

ОБОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Термодинамические свойства нитрида циркония
в конденсированном состоянии

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

Представлены термодинамические свойства нитрида циркония: фазовая диаграмма системы $Zr-N$, область гомогенности, температура и состав, соответствующие конгруэнтному плавлению ZrN_x , энтальпия образования, а также электронная структура и химическая связь в нитриде циркония. Получено уравнение, аппроксимирующее температурную зависимость теплоёмкости кристаллического ZrN в интервале температур 298,15–3970 К. Представлены температурные зависимости теплоёмкости и удельного электросопротивления жидкого нитрида циркония состава $0,9 ZrN+0,1 ZrO_2$ (до 4500 К), измеренные методом нагрева импульсом тока микросекундной длительности. Основная практическая значимость этих результатов заключается в том, что ZrN служит инертной матрицей смешанного нитридного топлива $(U, Zr)N$ и $(Pu, Zr)N$ для реакторов на быстрых нейтронах.

Ключевые слова: матрицы ядерного топлива, нитрид циркония, фазовая диаграмма, твёрдая фаза, плавление, жидкое состояние, энтальпия образования, энтальпия, удельная теплоёмкость, электрическое сопротивление, измерение температуры, метод нагрева импульсным током

PACS numbers: 05.70.-a, 64.70.D-, 65.40.-b

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.02.039654>

Содержание

1. Введение (1082).
 2. Фазовая диаграмма системы $Zr-N$ (1083).
 3. Температура плавления ZrN_x (1084).
 4. Энтальпия образования ZrN_x (1085).
 5. Электронная структура. Химическая связь (1086).
 6. Сверхпроводимость (1086).
 7. Низкотемпературная теплоёмкость нитрида циркония (1087).
 8. Высокотемпературная энтальпия и теплоёмкость (1088).
 9. Теплоёмкость жидкого нитрида циркония (1090).
 10. Нитрид циркония в современных технологиях (1092).
 11. Заключение (1093).
- Список литературы (1093).

1. Введение

Мононитрид циркония ZrN обладает набором уникальных физико-химических, теплофизических и механических свойств, что обуславливает его использование в современных технологиях и делает его перспективным материалом будущих технологий.

Н.М. Аристова^(1,а), С.В. Онуфриев^(1,б), А.И. Савватимский^(1,2,с)

⁽¹⁾ Объединённый институт высоких температур РАН,
ул. Ижорская 13, стр. 2, 125412 Москва, Российская Федерация

⁽²⁾ Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
Ленинский просп. 53, 119991 Москва, Российская Федерация

E-mail: ^(а) aristo2012@yandex.ru, ^(б) s-onufriev@yandex.ru,
^(с) savvatimskiy.alexander@gmail.com

Статья поступила 4 октября 2023 г.,
после доработки 28 января 2024 г.

Нитрид циркония обладает высокой температурой плавления, высокими электро- и теплопроводностью, сравнительно высокой излучательной способностью в видимой и ближней ИК области, стойкостью в растворах кислот и щелочей, высокой твёрдостью, износостойкостью и высокими механическими свойствами. Среди нитридов и карбидов металлов его температура перехода в сверхпроводящее состояние ~ 10 К является второй по величине после температуры сверхпроводящего перехода в нитриде ниобия. Нитрид циркония находит применение в энергетике, в частности ядерной, в авиационной и ракетно-космической технике.

В данном обзоре рассматриваются следующие темы.

1. Критический анализ опубликованных данных (1930–2020 гг.) о твёрдом состоянии ZrN :

- фазовая диаграмма;
- температура плавления;
- энтальпия образования;
- электронная структура и химическая связь;
- сверхпроводимость;
- низкотемпературная теплоёмкость;
- высокотемпературная энтальпия и теплоёмкость (твёрдое состояние).

2. Уравнение, аппроксимирующее температурную зависимость теплоёмкости ZrN в интервале 298,15–3970 К.

3. Экспериментальные данные при плавлении и в жидком состоянии нитрида циркония $0,9 ZrN+0,1 ZrO_2$ (удельная теплоёмкость и электрическое сопротивление) — до 4000 К.

4. Применение нитрида циркония и перспективы использования метода нагрева веществ коротким импуль-

сом тока с целью измерения высокотемпературных физических свойств материалов, используемых в ядерной энергетике и других технических приложениях.

Необходимость такого анализа вызвана развитием ядерных технологий, и в частности перспективами использования нитридных топлив.

Программы по исследованию и развитию нитридных топлив для реакторов на быстрых нейтронах (Поколение IV—Generation IV) были задействованы в США, Франции, Германии, Соединённом Королевстве, России, Японии и Индии ещё в 1960–1970-х гг. Возобновление и продолжение международных программ по созданию реакторов четвёртого поколения нашло отражение в работах международных форумов [1–3].

Устойчивое развитие ядерной энергетики требует создания перспективных реакторов-размножителей на быстрых нейтронах. Как показали международные инициативы, касающиеся реакторов Generation IV, остаётся актуальной потребность в более высоких характеристиках топлива для этого класса реакторов, сохранение целостности стержней до высоких температур, достижение максимально возможной степени выгорания, а также последующие регенерация отработанного топлива и утилизация конструкций [4].

В 2011 году стартовала государственная программа "Прорыв" Госкорпорации "Росатом". Смешанное нитридное уран-плутониевое топливо (СНУП) (U, Pu)N рассматривается как основа будущих быстрых энергетических реакторов замкнутого цикла, в частности, таких как БРЕСТ-300 и БН-1200. Замыкание ядерного топливного цикла и разработка реакторов с расширенным воспроизводством топлива рассматривается в качестве одного из направлений инновационного развития атомной энергетики.

Преимущества нитридного топлива (U, Pu)N по сравнению с оксидным общеизвестны: оно обладает более высокой плотностью и теплопроводностью, выход агрессивных продуктов деления (цезий, йод, селен, теллур и др.) значительно меньше, чем из оксидного топлива, и, как следствие, меньше коррозия оболочек тепловыделяющих элементов [5–8]. Твэлы с плотным нитридным уран-плутониевым топливом являются инновационной разработкой, реализуемой в России. Однако в процессе отработки технологии создания этого нового вида топлива возникли некоторые непредвиденные трудности. Выяснению причин снижения механических характеристик стальных оболочек тепловыделяющих элементов при взаимодействии с (U, Pu)N-топливом и разработке методов устранения нежелательных эффектов посвящена целая серия экспериментальных и расчётных работ, выполненных в НИЦ "Курчатовский институт" [9–12]. Термодинамический анализ и расчёты равновесного химического и фазового состава топлива, представленные в указанных работах, выполнены с использованием программного комплекса ИВТАНТЕРМО, разработанного в Объединённом институте высоких температур РАН.

Особый интерес представляет влияние примесей углерода и кислорода на фазовый и химический состав топлива при его облучении и на механические характеристики стальных оболочек твэлов. Результаты исследований, представленные в работе [13], свидетельствуют о том, что присутствие примесей кислорода существенно влияет на физико-химические свойства топлива. В частности, наличие 1 мас. % кислорода снижает теплопро-

водность топлива на 9–13 %. Углерод, присутствующий в исходном нитридном топливе в виде примеси, а также нарабатанный в процессе выгорания, ухудшает механические характеристики стальных твэлов в зонах контакта с топливом по сравнению с твэлами, контактирующими с оксидным топливом.

Ещё одна разновидность смешанных нитридов, таких как (U, Zr)N и (Pu, Zr)N, рассматривается на текущий момент как возможное ядерное топливо для высокотемпературных реакторов. Нитрид циркония ZrN в данном случае служит инертной матрицей [14, 15]. Кристаллическая структура, микроструктура и плотность образцов нитрида циркония ZrN, полученного методом искрового плазменного спекания и используемого в ядерном топливе с инертной матрицей (IMF — Inert Matrix Fuel), была исследована в работе [15].

Очевидно, что материал инертной матрицы нитридного топлива должен обладать рядом свойств, таких как: высокая температура плавления, теплопроводность, твёрдость и радиационная стабильность. Нитрид циркония в полной мере наделён всеми этими свойствами, в результате чего ZrN особенно привлекателен для использования как в современных атомных электростанциях, так и в качестве ультравысокотемпературной керамики для других применений в экстремальной окружающей среде.

Одной из проблем, ограничивающих использование данного вида топлива, является его недостаточная изученность. Для получения всесторонних знаний о нитридных топливных системах необходимо создание надёжной и полной базы данных, которая позволит на основе экспериментальных и теоретических работ совершенствовать и развивать необходимые модельные инструменты для предсказания поведения современных топлив в активной зоне реактора.

Обзор и критический анализ всей имеющейся в литературе информации о термодинамических свойствах нитрида циркония в конденсированном состоянии и выполненные на их основе расчёты позволяют моделировать высокотемпературные процессы в ядерном реакторе, содержащем ZrN_x.

2. Фазовая диаграмма системы Zr–N

Фазовая диаграмма бинарной системы Zr–N была исследована во многих экспериментальных и расчётных работах, а также отражена в обзорах и справочниках [16–36].

Базовая равновесная фазовая диаграмма системы Zr–N при давлении 1 атм. [28] приведена на рис. 1. Авторы [28] при расчёте диаграммы использовали экспериментальные данные, полученные в работах [16–18, 23]. Фазовая диаграмма Zr–N включает: 1) нестехиометрическую фазу ZrN_x с гранецентрированной кубической (ГЦК) структурой NaCl-типа, которая стабильна в ряду составов от ~ 40 до 50 ат. % N; 2) твёрдый раствор азота в цирконии (αZr) с гексагональной плотноупакованной (ГПУ) структурой; 3) твёрдый раствор азота (βZr) в объёмноцентрированном кубическом (ОЦК) цирконии; 4) жидкую фазу (L); 5) газовую фазу (G).

Область стабильности ZrN_x на равновесной фазовой диаграмме определяется её сосуществованием с твёрдым раствором (αZr), жидкой (L) и газовой (G) фазами. Фаза ZrN_x имеет широкий ряд нестехиометрии, ассоциируемый с образованием вакансий в азотной подрешётке. По

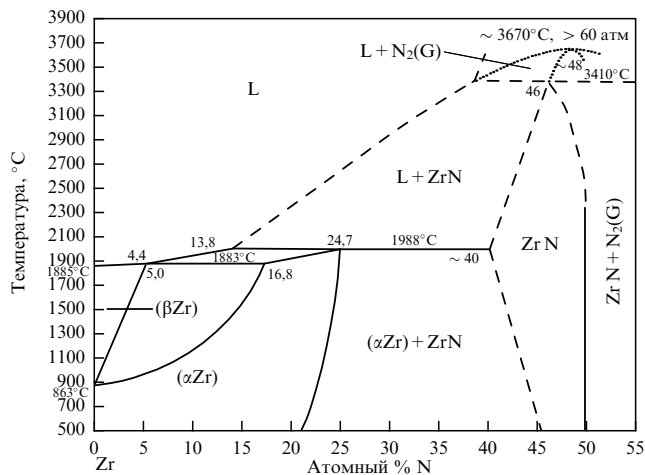


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Zr–N [28].

