

УДК 536.6 + 538.953

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СВЕРХТУГОПЛАВКОЙ КЕРАМИКИ HfC_{0.51}N_{0.32} В ИНТЕРВАЛЕ ТЕМПЕРАТУР 2500–5500 К

© 2024 г. С. В. Онуфриев¹, А. И. Савватимский^{1,*}, В. С. Суворова²,
А. А. Непанушев², Д. О. Московских²

¹Объединенный институт высоких температур РАН, Москва, Россия

²Национальный исследовательский технологический университет “МИСИС”, Москва, Россия

*E-mail: savvatimskiy.alexander@gmail.com

Поступила в редакцию 02.10.2023 г.

После доработки 02.10.2023 г.

Принята к публикации 04.12.2023 г.

Впервые представлены экспериментальные результаты исследования температурных зависимостей энтальпии, теплоемкости и удельного электросопротивления карбонитрида гафния HfC_{0.51}N_{0.32} в твердом, жидком состояниях и при плавлении в интервале температур 2500–5500 К. Исследование выполнено с помощью метода быстрого (5–10 мкс) импульсного нагрева током.

DOI: 10.31857/S0040364424020071

ВВЕДЕНИЕ

Для развития аэрокосмической техники и ядерной энергетики требуется разработка и создание все более высокотемпературных материалов, способных выдерживать температуры выше 2300 К и имеющих максимально высокие температуры плавления (выше 3000 К). Такими материалами, относящимися к разряду сверхтугоплавких, являются карбиды и нитриды металлов IV и V групп Периодической системы и смешанные составы на их основе. Однако до последнего времени остается открытым вопрос о том, какое из этих веществ является самым тугоплавким. Речь идет о наиболее тугоплавких соединениях – карбидах тантала и гафния. В [1] утверждается, что таким материалом является карбид гафния HfC с температурой плавления $T_m = 4232 \pm 84$ К [1], которая выше температуры плавления TaC и смешанных карбидов (Ta, Hf)C. Однако в [1] использовались литературные данные об излучательной способности карбидов, полученные при гораздо более низких температурах, что привело к ошибкам в измерении температуры.

Важным является также вопрос о том, с какой скоростью производится нагрев образца и выполняются измерения. В экспериментальной работе [2] было обнаружено, что в процессе стационарного исследования изменяется состав карбида. Как правило, композиции на основе TaC, HfC, ZrC обезуглероживаются и происходит сдвиг стехиометрии в сторону составов, соответствующих наивысшей температуре плавления [3]. Не случайно в литературе наблюдается разброс мнений

о наиболее тугоплавком соединении: TaC, либо HfC, либо смешанный карбид (Ta, Hf)C.

В случае быстрого микросекундного нагрева изменение исходной стехиометрии исключено из-за короткого времени эксперимента. Поэтому сравнительные характеристики тугоплавкости соединений, полученные при быстром импульсном нагреве, будут наиболее достоверными.

При лазерном импульсном нагреве (время нагрева – около 1 с) в [4] получено, что температура конгруэнтного плавления TaC $T_m = 4277 \pm 12$ К выше температуры плавления HfC $T_m = 4250 \pm 20$ К. Из других работ [5–7], выполненных при быстром микросекундном нагреве, следует, что наиболее тугоплавким является смешанный карбид Ta_{0.8}Hf_{0.2}C с температурой плавления 4300 ± 80 К [7]. Для HfC и TaC в [5, 6] использовались литературные данные об излучательных характеристиках при температурах ниже температуры плавления. Следствием этого явилась повышенная погрешность измерения температуры, примерно равная разнице в температурах плавления указанных карбидов.

В теоретической работе [8] рассмотрен вопрос о веществах с максимальными температурами плавления и предсказано, что максимальную температуру плавления, превосходящую все известные, будет иметь карбонитрид гафния HfC_{0.51}N_{0.38}. В обзоре [9] приводится детальный анализ и сравнение свойств HfC, HfN и Hf(C,N) и в соответствии с [8] сделан вывод о том, что карбонитрид HfC_{0.51}N_{0.38} может иметь рекордно высокую температуру плавления – 4321–4445 К.

В стационарном эксперименте [10] был выполнен нагрев в одинаковых условиях карбида HfC и карбонитрида гафния HfC_{0.5}N_{0.35}, который дал плавление HfC, в то время как карбонитрид гафния оставался в нерасплавленном состоянии.

В настоящей работе на основе быстрого импульсного эксперимента впервые выполнено исследование физических свойств карбонитрида HfC_{0.51}N_{0.32} (далее в статье этот карбонитрид обозначен как Hf(C,N)) при высоких температурах в твердом и жидком состояниях, включая область плавления, и дана оценка его температуры плавления.

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

1.1. Получение и исследование структуры и состава образцов карбонитрида гафния

Экспериментальные образцы Hf(C,N) получались с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) с последующим искровым плазменным спеканием (ИПС) [10].

