Press, 1946)
67. Западаева Т Е, Петров В А, Соколов В В *TBT* **19** 313 (1981); Zapadaeva T E, Petrov V A, Sokolov V V *High Temp.* **19** 228 (1981)
68. Korobenko V N, Savvatimskiy A I *Russ. J. Phys. Chem.* **77** 1564 (2003)
69. Коробенко В Н, Савватимский А И *TBT* **45** 187 (2007); Korobenko V N, Savvatimskiy A I *High Temp.* **45** 159 (2007)
70. Korobenko V N, Savvatimskiy A I *AIP Conf. Proc.* **684** 783 (2003)
71. Savvatimskiy A I *Carbon* **43** 1115 (2005)
72. Savvatimskiy A I *J. Phys. Condens. Matter* **20** 114112 (2008)
73. Savvatimskiy A *Carbon at High Temperatures* (Springer Ser. in Materials Science, Vol. 134) (Cham: Springer, 2015) <https://doi.org/10.1007/978-3-319-21350-7>
74. Managa D et al. *J. Eur. Ceramic Soc.* **33** 1349 (2013)
75. Онуфриев С В, Савватимский А И, Янчук В И *Измерительная техника* (8) 49 (2011)
76. Коробенко В Н "Экспериментальное исследование свойств жидких металлов и углерода при высоких температурах", Дисс. ... канд. физ.-мат. наук (М.: ОИВТ РАН, 2001)
77. Reithof T, Acchione V D, Branyan E R, in *Temperature, Its Measurement and Control in Science and Industry* Vol. 3 (Ed. C M Herzfeld) Pt. 2 *Applied Methods and Instruments* (Ed. A I Dahl) (New York: Reinhold, 1967) p. 515
78. Chase M W (Ed.) *NIST-JANAF Thermochemical Tables* (J. Phys. Chem. Ref. Data, Monograph, No. 9) 4th ed. (Woodbury, NY: American Institute of Physics for the National Institute of Standards and Technology, 1998) p. 652
79. Болгар А С, Турчанин А Г, Фесенко В В *Термодинамические свойства карбидов* (Киев: Наукова думка, 1973)
80. Турчанин А Г *ЖФХ* **54** 2962 (1980)
81. Barin I *Thermochemical Data of Pure Substances* Vol. 1, 2, 3rd ed. (Weinheim: VCH, 1995)
82. Bgasheva T et al., in *CALPHAD XLIV Intern. Conf. Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry Calphad XLIV, May 31–June 5, 2015 Loano, Italy*
83. Levinson L S J. *Chem. Phys.* **40** 1437 (1964)
84. Гусева Е А и др. *ЖФХ* **45** 2948 (1971)
85. Klyazkov A M et al. *High Temp. High Press.* **40** (3–4) 349 (2011)
86. Западаева Т Е, Петров В А, Соколов В В *TBT* **18** 76 (1980); Zapadaeva T E, Petrov V A, Sokolov V V *High Temp.* **18** 68 (1980)
87. Sheindlin M et al. *Adv. Appl. Ceram.* **117** (S1) s48 (2018)
88. Андриевский Р А и др. *Порошковая металлургия* (1) 85 (1967); Andrievskii R A et al. *Sov. Powder Metallurg. Metal Ceram.* **6** (1) 65 (1967)
89. Cedillos-Barraza O et al. *Sci. Rep.* **6** 37962 (2016)
90. Климов Д А и др. *Тр. МАИ* (46) ID 6 (2011); <https://trudymai.ru/published.php?ID=26114>
91. Osama Gaballa Gaballa Processing Development of 4TaC-HfC and Related Carbides and Borides for Extreme Environments, Graduate Theses and Dissertations, Iowa State University (2012)
92. Гусев А И *Журн. физ. химии* **59** 579 (1985); Gusev A I *Russ. J. Phys. Chem.* **59** 336 (1985)
93. Arblaster J *Anal. Bioanal. Chem.* **407** 6589 (2015)
94. Deadmore D L J. *Am. Cer. Soc.* **48** 357 (1965)
95. Gokcen N A et al. *High Temp. Sci.* **8** 81 (1976)
96. Hong Q-J, van de Walle A *Phys. Rev. B* **92** 020104 (2015)
97. Buinevich V S et al. *Ceramics Int.* **46** (10) 16068 (2020)
98. Potschke J et al. *J. Mater. Sci.* **56** 11237 (2021)
99. Савватимский А И, Онуфриев С В *TBT* **58** 865 (2020); Savvatimskii A I, Onufriev S V *High Temp.* **58** 778 (2020)
100. Savvatimskii A I, Onufriev S V *High Temp.* **57** 140 (2019)
101. Вишневецкая И А и др. *TBT* **18** 523 (1980); Vishnevetskaya I A et al. *High Temp.* **18** 414 (1980)
102. Симошенко Е П "Новые подходы к синтезу тугоплавких нанокристаллических карбидов и оксидов и получению ультравысокотемпературных керамических материалов на основе диборида гафния", Автореф. дисс. ... докт. хим. наук (М.: ИОНХ РАН, 2016)
103. Лебедев С В, Хайкин С Э *ЖЭТФ* **26** 723 (1954)
104. Ushakov S V et al. *Materials* **12** 2728 (2019)
105. Wissner-Gross A D, Freer C E *Phys. Rev. Lett.* **110** 168702 (2013)
106. Yeh J-W et al. *Adv. Eng. Mater.* **6** 299 (2004)
107. Савченко А "Энтропийные эффекты в реальных системах" *Атомная стратегия* **110** 14 (2015); <http://www.proatom.ru/modules.php?name=News&file=print&sid=6440>
108. Savchenko A *Energy Nature of Configurational Entropy. Generation of Entropy and Anti-entropy Flows* (Saarbrücken: LAMBERT, 2015)
109. Fernandes C M, Senos A M R *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **29** 405 (2011)

Physical properties of refractory carbides of metals of groups IV and V of the Mendeleev periodic table during rapid heating by an electric current pulse

A.I. Savvatimskiy*, S.V. Onufriev, N.M. Aristova

Joint Institute for High Temperatures Russian Academy of Sciences,
ul. Izhorskaya 13, str. 2, 125412 Moscow, Russian Federation
E-mail: *savvatimskiy.alexander@gmail.com

A method for studying the thermophysical properties of refractory carbides under pulsed electric heating for 5–10 microseconds is considered. Results are presented for (ZrC; Zr + C; TaC + HfC; HfC) as a function of the temperature measured from ~ 2000 K to 5000 K. Data on enthalpy, specific heat C_p , heat of melting, and electrical resistance are given. For all the studied carbides, a sharp increase in the specific heat of the solid phase is observed at ≈ 300 K before melting. This may be due to the formation of paired Frenkel defects under conditions of a short heating time. Comparative data on the results obtained for all carbides are presented, and the choice of carbides for creating thermal protection is discussed.

Keywords: pulse heating, refractory carbides, melting temperature, liquid state, thermophysical properties, electrical resistance

PACS numbers: 64.70.D–, **65.40.–b**, 81.05.Je

Bibliography — 109 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **192** (6) 642–662 (2022)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2021.06.038990>

Received 22 March 2021, revised 1 June 2021

Physics–Uspekhi **65** (6) (2022)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2021.06.038990>