данным [25], ZrN_x существует в композиционном ряду от $ZrN_{0,63}$ до $ZrN_{1,00}$ и способен аккумулировать до 35 % вакантных позиций в азотной подрешётке. Состав 50 ат. % N соответствует полному заполнению атомами азота октаэдрических узлов (позиций) в структуре NaCl. Пределы области гомогенности зависят от способа получения нитрида, давления азота, наличия примесей и др. Согласно [21], моонитридная фаза устойчива в ряду составов от $ZrN_{0,6}$ до ZrN при 2258 К. В работах [17, 18] исследовали равновесия в системе Zr–N в интервале температур 2100–2800 К при давлениях азота 0,1–300 мм рт. ст. В результате исследования были получены различные равновесные составы нитрида циркония в пределах $ZrN_{0,56}$ – $ZrN_{0,97}$. По мнению авторов [17], состав $ZrN_{1,0}$ следует считать редко реализуемым случаем. Для его получения, вероятно, требуется более высокое давление и длительное время. Отмечено, что в процессе приближения к стехиометрическому составу цвет нитрида меняется от серовато-жёлтого до золотистого.

По мере накопления данных о структурных, теплофизических и термодинамических свойствах нитрида циркония базовая фазовая диаграмма системы Zr–N [28] была дополнена или частично пересмотрена в работах [29, 30, 32, 35].

Автор [29] оценил структуру и стабильность фаз (αZr) и (βZr), а также часть фазовой диаграммы Zr–N, богатую цирконием.

Авторы [30] оценили термодинамические функции системы Zr–N в интервале температур 1500–3670 К. Определены соотношения давление–состав–температура в малоизученных областях (βZr) и $Zr(L)/ZrN_c$. Расчитаны энергии Гиббса раствора азота в твёрдом и жидком цирконии.

Оптимизация термодинамических параметров фазовой диаграммы Zr–N методом CALPHAD выполнена в работе [32]. Приведена основанная на доступных экспериментальных данных и результатах расчёта с применением теории функционала плотности (DFT) полная T – x фазовая диаграмма для бинарной системы Zr–N при температурах выше 500 К и давлении 1 атм.

При рассмотрении нестехиометрической фазы ZrN_x использована модель подрешётки с введением азотных вакансий $Zr_1(N, Va)_1$. Согласно полученной фазовой диаграмме, представленной на рис. 2, моонитрид цирко-

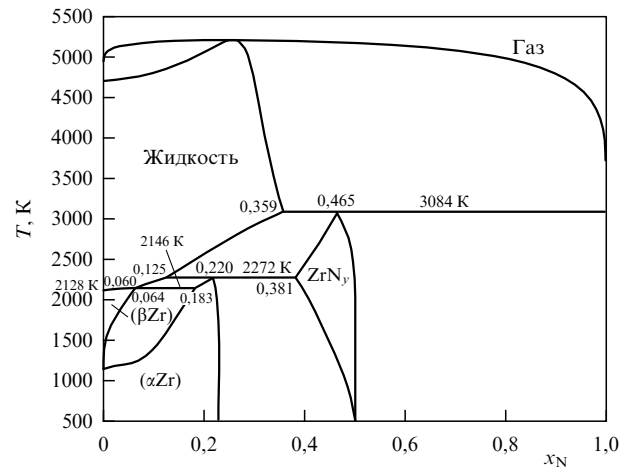


Рис. 2. [32]. Фазовая диаграмма системы Zr–N, рассчитанная методом CALPHAD.

ния ZrN_x стабилен в ряду составов от 38,1 до 50 ат. % N при температуре 2272 К.

Температура плавления ZrN_x при давлении азота 1 атм. составляет 3084 К и соответствует составу 46,5 ат. % N. Сравнение фазовой диаграммы Zr–N, рассчитанной методом CALPHAD [32], с базовой [28] показывает хорошее согласие данных относительно максимальной области гомогенности ZrN_x , которая в соответствии с [28] составляет ~40–50 ат. % N при температуре 2261 ± 16 К. Что касается температуры плавления ZrN_x , то здесь следует отметить значительное расхождение: согласно [28] $T_m = 3683$ К при давлении азота 1 атм и соответствует составу 46 ат. % N. Столь существенное расхождение в значениях температуры плавления можно объяснить различным выбором и предпочтением работ, посвящённых определению T_m .

Термодинамическое моделирование системы Zr–N с использованием метода CALPHAD, связанного с вычислениями *ab initio*, предпринято в работе [35]. Авторы использовали все имеющиеся в литературе экспериментальные кристаллографические, структурные и термодинамические данные для равновесных фаз в этой системе. В результате выполненных расчётов получены термодинамические параметры (αZr), (βZr) и ZrN фаз, а также жидкой фазы (L).

3. Температура плавления ZrN_x

Температура и стехиометрия состава ZrN_x , соответствующие конгруэнтному характеру плавления, до сих пор являются предметом исследований и дискуссий. Температура плавления нитрида циркония определена в экспериментальных [23, 37–42] и расчётных работах [28, 29, 32]. Известно, что T_m нитридов переходных металлов существенно зависит от равновесного давления азота. В связи с этим авторы [23, 40, 42] исследовали влияние давления азота на температуру плавления нестехиометрического ZrN_x в области гомогенности ($ZrN_{0,85}$ – $ZrN_{0,98}$). Исследование проводили в герметичной водоохлаждаемой камере в диапазоне давлений 10^{-3} –60 атм и при температурах 2753–3973 К. Давление азота, измеряемое манометрами разного типа, определяли с точностью ± 1 %. Погрешность измерений температуры с помощью оптического пирометра оценена в ± 1 %. Образцы ZrN_x

получали азотированием циркониевой фольги с использованием азота 99,999 % чистоты. Равновесные препараты получали при изотермических выдержках нитрида циркония при определённом давлении азота до достижения постоянного состава.

В работе [23] установлено, что при давлении азота 60 атм нитрид циркония плавится конгруэнтно при температуре 3970 ± 70 К, при этом состав его соответствует формуле $ZrN_{0,98}$. Полученное значение температуры плавления более чем на ~ 700 градусов выше значений T_m , приведённых в ранних работах [37] (3200 ± 50 К), [38] (3255 ± 50 К), [39] (3283 К). В перечисленных работах измерения температуры плавления выполнены при давлении азота 1 атм. Кроме того, по данным анализа образцов, использованный в работе [37], содержал примесь кислорода в виде 7,5 вес. % ZrO_2 . Показано, что примесь кислорода значительно (на 200–300 градусов) снижает температуру плавления нитрида циркония.

Исследование зависимости температуры плавления ZrN_x от давления азота в условиях теплового равновесия между газом и поверхностью нитрида показало, что при давлениях азота 0,1, 1, 10 и 60 атм температуры плавления равны соответственно 3333, 3523, 3733 и 3973 К [42]. При этом составы твёрдой фазы и твёрдой фазы, находящейся в равновесии с жидкостью, были близки друг к другу только в образцах, расплавленных при давлении азота 60 атм и выше. В остальных случаях они существенно различались, что указывает на инконгруэнтный характер плавления.

Наряду с экспериментальными работами поведение ZrN_x при плавлении было исследовано с помощью расчётов в [28, 29, 32]. По данным термодинамических расчётов [28], основанных на экспериментальных данных, ZrN_x плавится конгруэнтно при температуре ~ 3943 К и составе 48 ат. % N (давление азота выше 60 атм). Установлено также, что при давлении азота 1 атм ZrN_x плавится инконгруэнтно при 3683 К и 46 ат. % N. Согласно результатам термодинамического моделирования в работе [29], температура конгруэнтного плавления нитрида циркония составляет 3233 К и соответствует стехиометрическому составу ZrN (50 ат. % N). По данным [32], температура плавления ZrN_x при давлении азота 1 атм составляет 3084 К и соответствует составу 46,5 ат. % N.

Очевидно, что при таком разбросе данных по температуре и составу ZrN_x , соответствующих конгруэнтному характеру плавления, необходимы, с одной стороны, дальнейшие прямые экспериментальные исследования и, с другой, численное моделирование на основе критической оценки всего массива экспериментальных данных.

В настоящей работе предпочтение отдано исследованиям [23, 42]: нитрид циркония плавится конгруэнтно при температуре 3970 ± 70 К, при этом состав его соответствует формуле $ZrN_{0,98}$. При выборе значения T_m учитывались качество образцов, подтверждённое рентгеновским и химическим анализом, тщательность в проведении эксперимента.

4. Энтальпия образования ZrN_x

Энтальпия образования нитрида циркония калориметрическим методом определена в работах [43, 44]. Препараты, использованные в [43], были получены азотированием порошка циркония в токе азота при 1373 К.

Образцы содержали 12,09–12,245 вес. % азота, что соответствует чистоте нитрида 90,86–91,99 %. Сжигание проб в кислороде в калориметрической бомбе проводили при давлении кислорода 25 атм. Для энтальпии образования ZrN (к) при 292 К авторы [43] получили значение $-343,9$ кДж моль $^{-1}$.

Более надёжное значение энтальпии образования мононитрида циркония, близкого по составу к стехиометрическому, получено в [44]. Две партии образцов были изготовлены азотированием циркония в токе азота высокой чистоты в течение 5 ч при 1300–1400 К. Согласно рентгеновскому и химическому анализам обе партии образцов были однофазными и содержали 13,35 (партия А) и 13,31 (партия В) вес. % азота при теоретическом содержании 13,31 вес. % N. Сжигание проб проводили в кислороде (30 атм) при 303,15 К. По данным [44], полнота сгорания образцов из партии А составляла 99,95 %, а препаратов партии В — 99,956 %. На основании энтальпии образования $\Delta_f H^0$ (ZrO_2 , к, 298,16 К) = $-1094,1 \pm 0,8$ кДж моль $^{-1}$ [45] авторы [44] для стандартной энтальпии образования ZrN (к) при 298,15 К получили значение $-365,3 \pm 1,7$ кДж моль $^{-1}$.

Испарение ZrN при температурах 2236–2466 К было исследовано эффузионным методом Кнудсена в работе [46]. По мнению авторов, при испарении ZrN разлагается на металлический Zr и азот N_2 . С учётом энтальпии этой реакции ($332,8$ кДж моль $^{-1}$) рассчитана стандартная энтальпия образования $\Delta_f H^0$ (298 К) = $-336,5$ кДж моль $^{-1}$ для ZrN .