Реакционная смесь металлического гафния (ГФМ-1, Россия) и сажи (П804Т, Россия) механически активировалась (МА) с мольным соотношением 2 : 1. Процесс МА осуществлялся в высокоэнергетической планетарной шаровой мельнице Activator-2S (Активатор, Россия) в стальных барабанах со стальными мелющими телами в атмосфере аргона (0.6 МПа), скорость вращения барабанов и планетарного диска составляла 347 об/мин, время обработки – 60 мин, соотношение масс шаров и порошка – 20 : 1 (360 : 18 г).

СВС механически активированной порошковой смеси Hf + 0.5C реализовывался в лабораторном реакторе постоянного давления в атмосфере азота (0.8 МПа). Иницирование самоподдерживающейся экзотермической реакции исходной смеси осуществлялось посредством кратковременной подачи напряжения на вольфрамовую спираль.

Спекание СВС-порошка карбонитрида гафния Hf(C,N) осуществлялось на установке искрового плазменного спекания Labox 650 (SinterLand, Япония) при температуре 2273 К, давлении прессования 50 МПа и времени выдержки 20 мин в атмосфере аргона (0.08 МПа). В результате был получен образец цилиндрической формы диаметром 30 мм и высотой 5 мм.

Фазовый состав образцов определялся на дифрактометре Дрон-4-07 (АО “ИЦ “Буревестник”, Россия) с излучением Co-K α ($\lambda = 0.17903$ нм) в режиме шагового сканирования (шаг съемки – 0.1°) в интервале углов от 30° до 110° с экспозицией 2 с. Идентификация фаз образцов осуществлялась по базам PDF 2 (2004). Расчет параметров решеток проводился методом Ритвельда.

Микроструктура и элементный состав изучались на сканирующем электронном микроскопе JEOLJSM7600F (JEOL Ltd., Япония), оснащенном энергодисперсионной приставкой X-MAX 80 мм² (Oxford Instruments, Великобритания). Съемка выполнялась в режиме обратно отраженных электронов при ускоряющем напряжении 15 кВ.

Содержание азота и углерода в синтезированных порошках и спеченных образцах определялось методом горячей экстракции в несущем газе. Количество азота и кислорода в соединении определялось на установке ТС-600 (Leco, США) посредством инфракрасной адсорбции (для кислорода) и теплопроводности (для азота) в процессе восстановительного плавления образцов в печи сопротивления в потоке гелия. Анализ на углерод проводился на установке CS-600 (Leco, США), для этого образцы подвергались окислительному плавлению в индукционной печи и методом инфракрасной абсорбции фиксировалось количество выделяемого CO₂.

1.2. Исследование свойств керамики Hf(C,N) методом быстрого импульсного нагрева током. Конструкция ячейки с образцом

Как известно, карбонитрид гафния обладает металлической проводимостью и его электросопротивление увеличивается с ростом температуры. Для исследования карбонитрида использован метод нагрева коротким импульсом электрического тока (1–10 мкс) [11, 12], применимость которого к нагреву образцов токопроводящей керамики была рассмотрена в [13]. Особенности метода обеспечивают однородный объемный нагрев образца и получение однородного распределения температуры по образцу при сохранении конфигурации образца в твердой и жидкой фазах. Кратковременность нагрева позволяет сохранить состав образца. За счет скорости нагрева тепловые потери образца могут быть пренебрежимо малы, что в свою очередь дает возможность непосредственного определения удельной теплоемкости по введенной энергии и приросту температуры. Метод также позволяет измерить энтальпию плавления и удельное электросопротивление, отнесенное к исходным размерам образца.

Суть метода состоит в том, что проводящий образец нагревается одиночным импульсом тока до температуры выше точки плавления за время порядка единиц микросекунд. Согласно закону Джоуля–Ленца, тепловыделение в единице объема проводника составляет $\Delta E = j^2 \rho \Delta t$, где j – плотность тока, ρ – удельное сопротивление, Δt – время действия тока, или в интегральной форме для нагрева в течение времени t :

$$E(t) = \frac{1}{m_0} \int_0^t I(t)U(t)dt \approx \frac{1}{m} \sum_0^k I(t_i)U(t_i)\tau.$$

Здесь m – масса образца; t – текущее время; t_i – моменты дискретных измерений, которые выполняются с помощью цифрового осциллографа;

$U(t_i) = u(t_i) - L \frac{I(t_{i+1}) - I(t_i)}{\tau}$ – падение напряжения на активном сопротивлении образца; L – индуктивность; τ – период дискретизации цифрового осциллографа. При этом теплоемкость образца рассчитывается по формуле [14]

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

где $E(T)$ – энергия джоулеа нагрева; (t_i) , $(t_i + n\tau)$ – начало и конец i -го интервала времени; n – заданное число точек. Полученное значение C_p относится к средней температуре интервала $T_{\text{ref}} = (T(t_i + n\tau) + T(t_i))/2$.