В работе [47] на основании измерений теплового эффекта взрыва смеси азид свинца с цирконием ($PbN_6 + Zr$) для энтальпии образования нитрида циркония при 298 К получено значение -301 кДж моль $^{-1}$. Опыты со смесями проводились в калориметрической бомбе из нержавеющей стали. Содержание порошкообразного циркония в смеси составляло 65,2 вес. %. Погрешность в измерениях теплового эффекта взрыва не превышала 0,4 %.

Энтальпии образования ZrN_x в области гомогенности и твёрдого раствора азота в цирконии (α -фаза) определены калориметрическим методом в работах [18, 48, 49]. Исходными материалами для получения нитридов циркония различного состава от $ZrN_{0,56}$ до $ZrN_{0,97}$ [18, 48] служили металлический цирконий чистотой 99,7 %, азот особой чистоты или очищенный аммиак. По данным химического и рентгеновского фазового анализа все составы имеют кубическую гранецентрированную решётку. Продуктами сгорания нитрида циркония и твёрдого раствора любого состава являются ZrO_2 и азот. Необходимая для расчётов стандартная энтальпия образования ZrO_2 (к) ($-1100,6 \pm 0,7$ кДж моль $^{-1}$) взята из работы [50]. Нужно отметить, что значение $\Delta_f H^0$ (ZrO_2 , к, 298,16 К), полученное в [50], прекрасно согласуется со значением соответствующей величины, полученной ранее в работе [45]. Как установили авторы [18, 48], при изменении состава ZrN_x ($x = 0,56-0,97$) значительно меняются энтальпии образования ZrN_x (от $-234,7 \pm 2,9$ кДж моль $^{-1}$ до $-367,8 \pm 0,8$ кДж моль $^{-1}$ при 298 К), что следует учитывать при термодинамических расчётах.

В работе [49] образцы твёрдого раствора азота в цирконии (α -фаза) готовились спеканием тщательно растёртой смеси нитрида циркония состава $ZrN_{0,85}$ с металлическим цирконием. Последующий отжиг проводился в ат-

мосфере азота при температуре 1000 °С в течение 500 ч. Зависимость энтальпии образования твёрдого раствора азота в цирконии и нитрида циркония от состава в области гомогенности аппроксимированы двумя выражениями ((1) и (2) соответственно):

$$\Delta_f H^0 (\text{ZrN}_x, 298 \text{ K}) = -429,3x \pm 7,1 \text{ [кДж моль}^{-1}\text{]} \quad (0 < x \leq 0,78), \quad (1)$$

$$\Delta_f H^0 (\text{ZrN}_x, 298 \text{ K}) = -(202,1 + 169,5x) \pm 9,2 \text{ [кДж моль}^{-1}\text{]} \quad (0,78 \leq x \leq 1). \quad (2)$$

Согласно уравнению (2), для стехиометрического нитрида циркония $\Delta_f H^0 (\text{ZrN}, 298 \text{ K}) = -371,6 \pm 9,2 \text{ кДж моль}^{-1}$.

Наряду с экспериментальными определениями энтальпии образования нитрида циркония оценка этой величины выполнена различными расчётными методами в работах [30, 32, 35, 51].

Авторы [30] оценили энтальпию образования нитрида циркония $\Delta_f H^0 (\text{ZrN}) = -370 \text{ кДж моль}^{-1}$ при 298 К и установили связь между теплотой образования нитрида и соотношением N/Zr.

Энтальпии образования стехиометрических нитридов и карбидов переходных металлов, в том числе нитрида циркония, оценены в работе [51] с помощью модели химической связи. Модель связи основана на рассмотрении взаимодействия между d-орбиталями металла и р-орбиталями неметалла в соединениях, кристаллизующихся в NaCl структуре. Для стехиометрического ZrN рассчитанное значение энтальпии образования составило $\Delta_f H^0 (298 \text{ K}) = -365,3 \text{ кДж моль}^{-1}$.

Используя методы аппроксимации локальной электронной плотности (LDA — Local Density Approximation) и обобщённой градиентной аппроксимации (GGA — Generalized Gradient Approximation), авторы [32] оценили энтальпию образования стехиометрического ZrN: $-332,897$ и $-416,599 \text{ кДж моль}^{-1}$ соответственно.

В работе [35] термодинамическое моделирование твёрдой фазы в системе Zr–N выполнено с использованием метода CALPHAD, связанного с вычислениями из первых основополагающих принципов *ab initio*. На основе анализа всех имеющихся в литературе экспериментальных данных, полученных при проведении термохимических и теплофизических исследований, авторы [35] рассчитали различные термодинамические параметры, в том числе энтальпию образования стехиометрического нитрида циркония: $\Delta_f H^0 (\text{ZrN}, 298 \text{ K}) = -350,444 \text{ кДж моль}^{-1}$ (CALPHAD); $\Delta_f H^0 (\text{ZrN}, 298 \text{ K}) = -341,593 \text{ кДж моль}^{-1}$ (*ab initio*).

На основании анализа всей совокупности приведённых выше данных для практических расчётов можно рекомендовать значения энтальпий образования моонитридов циркония (стехиометрического и дефектного по азоту), полученные экспериментально в работах [18, 44, 49]. Для стехиометрического нитрида циркония ZrN приведены следующие согласующиеся между собой значения $\Delta_f H^0 (298 \text{ K}) = -367,8 \pm 0,8 \text{ кДж моль}^{-1}$ [18], $-365,3 \pm 1,7 \text{ кДж моль}^{-1}$ [37], $-371,6 \pm 9,2 \text{ кДж моль}^{-1}$ [49]. Среднее значение энтальпии образования для стехиометрического нитрида циркония, с учётом весов приведённых значений, равных $1/(\Delta i)^2$ (где Δi — неопределённость i -го значения), составляет $\Delta_f H^0 (298 \text{ K}) \approx -366,98 \pm 1,00 \text{ кДж моль}^{-1}$.

5. Электронная структура. Химическая связь

Электронная структура и природа химической связи в нитриде циркония рассмотрены в работах [21, 31, 34, 52–58], основанных на многочисленных экспериментальных исследованиях и расчётных данных. Анализ работ показал, что химическая связь в нитридах переходных металлов IV группы имеет сложный характер и включает в себя вклады ковалентной, металлической и ионной составляющих. Благодаря этой комбинации связей материалы обладают необычным набором полезных свойств: очень высокие температуры плавления ($\geq 3000 \text{ K}$) в сочетании с высокой тепло- и электропроводностью.

Определяющими свойствами нитридов являются взаимодействия $Me-N$ и $Me-Me$. Соотношение различных вкладов и изменение характера химической связи в нитридах зависят главным образом от особенностей электронного строения элементов, образующих данные соединения. Электронные структуры атомов циркония и азота могут быть представлены как $[\text{Kr}]5s^24d^2$ и $[\text{He}]2s^22p^3$ соответственно. Ковалентная связь Zr–N обусловлена тем, что четыре валентных электрона атомов металла осуществляют направленные связи с четырьмя валентными электронами атомов азота. С увеличением содержания азота в нитриде циркония возрастает суммарная прочность химической связи в пределах области гомогенности, при этом ковалентная связь Zr–N является доминантной [34, 52–56].

Нитриды переходных металлов IV группы с достраиваемыми d-оболочками при взаимодействии с азотом стремятся максимально стабилизировать d^5 -конфигурацию, что приводит к большей локализации валентных электронов на связях $Me-Me$ и дальнейшему возрастанию доли этой связи в общей прочности химической связи. При уменьшении содержания азота в нитридах таких металлов происходит перераспределение электронной плотности между связями $Me-N$ и $Me-Me$, сопровождающееся изменением характера связи от преимущественно ковалентной к металлической [55–58].

Ионный вклад в химическую связь является следствием разницы в электроотрицательности между металлом и неметаллом. Как известно, азот является одним из наиболее электроотрицательных элементов, вследствие чего ковалентная связь в нитриде циркония несколько поляризована, причём общая степень ионности связи возрастает с повышением содержания азота в соединении. Нитрид циркония во всей области гомогенности обладает электронным типом проводимости. Высокая тепло- и электропроводность ZrN_x , свойственная металлам, обусловлена способностью делокализованных электронов перемещаться через кристаллическую решётку. В целом для нитридов тугоплавких металлов характерна ковалентно-металлическая связь.

6. Сверхпроводимость

Некоторые нитриды, такие как TiN, ZrN, HfN, δNbN (все со структурой NaCl), являются сверхпроводниками с температурами перехода T_c : 5,5; 10; 8,8 и 17,3 К соответственно [21]. Сверхпроводники — это материалы, электрическое сопротивление которых становится нулевым при достижении определённой, так называемой критической, температуры T_c . В постоянном магнитном поле сверхпроводники ведут себя по-разному — разли-

чают сверхпроводники первого и второго рода. Экспериментально установлено, что в цилиндрическом сверхпроводнике первого рода, помещённом в продольное магнитное поле, происходит полное вытеснение поля (эффект Мейснера), если величина данного поля не превышает некоторого критического уровня H_c . В поле большей напряжённости сверхпроводимость исчезает и происходит переход сверхпроводника в нормальное состояние. Такой переход является фазовым переходом первого рода. Чистые металлы (за исключением ниобия), в которых наблюдается сверхпроводимость, относятся к сверхпроводникам первого рода.

Многие сплавы и неметаллические материалы: карбиды, нитриды, бориды, включая нитрид циркония — являются сверхпроводниками второго рода. Для сверхпроводников второго рода существует несколько критических магнитных полей (H_1 , H_2). Если напряжённость поля H меньше H_1 , наблюдается полное вытеснение магнитного поля из объёма проводника — полный эффект Мейснера. Вещество при этом полностью находится в сверхпроводящем состоянии. Если поле такое, что $H_1 < H < H_2$, происходит неполное вытеснение поля из проводника. Наблюдается частичный эффект Мейснера, или так называемое смешанное состояние, в котором в образце присутствует сверхпроводящая и нормальная фазы. Возможно также существование ещё одного критического поля H_3 , такого что если напряжённость поля $H_2 < H < H_3$, то объём проводника находится в нормальном состоянии, а его поверхностный слой — в сверхпроводящем. В поле выше H_3 существует только нормальная фаза. Переходы сверхпроводника второго рода в магнитном поле из одного состояния в другое являются фазовыми переходами второго рода.

Для соединений переменного состава, к которым относится ZrN_x , установлено, что температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c имеет максимальное значение для образцов стехиометрического состава и понижается по мере отклонения от него [25, 59].

Авторы [59] исследовали зависимость критической температуры T_c от состава ZrN_x измерениями электросопротивления с помощью универсального четырёхконтактного метода и теплоёмкости с использованием низкотемпературного адиабатического калориметра. Состав четырёх исследованных образцов по данным химического анализа был следующим: $ZrN_{1,01}$, $ZrN_{0,93}$, $ZrN_{0,88}$, $ZrN_{0,74}$ (или 50,2, 48,2, 46,8, 42,5 ат. % азота). По результатам измерения электросопротивления три образца $ZrN_{1,01}$, $ZrN_{0,93}$ и $ZrN_{0,88}$ демонстрируют явление сверхпроводимости при температурах 8,5, 5,1 и 1,96 К соответственно. Измерения теплоёмкости были выполнены в интервале 2–15 К для $ZrN_{1,01}$ и $ZrN_{0,93}$ и в температурном ряду 2–10 К для $ZrN_{0,88}$ и $ZrN_{0,74}$. По данным калориметрических измерений лишь два образца с максимальным содержанием азота $ZrN_{1,01}$ и $ZrN_{0,93}$ претерпевают переход в сверхпроводящее состояние при температурах 8,9 и 6,1 К соответственно. По мнению авторов [59], такое обстоятельство можно объяснить тем, что критическая температура T_c для образца состава $ZrN_{0,88}$ ниже температуры начала измерения теплоёмкости. Результаты измерений теплоёмкости образцов $ZrN_{1,01}$ и $ZrN_{0,93}$ в интервале 2–15 К представлены в [59] на графике $C_p/T-T^2$. Ширина температурного интервала, в котором происходит превращение, составляет $\Delta T \approx 1,5-3$ К. При этом, согласно графику, максимальные значения теплоёмкости

для образцов $ZrN_{1,01}$ и $ZrN_{0,93}$ в точках превращения составляют примерно $C_p(8,9 \text{ К}) \approx 0,049 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ и $C_p(6,1 \text{ К}) \approx 0,024 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ соответственно. Авторы [59] отмечают, что при измерениях теплоёмкости в магнитном поле, подавляющем переход в сверхпроводящее состояние, кривые теплоёмкости представляют собой почти прямые линии без каких-либо аномалий. Как отмечено в работе [59], температура перехода в сверхпроводящее состояние T_c существенно зависит от стехиометрии нитрида циркония ZrN_x , а также способа получения образца и его предварительной температурной обработки.

В работе [60] критическая температура T_c была измерена на двух образцах, приготовленных двумя разными методами (азотирование металлического циркония в азотной и азотно-водородной плазменных дугах). Оба образца ZrN имели стехиометрический состав: плотность порошков, измеренная пикнометрическим методом, близка к плотности, определённой методом рентгеновской дифракции. Значения T_c , полученные при измерении электросопротивления четырёхконтактным методом, составили 10,4 и 10,1 К соответственно.

В работе [61] расчётным путём исследовали влияние деформации растяжения и сдвига на сверхпроводимость ZrN . Результаты показывают повышение T_c до 17,1 К, которое достигается при растяжении вдоль кристаллографической оси [001].

7. Низкотемпературная теплоёмкость нитрида циркония

Низкотемпературные измерения теплоёмкости нитрида циркония [62] были выполнены вслед за высокотемпературными измерениями энтальпии ZrN в работе [63]. Материалы, использованные в [62], были идентичны материалам, описанным в [63]. Нитрид циркония ZrN был приготовлен из смеси 94,8 % нитрида циркония и 5,2 % гидрида циркония. Материал обрабатывали при 1250 °С в потоке азота и водорода в отношении 3:1 до тех пор, когда анализ показал содержание 86,65 % циркония, после чего было дальнейшее нагревание в вакууме при 1250 °С в течение 14 ч. По данным химического анализа конечного продукта образец ZrN содержал 86,75 % циркония при теоретическом содержании 86,69 % Zr. Измерения теплоёмкости выполнены в температурном интервале 53–298 К с использованием вакуумного адиабатического калориметра, погрешность измерений оценена автором в 1,7 %.

Экстраполяция к 0 К была выполнена с использованием эмпирических функций Дебая и Эйнштейна по уравнению $C_p(T) = D(360/T) + E(673/T)$. По данным [62] $S^0(0-51 \text{ К}) = 1,73 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ и $S^0(51-298,16 \text{ К}) = 37,15 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$. Таким образом, стандартное значение энтропии ZrN составляет $S^0(298,16 \text{ К}) = 38,88 \pm 0,20 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$.

До недавнего времени это были единственные экспериментальные исследования низкотемпературной теплоёмкости нитрида циркония. В работе 2009 г. [64] представлены результаты измерений теплоёмкости ZrN в температурном ряду 1,8–303 К с использованием высоковакуумной (давление $\sim 0,01$ мбар) полуадиабатической установки PPMS-9 (Physical Property Measurement System, Quantum Design). Образец нитрида циркония был получен спеканием порошка (Alfa Aesar), содержащего 87,53 вес. % Zr и 12,29 вес. % N, что соответствует форму-

ле $ZrN_{0,9088}$. Главными примесями были Hf (0,6739 вес. %) и C (0,09 вес. %), плотность образца составляла 82,4 % от теоретической величины. Результаты измерений представлены в графическом виде. Авторы [64] отмечают очень хорошее согласие своих результатов с низкотемпературными данными [62]. Следует отметить, что в работе [64] не обнаружен переход ZrN в сверхпроводящее состояние, отмеченный ранее в [59].

Принятые в настоящей работе стандартные значения теплоёмкости, энтропии и энтальпии ZrN при 298,15 К рассчитаны по данным [62] и составляют $C_p^0(298,15 \text{ К}) = 40,42 \pm 0,20 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$, $S^0(298,15 \text{ К}) = 38,90 \pm 0,30 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$ и $H^0(298,15 \text{ К}) - H^0(0) = 6,590 \pm 0,03 \text{ кДж моль}^{-1}$ соответственно.

8. Высокотемпературная энтальпия и теплоёмкость

Характеристика высокотемпературных термодинамических свойств нитрида циркония, используемого в качестве инертной матрицы, играет ключевую роль в оценке эксплуатационных качеств и безопасности, связанных с поведением нитридных топливных систем в ядерном реакторе. Высокотемпературные измерения инкрементов энтальпии ZrN_x выполнены в работах [63, 65–67]. Результаты измерений [67] отражены также в книгах [54–56]. Во всех работах исследования выполнены методом смещения, в котором непосредственно определяемой характеристикой является энтальпия. Для достижения равновесного состояния исследуемого вещества время выдержки образца при каждой температуре измерения составляет не менее 30 мин, после чего образец сбрасывается в калориметр.

Измерения инкрементов энтальпии нитрида циркония в работе [63] выполнены в температурном интервале 371–1672 К. Как было сказано выше (раздел 7), образец ZrN содержал 86,75 % циркония, что близко к стехиометрическому составу.

Высокотемпературная энтальпия моонитрида циркония исследована в работах [65] (533–2928 К) и [66] (523–2772 К). Образец, использованный в [65], содержал (вес. %): 86,9 Zr, 12,8 N, 0,1 Fe. В работе [66] образцы, полученные горячим прессованием, согласно данным химического анализа имели чистоту 98 % и содержали (вес. %): 84,6 Zr и 13,5 N, а также примеси (0,8 H, 0,5 Ca, 0,4 Si, 0,2 F).

В работе [67] энтальпия моонитрида циркония в области гомогенности исследована в интервале температур 1200–2400 К. Авторы использовали порошки препаратов, полученные азотированием циркония в токе аммиака при 1170 К в течение 3 ч с последующей выдержкой в очищенном азоте при 1350–1500 К (до 4 ч). Рентгеновский анализ полученных образцов для составов $ZrN_{0,72}$, $ZrN_{0,84}$, $ZrN_{0,90}$, $ZrN_{0,96}$, проведённый до и после экспериментов, подтвердил однофазность препаратов. Изменение массы образцов в период выполнения экспериментов не превышало 0,1 %, что свидетельствует о постоянстве состава изучаемых препаратов. Приведённые значения инкрементов энтальпии представляют средние значения 6–7 измерений при каждой температуре.

В результате обработки своих экспериментальных данных авторы [67] вывели обобщающую концентрационно-температурную зависимость энтальпии моонитрида циркония в области гомогенности при температу-

рах 1200–2200 К, которая описывается уравнением

$$H^0(T) - H^0(298 \text{ К}) = (1 - 2,705x + 3,643x^2) \times (41,885 T + 503,672 \times 10^{-5} T^2 - 12971) \text{ [Дж моль}^{-1}\text{]}, \quad (3)$$

где x — переменная, выражающая состав нитрида ZrN_{1-x} . Стандартное отклонение экспериментальных данных от рассчитанных по этому уравнению составляет 1,3 %.

Принимая во внимание хорошее согласование своих результатов с данными [63], авторы [67] рассчитали основные термодинамические характеристики (теплоёмкость, энтальпия, энтропия и приведённый термодинамический потенциал) для стехиометрического ZrN ($x = 0$) в температурном интервале 298–2500 К. Сравнение значений инкрементов энтальпии стехиометрического нитрида циркония, вычисленных по уравнению (3) при температурах 1200, 1600, 1900 и 2200 К, с данными [65] и [66] приводит к расхождениям (–7,4, –5,3, –3,7, –2,2 %) и (–3,8, –2,7, –2,9, –3,0 %) соответственно. В то время как максимальные расхождения результатов [67] с надёжными данными [63] не превышают 1 %. По этой причине при выводе уравнения теплоёмкости ZrN в настоящей работе данные [65] и [66] не учитывались.

Высокотемпературные измерения теплоёмкости ZrN выполнены в работах [64, 68–70] с использованием дифференциального сканирующего калориметра (ДСК). Экспериментальные данные не приведены. Результаты исследований во всех перечисленных работах представлены в виде уравнений температурной зависимости теплоёмкости для стехиометрического ZrN .

В работе [68] поликристаллический образец ZrN был приготовлен из порошка искровым плазменным спеканием. Рентгенографический анализ при комнатной температуре показал однофазный ZrN с кубической структурой NaCl-типа. Объёмная плотность составляла 82 % от теоретической. Измерения теплоёмкости от комнатной температуры до 1273 К были выполнены в атмосфере аргона высокой чистоты 99,999 %. Результаты представлены в виде эмпирического уравнения теплоёмкости ZrN в температурном ряду 400–1300 К:

$$C_p(T) = 67,10 - 3,171 \times 10^{-2} T + 2,00 \times 10^{-5} T^2 - 1,505 \times 10^6 T^{-2} \text{ [Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}\text{]}. \quad (4)$$

Значения теплоёмкости, рассчитанные по приведённому в [68] уравнению, выше значений остального массива данных на ~ 5–6 % во всём интервале измерений.

Экспериментальные результаты измерения теплоёмкости ZrN в интервале температур 400–1400 К, выполненные в работе [69], представлены в виде уравнения

$$C_p(T) = 45,86 + 6,82 \times 10^{-3} T - 5,54 \times 10^5 T^{-2} \text{ [Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}\text{]}. \quad (5)$$

Сравнивая полученные результаты для нитрида циркония с литературными данными, авторы [69] отмечают наиболее хорошее согласие с экспериментальными данными [63] и рассчитанными в работе [71]. Авторы [71] предложили метод расчёта температурной зависимости изобарной теплоёмкости нитридов титана, циркония и гафния по ИК-спектрам поглощения и константам упругости в интервале 300–1800 К. По мнению авторов [71], хорошее согласие расчётных и экспериментальных

величин позволяет достаточно надежно оценивать значения теплоёмкости нитридов и других изоструктурных фаз вплоть до температур их плавления.

Измерения теплоёмкости нитрида циркония, выполненные в одной и той же лаборатории с интервалом в два года, представлены в работах [70] (2007 г.) и [64] (2009 г.). Подробный анализ образца состава $ZrN_{0,9088}$, использованного в обеих работах, приведён в [64] (раздел 7). Эмпирическое уравнение температурной зависимости теплоёмкости ZrN в интервале 373–1463 К, полученное в [70], описывает экспериментальные данные со средней погрешностью 1,15 %:

$$C_p(T) = 43,50 + 6,82 \times 10^{-3} T - 6,00 \times 10^5 T^{-2} \text{ [Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}]. \quad (6)$$

Однако при высоких температурах, как отмечают авторы, рассчитанная кривая $C_p(T)$ отклоняется от экспериментальных данных, при этом максимальное расхождение составляет $\sim 4\%$. По мнению авторов [70], такое поведение теплоёмкости нитрида циркония при высоких температурах может быть обусловлено окислением образца, о чём свидетельствует его потемнение после нескольких циклов измерений. Результаты повторного измерения [64] также представлены в виде уравнения температурной зависимости теплоёмкости ZrN в интервале 373–1463 К:

$$C_p(T) = 43,60 + 6,82 \times 10^{-3} T - 5,00 \times 10^5 T^{-2} \text{ [Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}]. \quad (7)$$

Сравнение кривых теплоёмкости $C_p(T)$, полученных в работах [70] и [64], показывает, что кривые лежат эквидистантно относительно друг друга во всём интервале температур 373–1463 К с незначительным расхождением в 0,3 %. В то время как сравнение с наиболее надёжными литературными данными показывает, что результаты [70, 64] занижены на $\sim 5\%$.

Критический анализ всех вышеперечисленных литературных данных свидетельствует о значительном разбросе результатов высокотемпературных измерений энтальпии и теплоёмкости ZrN_x . Источником разброса термодинамических характеристик нитрида циркония может служить целый ряд причин, таких как: стехиометрия ZrN_x , наличие структурных дефектов (вакансии в подрешётке азота), микроструктура, пористость, наличие примесей (главным образом кислорода, углерода, гафния), и, не в последнюю очередь, способ получения и предварительная термообработка исследуемых образцов.

При выборе данных для вывода уравнения теплоёмкости кристаллического ZrN учитывались качество образцов и характеристики измерительной техники. Уравнение температурной зависимости теплоёмкости ZrN в интервале температур 298,15–3970 К получено в результате совместной обработки данных [63, 67, 69], при этом погрешность всех данных оценена в 2 %. Результаты высокотемпературных измерений согласованы с низкотемпературными данными [62].

$$C_p^0(T) = 46,691 + 6,693 \times 10^{-3} T - 7,361 \times 10^5 T^{-2} + 0,156 \times 10^{-6} T^2 \text{ [Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}]. \quad (8)$$

Вид этой зависимости, а также данные [64, 68–70] представлены на рис. 3.

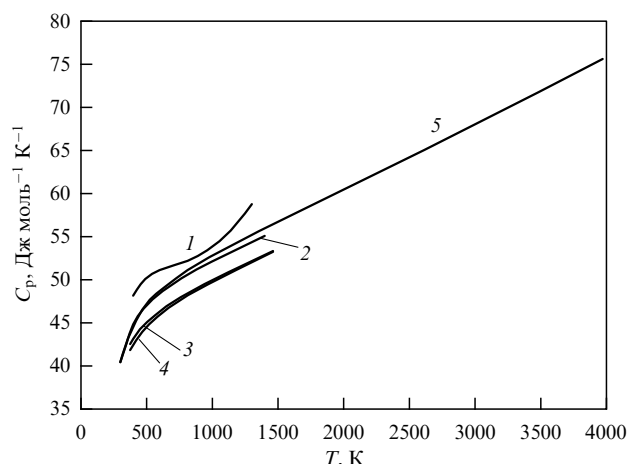


Рис. 3. Зависимость теплоёмкости нитрида циркония от температуры: 1 — [68]; 2 — [69]; 3 — [70]; 4 — [64]; 5 — настоящая работа, уравнение (8).

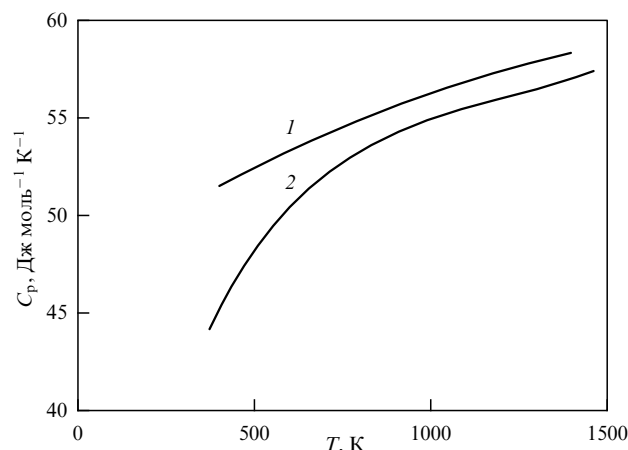


Рис. 4. Зависимость теплоёмкости смешанных нитридов от температуры: 1 — $(Pu_{0,25}Zr_{0,75})N$ [69]; 2 — $(Zr_{0,78}Pu_{0,22})N$ [64].

Заслуживают внимания исследования теплоёмкости смешанных нитридов $(Pu_{0,25}Zr_{0,75})N$ [69] и $(Zr_{0,78}Pu_{0,22})N$ [64], представляющих интерес в контексте использования нитридного топлива, в котором ZrN служит инертной матрицей. В работе [69] измерения теплоёмкости $(Pu_{0,25}Zr_{0,75})N$ в интервале 400–1400 К выполнены с помощью дифференциального сканирующего калориметра (DSC 404 NETZSCH). Погрешность измерений оценена авторами в $\sim 5\%$. Полученные экспериментальные данные аппроксимированы уравнением:

$$C_p(T) = 47,24 + 1,18 \times 10^{-2} T - 2,78 \times 10^{-6} T^2 \text{ [Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}]. \quad (9)$$

Результаты высокотемпературных измерений теплоёмкости $(Zr_{0,78}Pu_{0,22})N$, выполненных с помощью полудиабатического ДСК в температурном интервале 373–1463 К [64], представлены уравнением

$$C_p(T) = 33,83 + 4,75 \times 10^{-2} T - 4,00 \times 10^5 T^{-2} - 3,60 \times 10^{-5} T^2 + 1,00 \times 10^{-8} T^3 \text{ [Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}]. \quad (10)$$

Погрешность измерений по оценке авторов [64] составляла 3 %.

Кривые температурной зависимости теплоёмкости $C_p(T)$ смешанных нитридов представлены на рис. 4.

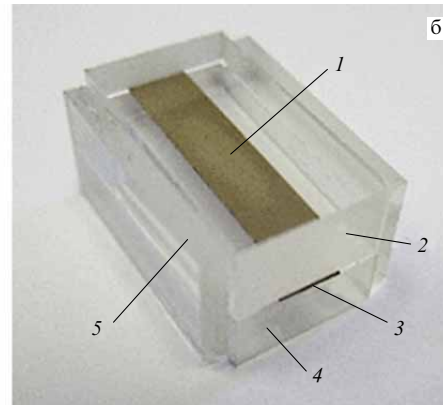
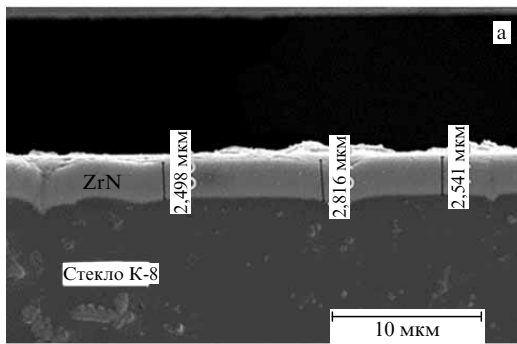


Рис. 5. (а) Боковая поверхность пластины из стекла К-8 с нанесённым покрытием ZrN. Указана толщина покрытия [75]. (б) Одна из стеклянных ячеек с образцом спечённого ZrN: 1 — образец ZrN; 2, 4 — стеклянные пластины; 3 — край нитридной пластины (с обеих сторон); 5 — боковые стеклянные пластины.

9. Теплоёмкость жидкого нитрида циркония

До недавнего времени термодинамические свойства жидкого нитрида циркония в литературе не рассматривались. Теплоёмкость стехиометрического жидкого ZrN была оценена в справочниках [72] ($66,944 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$), [73] ($66,944 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$) и [74] ($58,576 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$). Оценённые энтальпии плавления при рекомендованных температурах плавления (3253, 3253 и 3225 К) составили 83,68, 83,68 и 67,362 кДж моль⁻¹ соответственно.

Попытка исследовать процесс плавления и теплоёмкость жидкой фазы ZrN_x была предпринята в работе [75]. Авторы использовали импульсный метод нагрева электрическим током [76], который даёт возможность измерять объёмные свойства вещества (электросопротивление, энтальпию, теплоёмкость). Образцы нитрида циркония в виде тонкого слоя (2,5 мкм) наносились на изолирующие подложки (стекло К-8) методом магнетронного напыления. Импульсный нагрев током обеспечивал достижение области плавления нитрида в течение 5 мкс. В дальнейшем те же авторы использовали рассматриваемый метод для исследования сравнительно массивных спечённых образцов нитрида циркония [77], содержащих около 10 мол. % тетрагонального диоксида циркония, т.е. большое количество примеси кислорода. Учитывая отсутствие других данных, рассмотрим результаты этих работ более подробно. На рисунке 5а показан вид покрытия ZrN, нанесённого на пластину из стекла К-8 [75]. Характерный вид стеклянной ячейки со вклеенным спечённым образцом (пластинка) показан на рис. 5б.

На рисунке 6 приведён характерный вид осциллограмм, полученных в эксперименте по импульсному нагреву образца спечённого ZrN [77].

Результаты обработки осциллограмм для одного из таких быстрых нагревов нитрида циркония представлены ниже (см. рис. 8, 9).

В [75, 77] температуру образцов измеряли с помощью быстродействующего яркостного пирометра, который калибровали по температурной лампе. Температуру образцов рассчитывали [78], используя формулу Планка для излучения чёрного тела и литературные данные о спектральной излучательной способности нитрида циркония, в результате чего получали зависимость $T(t_i)$. Измерения тока через образец и падения напряжения на образце выполнялись с помощью цифрового осциллографа.

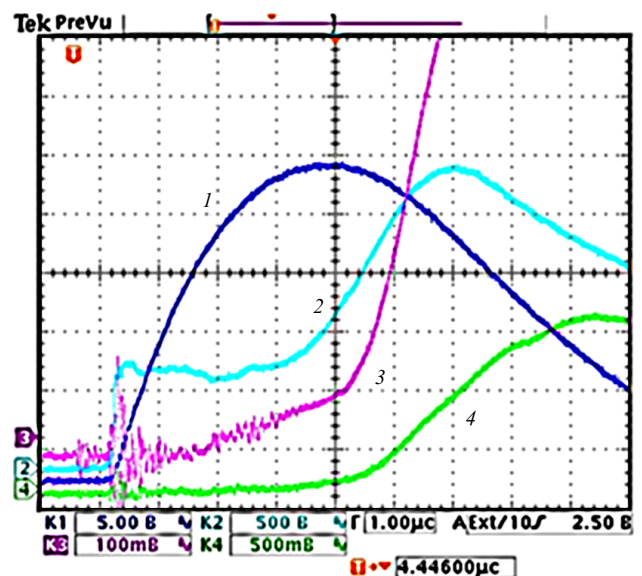


Рис. 6. Осциллограммы процесса нагрева образца ZrN импульсом тока (развёртка 10 мкс): 1 — импульс тока; 2 — напряжение на образце; 3, 4 — сигнал пирометра при высокой и низкой чувствительности. Излом осциллограмм 3, 4 соответствует началу жидкой фазы образца [77].

Энергию джоулеа нагрева, рассеянную в образце, рассчитывали по формуле [79]

$$E(t) = \frac{1}{m} \int_0^t I(t) U(t) dt \approx \frac{1}{m} \sum_0^k I(t_i) U(t_i) \tau, \quad (11)$$

где m — масса образца; t — текущее время, кратное τ , где τ — период дискретизации цифрового осциллографа; t_i — i -й момент времени от начала развёртки; $U(t_i) = u(t_i) - L(I(t_{i+1}) - I(t_i))/\tau$ — падение напряжения на активном сопротивлении образца; $u(t_i)$ — падение напряжения на образце; L — индуктивность образца.

Теплоёмкость образцов рассчитывали, пренебрегая малыми потерями тепла (менее 1 % для массивных образцов), по формуле [79]

$$C_p = \frac{E(T(t_i + n\tau)) - E(T(t_i))}{T(t_i + n\tau) - T(t_i)}, \quad (12)$$

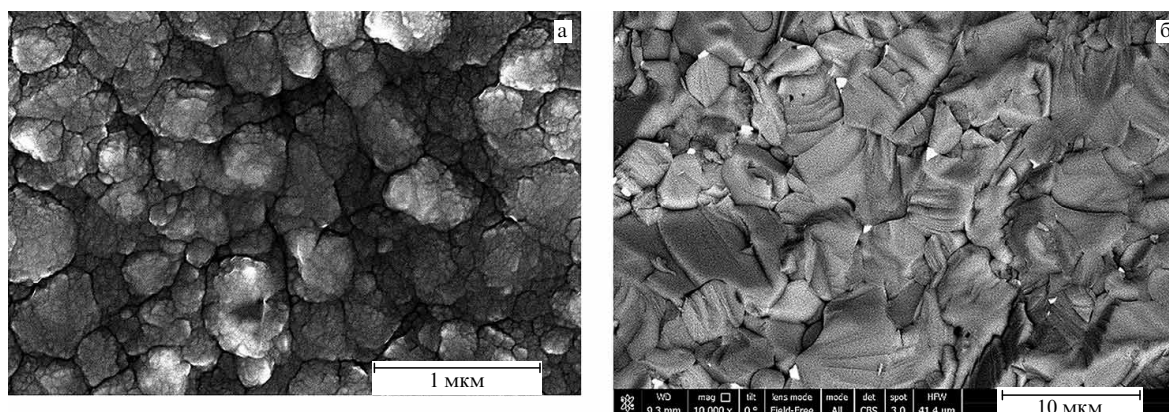


Рис. 7. (а) Микроструктура поверхности покрытия ZrN толщиной 2,5 мкм. (б) Микроструктура излома спечённого образца ZrN. Светлые участки обогащены вольфрамом.

где $E(T)$ — энергия джоулева нагрева (11); $t_i, (t_i + n\tau)$ — начало и конец i -го интервала времени; n — число точек в заданном интервале времени. Полученное значение C_p отнесли к средней температуре интервала $T_{\text{ref}} = [T(t_i + n\tau) + T(t_i)]/2$.

Элементный состав образцов в работах [75, 77] был примерно одинаковым: $N/Zr = 1,33$ и $1,36$; содержание кислорода $10,76$ и $7,25$ ат. %. Отношение неметалл/Zr было больше, чем отношение N/Zr . Плотность составляла $6,7$ и $6,9$ г см $^{-3}$ соответственно. Плотность покрытия ZrN оценивали по массе напылённого слоя на образце свидетеле. Для сравнения, плотность чистого ZrN согласно [80] составляет $7,09$ г см $^{-3}$, согласно [31] рентгеновская плотность составляет $7,32$ г см $^{-3}$.

Здесь необходимо отметить, что, в отличие от карбида циркония, решётка нитрида может иметь не только вакансии неметалла (азота), но и вакансии металла, т.е. отношение N/Zr может быть, как меньше, так и больше 1, в зависимости от того, в какой подрешётке — металла или неметалла — больше вакансий [31]. В данных образцах число вакансий в подрешётке циркония было больше, чем в подрешётке азота.

Микроструктура плёночных образцов (рис. 7а) отличалась от микроструктуры массивных образцов (рис. 7б). Поверхность покрытия из ZrN (рис. 7а) составляли блоки с размерами $0,2$ – $0,5$ мкм, между которыми видны развитые щелевидные поры. Излом спечённого образца ZrN (рис. 7б) имел преимущественно транскристаллитный характер с характерными ступеньками скола на зёрнах основного материала, линейные размеры которых ~ 10 мкм.

Различие в микроструктуре привело к значительным различиям в удельном электрическом сопротивлении (отнесённом к исходным размерам образца): в [75] оно составляло 900 мкОм см вблизи точки плавления, в [77] — 130 мкОм см.

Согласно [75, 77], плавление нитрида циркония происходило при 2700 К (в [77] в диапазоне температур 2600 – 2700 К), что значительно ниже значений T_m , приведённых в других экспериментальных работах (3200 – 3970 К в зависимости от давления азота (см. раздел 3)). Авторы [75, 77] объяснили столь низкую температуру плавления присутствием большого количества кислорода в обоих случаях ($4,05$ и $2,6$ вес. % соответственно). Известно, что примесь кислорода в количестве $0,5$ – 1 вес. % снижает температуру плавления нитрида цирко-

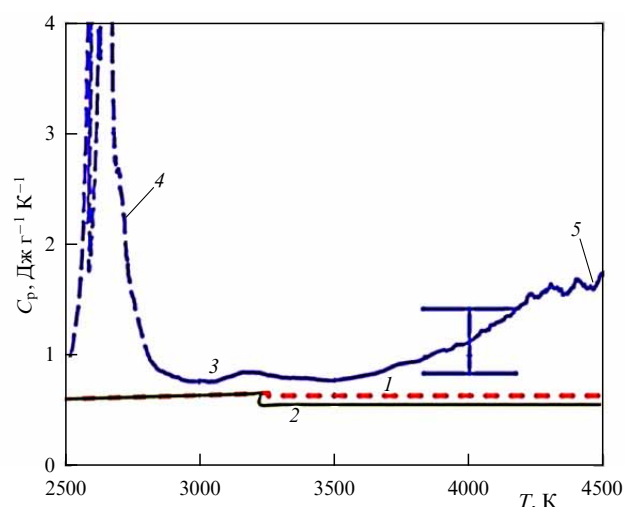


Рис. 8. Температурная зависимость C_p жидкого образца $0,9ZrN + 0,1ZrO_2$: 1 — данные для ZrN [72, 73]; 2 — данные для ZrN [74]; 3 — данные [77]. Штриховая часть кривой 3 представлена только для иллюстрации; 4 — область плавления; 5 — предполагаемое кипение [77].

ния на 200 – 300 К [42]. Можно предположить, что большее содержание этой примеси в [75, 77] привело к большему снижению температуры плавления ZrN (на 500 К и более). Нельзя исключить также влияние на температуру плавления сверхстехиометрического состава образцов.

Температурные зависимости удельной теплоёмкости [75, 77] приведены в виде графиков в диапазонах температур 2000 – 3200 К и 2300 – 4500 К соответственно. В [75] удельная теплоёмкость жидкого ZrN была приблизительно постоянной, и она составляла $C_p = 140 \pm 70$ Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$ в интервале температур 3000 – 3200 К. Большая погрешность этих измерений вызвана высокой погрешностью определения массы образца (погрешностями измерения плотности и измерения толщины плёночного образца). На рисунке 8 показана удельная теплоёмкость спечённого ZrN, полученная в эксперименте [77].

В [77] удельная теплоёмкость твёрдой фазы не измерялась, а C_p жидкой фазы (кривая 3 на рис. 8) уменьшается после плавления и далее в диапазоне температур 2900 – 3700 К остаётся почти постоянной со средним значением 84 ± 25 Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$. Далее она увеличивается почти линейно до 116 ± 35 Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$ с по-

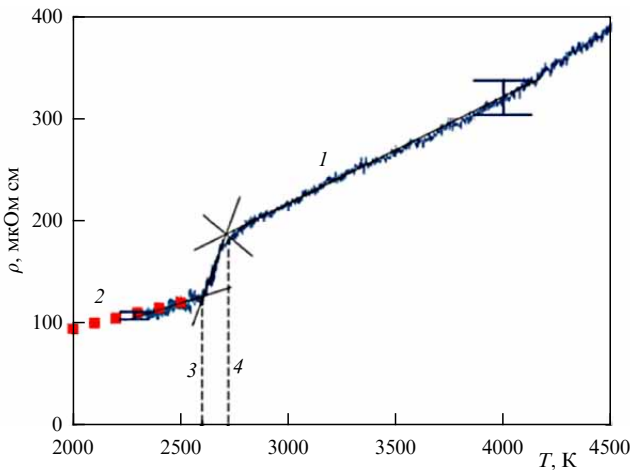


Рис. 9. Температурная зависимость удельного электросопротивления (отнесённого к начальным размерам образца) для $0,9\text{ZrN} + 0,1\text{ZrO}_2$: 1 — данные [77]; 2 — красные квадраты — данные для ZrN , полученные стационарным методом [84]; 3 — начало плавления; 4 — окончание плавления и начало жидкой фазы [77].

вышением температуры до 4000 К, что, возможно, связано с приближением образца к точке кипения. Для напылённых образцов погрешность измерения значительно выше, чем для спечённых. Из-за гораздо меньших неопределённостей предпочтение следует отдавать данным [77]. Отметим, что результат [77]: 84 ± 25 Дж моль⁻¹ К⁻¹ близок к оценкам [72, 73].

На рисунке 9 [77] показан результат измерения зависимости удельного электрического сопротивления нитрида $0,9\text{ZrN} + 0,1\text{ZrO}_2$ от температуры. Исследуемый интервал 2300–4500 К разделён точками излома кривой 1 на три области: твёрдая фаза (до 2600 К); область плавления 2600–2700 К; область жидкой фазы, в которой электрическое сопротивление увеличивается почти линейно. В интервале температур 2700–4200 эта зависимость имеет вид $\rho = 183 + 0,106 \times (T - 2700)$ (мкОм см).

Обратим внимание на хорошее совпадение результатов измерения удельного электросопротивления ZrN в твёрдом состоянии при импульсном и стационарном нагреве. Однако температура плавления (область 3–4 на рис. 9), занижена из-за значительного содержания кислорода в исходных образцах.

Из вышесказанного следует, что процесс плавления и термодинамические свойства жидкой фазы нитрида циркония требуют дальнейшего тщательного изучения на образцах с минимальным содержанием примесей (особенно кислорода). Удобным и практически единственным методом таких исследований является метод нагрева импульсом тока микросекундной длительности [76]. За такое короткое время все виды теплопотерь составляют менее 1–2 %, что позволяет пренебречь ими и непосредственно измерить удельную теплоёмкость спечённого образца. Метод используется как для исследования металлов [81], так и для графита [82] и токопроводящей керамики [83] до температур 5000–8000 К. В последнем случае, как показывают эксперименты, можно нагревать хрупкие образцы карбидов, а также рассматриваемый нитрид циркония, до плавления без разрушения.

Отметим основные важные преимущества исследования проводящих веществ при быстром (микросекундном) нагреве током:

1. Образец имеет постоянное поперечное сечение (фольга или проволока). Этим обеспечивается равенство плотности тока (а следовательно, и температуры) во всех точках образца, что позволяет надёжно измерить температуру, в частности, при использовании модели чёрного тела (когда неизвестна излучательная способность материала).

2. За счёт кратковременности процесса форма образца за время опыта остаётся неизменной. Например, в эксперименте наблюдалось кипение гафния при температуре порядка 4900 К [81] (в виде отрезка проволоки) при неизменном сохранении как формы цилиндра, так и его положения в пространстве. Вследствие высокой скорости звука давление по образцу быстро выравнивается и нагрев происходит в условиях его однородности.

3. Для проведения эксперимента достаточно использовать малое количество материала. Например, в [83] приведены данные об исследовании свойств напылённого слоя смешанного карбида ($\text{TaC} + \text{HfC}$) толщиной 1 мкм до 5000 К. Это свойство метода выгодно, например, при исследовании драгоценных металлов.

10. Нитрид циркония в современных технологиях

Ниже приводится краткий иллюстративный перечень работ, показывающих неослабевающий интерес к нитриду циркония — веществу, которое находит применение в самых различных областях науки и техники. Выше было сказано об использовании ZrN в ядерных технологиях. В обзоре [85] рассмотрены современные системы тепловой защиты летательных аппаратов и обобщены достижения отечественной и зарубежной науки в области разработки углерод-керамических композиционных материалов, "...в качестве компонентов которых выступают сверхтугоплавкие бориды, карбиды и нитриды переходных металлов IV группы (ZrB_2 , HfB_2 , ZrC , HfC , ZrN , HfN)" [85]. Обзор [85], в целом, направлен на изучение методов обеспечения тепловой защиты летательных аппаратов в условиях высоких температур, при наличии тепловых и химических процессов в газовом потоке и в самом защитном покрытии.

Нитрид циркония имеет сравнительно простую решётку типа NaCl, которую можно представить в виде двух кубических гранцентрированных решёток, состоящих из атомов циркония и азота, вложенных одна в другую и сдвинутых относительно друг друга на полпериода. Простота этой решётки позволяет проводить исследования свойств ZrN и материалов на его основе расчётными методами [86], а также с помощью компьютерного моделирования исследовать возможное существование целого набора стабильных и метастабильных нитридных фаз циркония различной стехиометрии [87].

Набор уникальных свойств ZrN (тепловых, электрических, излучательных и др.) находит применение в перспективных системах солнечной энергетики [88] и в перспективных топливных элементах [90]. Анализ сверхпроводящих свойств ZrN используется для создания новых сверхпроводящих материалов [90]. Большое количество работ посвящено описанию различных способов получения и исследованию свойств нитридных плёнок [91].

11. Заключение

Совершенство ядерно-физических, тепловых и механических свойств делает нитрид циркония перспективным материалом для ядерной энергетики, в частности, в качестве материала инертной матрицы при разработке топлив для различных типов реакторов. Нитрид циркония находит применение в авиа- и ракетостроении в качестве одного из компонентов композиционных теплозащитных материалов. Известно также использование нитрида циркония и в других высокотемпературных технологиях. Всё это требует получения надёжных данных о теплофизических свойствах нитрида циркония в возможно более широком интервале температур.

На основании критического анализа и численной обработки экспериментальных данных по высокотемпературной энтальпии и теплоёмкости нитрида циркония, имеющихся в литературе, получено уравнение температурной зависимости теплоёмкости твёрдого ZrN в интервале температур 298,15–3970 К:

$$C_p^0(T) = 46,691 + 6,693 \times 10^{-3} T - 7,361 \times 10^5 T^{-2} + 0,156 \times 10^{-6} T^2 \text{ [Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}\text{]}.$$

На основании анализа имеющихся литературных данных о характере и температуре плавления нитрида циркония различных составов и при различных давлениях азота выбрана температура конгруэнтного плавления ZrN_x. При выборе температуры и стехиометрии состава ZrN_x, соответствующих конгруэнтному характеру плавления, предпочтение отдано значению $T_m = 3970 \pm 70$ К при составе ZrN_{0,98} и давлении азота 60 атм.

Для получения наиболее точного значения энтальпии образования ZrN_x в области гомогенности использованы данные калориметрических измерений и оценки этой величины различными расчётными методами. В результате анализа всей совокупности приведённых данных для стехиометрического ZrN можно рекомендовать значение $\Delta_f H^0(298,15 \text{ К}) = -366,6 \pm 1,5$ кДж моль⁻¹.

Жидкая фаза нитрида циркония до последнего времени не была изучена. Впервые свойства жидкой фазы нитрида циркония были исследованы методом быстрого микросекундного нагрева импульсом тока вплоть до 4000 К. Были исследованы образцы нитрида с содержанием кислорода ~ 10 ат. % в виде плёночного покрытия толщиной 2,5 мкм и в виде спечённой керамики толщиной 140 мкм. По предварительным оценкам, высокое содержание примеси кислорода привело к снижению температуры плавления нитрида до 2700 К.

Теплоёмкость жидкой фазы нитрида циркония (состава 0,9ZrN+0,1ZrO₂) при температурах 2900–3700 К постоянна и равна $C_p = 84 \pm 25$ Дж моль⁻¹ К⁻¹, что близко к оценкам, полученным ранее в ряде справочников. Удельное электросопротивление жидкой фазы нитрида циркония того же состава в интервале температур 2700–4200 К изменяется линейно: $\rho = 183 + 0,106 \times (T - 2700)$ [мкОм см].

В настоящей работе показано, что метод нагрева импульсом тока микросекундной длительности позволяет проводить исследования нитрида циркония и других сверхтугоплавких веществ на сравнительно массивных и на тонких напылённых образцах. Этот метод является наиболее подходящим для исследования свойств твёрдой фазы вблизи плавления, области плавления и жидкой фазы тугоплавких и сверхтугоплавких проводящих веществ.

Благодарности. Работа выполнена Аристовой Н.М. в рамках государственного задания ОИВТ РАН на 2024 г. № 075-00270-24-00 от 27.12.2023 г. Онуфриев С.В. и Савватимский А.И. благодарны гранту Российского научного фонда № 19-79-30086П, ФИАН (руководитель академик Г.А. Месяц).

Список литературы

1. US D.O.E. and the Generation IV International Forum. A Technology Roadmap for Generation IV Nuclear Energy Systems. US-DOE (2002)
2. Ronchi C et al., Proc. of the GLOBAL 2005. No.391. Tsukuba Japan. October 9–13 (2005)
3. Rondinella V V et al. Proc. of the ANS Winter Conf., Washington DC, USA, Transaction ANS 97, November 11–15, 2007
4. Ронки К *Теплофизика высоких температур* **45** 609 (2007); Ronki K *High Temp.* **45** 552 (2007)
5. Рогозкин Б Д, Степеннова Н М, Прошкин А А *Атомная энергия* **95** (3) 208 (2003); Rogozkin B D, Stepennova N M, Proshkin A A *Atom. Energy* **95** 624 (2003)
6. Алексеев С В, Зайцев В А *Нитридное топливо для ядерной энергетики* (М.: Техносфера, 2013)
7. Merja Pukari "Experimental and theoretical studies of nitride fuel," Doctoral PHD Dissertation (Stockholm, Sweden: KTH Royal Institute of Technology, 2013)
8. Бондаренко Г Г и др. *Металлы* (6) 59 (2011)
9. Иванов А С и др. *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика ядерных реакторов* (2) 106 (2015)
10. Русинкевич А А и др. *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика ядерных реакторов* (2) 114 (2015)
11. Ivanov A S "Corrosion of steel claddings of fast reactors fuel elements in the interaction with uranium-plutonium nitride fuel," in *Technical Meeting on Structural Materials for Heavy Liquid Metal Cooled Fast Reactors, IAEA Headquarters Vienna, Austria 15–17 October* (Vienna: IAEA Headquarters, 2019)
12. Иванов А С, Русинкевич А А, Русинкевич В А *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Физика ядерных реакторов* (1) 48 (2021)
13. Arai Y, Morihira M, Ohmichi T *J. Nucl. Mater.* **202** 70 (1993)
14. Streit M et al. *J. Nucl. Mater.* **319** 51 (2003)
15. Ryu H J et al. *J. Nucl. Mater.* **352** 341 (2006)
16. Domagala R F, McPherson D J, Hansen M J. *Metals* **8** 98 (1956)
17. Смагина Е И, Куцев В С, Ормонт Б Ф *Проблемы физ. химии* **2** 118 (1959)
18. Смагина Е И, Куцев В С, Ормонт Б Ф *Журн. физ. химии* **24** 2328 (1960)
19. Самсонов Г В, Верхоглядова Т С *ДАН УССР* (1) 48 (1962)
20. Kaufman L, Bernstein H *Computer Calculation of Phase Diagrams with Special Reference to Refractory Metals* (New York: Academic Press, 1970)
21. Toth L E *Transition Metal Carbides and Nitrides* (New York: Academic Press, 1971)
22. Storms E K "Phase relationships and electrical properties of refractory carbides and nitrides," in *Solid State Chemistry* Vol. 10 (Ed. L E Roberts) (Baltimore, MD: Univ. Park Press, 1972)
23. Ерошьян М А, Аварбэ Р Г *Изв. АН СССР Неорганические материалы* **10** 2156 (1974)
24. Kubaschewski O *Zirconium: Physico-Chemical Properties of Compounds and Alloys* (Atomic Energy Review, Special Issue No. 6) (Vienna: International Atomic Energy Agency, 1976)
25. Christensen A Norlund, Fregerslev S *Acta Chem. Scandinavica A* **31** 861 (1977)
26. Moffatt W G *The Handbook of Binary Phase Diagrams* (Schenelectady, NY: Genum Publ. Corp., 1984)
27. Massalski T B *Binary Alloy Phase Diagrams* 2nd ed. (Metals Parks, OH: ASM Intern., 1990)
28. Griboudo L, Arias D, Abriata J J. *Phase Equilibria* **15** 441 (1994)
29. Ogawa T *J. Alloy Compd.* **203** 221 (1994)
30. Wang W E, Olander D R *J. Alloys Compd.* **224** 153 (1995)
31. Pierson H O *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides. Properties, Characteristics, Processing and Applications* (Westwood, NJ: Noyes Publ., 1996)
32. Ma X et al. *J. Alloys Compd.* **373** 194 (2004)
33. Lengauer W *Transition Metal Carbides, Nitrides and Carbonitrides* (Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2008)
34. Harrison R W, Lee W E *Adv. Appl. Ceramics* **115** (5) 294 (206)

35. Sridar S, Kumar R, Hari Kumar K C *Calphad Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem.* **56** 102 (2017)
36. NIST Standard Reference Database 31. The Phase Equilibria DiagramsPC Database, Version 4.5 (2021)
37. Friederick E, Sittig L Z. *Anorg. Allg. Chem.* **143** 293 (1925)
38. Agte C, Moers K Z. *Anorg. Allg. Chem.* **198** 233 (1931)
39. Янчур В П и др. *Изв. АН СССР Неорганические материалы* **5** 1012 (1969)
40. Ероньян М А, Аварбэ Р Г, Никольская Т А *Журн. приклад. химии* **46** 428 (1973)
41. Ettmayer P, Kieffer R, Hattinger F *Metall.* **28** 1151 (1974)
42. Ероньян М А, Аварбэ Р Г, Никольская Т А *Изв. АН СССР. Неорганические материалы* **12** (2) 247 (1976)
43. Neuman V, Kroger C, Kunz H Z. *Anorg. Allg. Chem.* **218** 379 (1934)
44. Mah A D, Gellert N L J. *Am. Chem. Soc.* **78** 3261 (1956)
45. Humphrey G L J. *Am. Chem. Soc.* **76** 978 (1954)
46. Hoch M, Dingley D P, Johnston H L J. *Am. Chem. Soc.* **77** 304 (1955)
47. Апин А Я, Лебедев Ю А, Нефедова О И *Журн. физ. химии* **32** 819 (1958)
48. Смагина Е И, Куцев В С, Ормонт Б Ф *ДАН СССР* **115** (2) 354 (1957)
49. Гальбрайт Э И и др. *Порошковая металлургия* (9) 62 (1970)
50. Корнилов А Н, Ушакова И М, Скуратов С М *Журн. физ. химии* **41** (1) 200 (1967)
51. Mulokozi A M J. *Less Common Met.* **79** 139 (1981)
52. Самсонов Г В *Нитриды I* (Киев: Наукова думка, 1969)
53. Гельд П В, в кн. Тот Л *Карбиды и нитриды переходных металлов* (М.: Мир, 1974) с. 264
54. Литвиненко В Ф и др., в кн. Самсонов Г В (Отв. ред.) *Электронное строение и физико-химические свойства сплавов и соединений на основе переходных металлов* (Киев: Наукова думка, 1976) с. 168
55. Болгар А С, Литвиненко В Ф, Тимофеева И И, в кн. Дутчак Я И (Отв. ред.) *Конфигурационные представления электронного строения в физическом материаловедении* (Киев: Наукова думка, 1977) с. 116
56. Болгар А С, Литвиненко В Ф *Термодинамические свойства нитридов* (Киев: Наукова думка, 1980) с. 281
57. Fernández Guillermet A, Hügglund J, Grimvall G *Phys. Rev. B* **45** 11557 (1992)
58. Balasubramanian K, Khare S V, Gall D *Acta Mater.* **152** 175 (2018)
59. Lovchinov V A et al. *Phys. Scr.* **27** (3) 207 (1983)
60. Konuma M, Matsumoto O J. *Less Common Met.* **56** 129 (1977)
61. Weixue L et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **12** 1985 (2021)
62. Todd S S J. *Am. Chem. Soc.* **72** 2914 (1950)
63. Coughlin J P, King E G J. *Am. Chem. Soc.* **72** 2262 (1950)
64. Ciriello A et al. *J. Alloys Compd.* **473** 265 (2009)
65. Neel D S, Oglesby S, Pears C D, WADD Technical Documentary Report No. 60-924 (Birmingham, AL: Southen Research Institute, 1962) p. 89
66. Hedge J C et al. "Thermal properties of refractory alloys", US Air Force Report ASD-TDR 63-597, 1-128 (1963)
67. Болгар А С и др. *Порошковая металлургия* (11) 48 (1976)
68. Adachi J et al. *J. Alloys Compd.* **399** 242 (2005)
69. Basini V et al. *J. Nucl. Mater.* **344** 186 (2005)
70. Ciriello A et al. *J. Nucl. Mater.* **371** 129 (2007)
71. Когель С П и др. *Неорганические материалы* **19** 1665 (1983)
72. Kelley K K U.S. *Bur. of Mines Bull.* **584** (1960)
73. Schick H L *Thermodynamics of Certain Refractory Compounds* (New York: Academic Press, 1966)
74. Chase M W "NIST-JANAF thermochemical tables, fourth edition, Pt. I, II" *J. Phys. Chem. Ref. Data. Monograph* **9** (1998)
75. Онуфриев С В и др. *Теплофизика высоких температур* **53** 478 (2015); Onufriev S V et al. *High Temp.* **53** 455 (2015)
76. Савватимский А И, Онуфриев С В *Ядерная физика и инжиниринг* **6** (11–12) 622 (2015); Savvatimskiy A I, Onufriev S V *Phys. Atom. Nucl.* **79** 1637 (2016) <https://doi.org/10.1134/S1063778816140131>
77. Onufriev S V, Savvatimskiy A I, Muboyadzhyan S A *Mater. Res. Express* **6** 125554 (2019) <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6e39>
78. Онуфриев С В *Изв. РАН. Сер. физ.* **82** 430 (2018); Onufriev S V *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* **82** 372 (2018) <https://doi.org/10.3103/S1062873818040147>
79. Онуфриев С В, Савватимский А И *Теплофизика высоких температур* **56** 704 (2018); Onufriev S V, Savvatimskiy A I *High Temp.* **56** 678 (2018)
80. 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)
81. Савватимский А И, Коробенко В Н *Высокотемпературные свойства металлов атомной энергетики (цирконий, гафний и железоз при плавлении и в жидком состоянии)* (М.: Изд. Дом МЭИ, 2012)
82. Савватимский А И, Онуфриев С В *УФН* **190** 1085 (2020); Savvatimskiy A I, Onufriev S V *Phys. Usp.* **63** 1015 (2020)
83. Савватимский А И, Онуфриев С В, Аристова Н М *УФН* **192** 642 (2022); Savvatimsky A I, Onufriev S V, Aristova N M *Phys. Usp.* **65** 597 (2022)
84. Петрова И И и др. *Теплофизика высоких температур* **10** 1007 (1972)
85. Астапов А Н и др. *Теплофизика высоких температур* **59** 248 (2021); Astarov A N et al. *High Temp.* **59** 221 (2021)
86. Mohamed Sheik Sirajuddeena M, Shameem Banu I B *AIP Adv.* **4** 057121 (2014)
87. Yu S et al. *RSC Adv.* **7** 4697 (2017)
88. Ijaz S et al. *Opt. Express* **29** 31537 (2021)
89. Liu H et al. *Chem. Sci.* **14** 9000 (2023)
90. Liao Z-W et al. *Phys. Rev. B* **108** 014501 (2023)
91. Carvalho P et al. *J. Appl. Phys.* **103** 104907 (2008)

Thermodynamic properties of zirconium nitride in the condensed state

N.M. Aristova^(1,a), S.V. Onufriev^(1,b), A.I. Savvatimskiy^(1,2,c)

⁽¹⁾ Joint Institute for High Temperatures, Russian Academy of Sciences, ul. Izhorskaya 13, str. 2, 125412 Moscow, Russian Federation

⁽²⁾ Lebedev Physical Institute, Russian Academy of Sciences, Leninskii prosp. 53, 119991 Moscow, Russian Federation

E-mail: ^(a) aristo2012@yandex.ru, ^(b) s-onufriev@yandex.ru, ^(c) savvatimskiy.alexander@gmail.com

The thermodynamic properties of zirconium nitride are presented, including the phase diagram of the Zr–N system, homogeneity region, temperature and composition corresponding to congruent melting of ZrN_x, enthalpy of formation, as well as electronic structure and chemical bond in zirconium nitride. An equation is given approximating the temperature dependence of the heat capacity of crystalline ZrN in the temperature range of 298.15–3970 K. Temperature dependences of specific heat and electrical resistance of liquid zirconium nitride of the composition 0.9ZrN + 0.1ZrO₂ (up to 4500 K) measured by heating with a microsecond current pulse are presented. The main practical significance of these results is that ZrN serves as an inert matrix for mixed nitride fuel (U, Zr)N and (Pu, Zr)N for fast neutron reactors.

Keywords: nuclear fuel matrices, zirconium nitride, phase diagrams, solid phases, melting, liquid state, enthalpy of formation, enthalpy, specific heat, electrical resistance, temperature measurement, pulsed current heating method

PACS numbers: **05.70. – a**, **64.70.D –**, **65.40. – b**

Bibliography — 91 references

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **194** (10) 1082–1094 (2024)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2024.02.039654>

Received 4 October 2023, revised 28 January 2024

Physics–Uspekhi **67** (10) (2024)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2024.02.039654>