Очевидно, что образец должен иметь постоянное поперечное сечение по длине, тогда плотность тока во всех этих сечениях будет одинаковая, обеспечивая одинаковые тепловыделение и температуру. Время нагрева не может быть слишком малым и должно быть достаточным для того, чтобы возмущения давления в образце, вызванные быстрым нагревом, успевали выровняться по всему образцу, т.е. время прохождения звуковой волны по образцу должно быть много меньше времени нагрева. При соблюдении этих условий температура и давление по образцу будут однородны.

Метод используется как для исследования металлов [11], так и для исследования графита и токопроводящей керамики [12, 13] до температур 5000–8000 К. В последнем случае, как показывают эксперименты, удастся нагреть хрупкие образцы карбидов, а также карбонитрида гафния до жидкого состояния без разрушения. Это обеспечивается, в частности, размещением пластинчатых образцов между пластинами стекла. О сохранности исходной геометрии образцов свидетельствуют повторяющиеся результаты экспериментов и плавные зависимости свойств образцов вне области фазовых переходов. Известно, что карбиды в интервале температур 293–1100 К – хрупкие вещества, при более высокой температуре переходят в пластическое состояние [15]. В настоящих экспериментах при температурах до ~1100 К разрушения спеченных образцов Hf(C,N) не происходило вследствие возможности расширения образца по всем направлениям благодаря конструкции ячейки и объемному тепловыделению в образце.

Температура измеряется по световому излучению на длине волны 856 нм. Используется оптический пирометр с пятном визирования 0.9 мм, который калибруется по температурной лампе при температуре 2515 К. Температурная шкала для более высоких температур воспроизводится

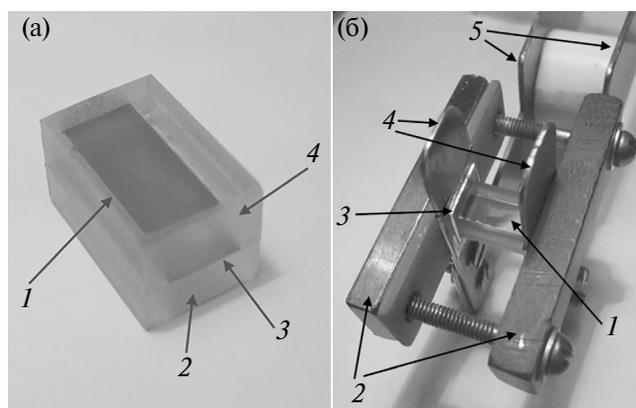


Рис. 1. Кварцевая ячейка с образцом карбонитрида Hf(C,N): (а) 1 – образец в виде пластинки, 2 – нижнее стекло, 3 – кончик образца, 4 – верхнее стекло; (б) – ячейка с образцом в токоподводах: 1 – кварцевая ячейка, 2 – струбцина, 3 – индиевые прокладки, 4 – гибкие тонкие электроды, 5 – токоподводы.

на основе формулы Планка с учетом нормальной спектральной излучательной способности $\epsilon_{\lambda l}$ поверхности Hf(C,N).

В качестве объектов исследования использовались образцы Hf(C,N) в виде тонких пластинок прямоугольной формы с размерами $0.1 \times 5 \times 13 \text{ мм}^3$, приготовленные из цилиндрического образца Hf(C,N) путем резки на станке Secotom-50 (Struers) и последующей обработки на шлифовально-полировальном станке Tegramin-25 (Struers) с целью утончения пластин от 1 до 0.1 мм.

Пластины Hf(C,N) размещались между двумя пластинами из кварцевого стекла КВ, имеющими размеры $(3.6\text{--}4) \times 8 \times 13 \text{ мм}^3$, и фиксировались с помощью клея УФ-твердения типа Bohle (рис. 1а). Щелевые зазоры между пластинами заполнялись полосками слюды толщиной 0.02 мм и заливались тем же клеем. Торцы ячейки шлифовались, и к ним через индиевые прокладки прижимались токоподводы (рис. 1б). Образец Hf(C,N) во время нагрева находился в замкнутом объеме, что приводило к росту давления в нем. Протекание тока вызывало появление пинчового давления – максимального на оси образца и нулевого на его поверхности. По оценкам [13] (для нагрева образца ZrC), которые можно применить и при нагреве Hf(C,N), суммарное давление на оси образца было ~10 МПа. Такое давление не вызывало существенного изменения свойств образца.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. Микроструктура, фазовый и химический состав Hf(C,N) после искрового плазменного спекания

Кристаллическая структура Hf(C,N) после ИПС соответствует пространственной группе $Fm\bar{3}m$ (225), параметр решетки составляет

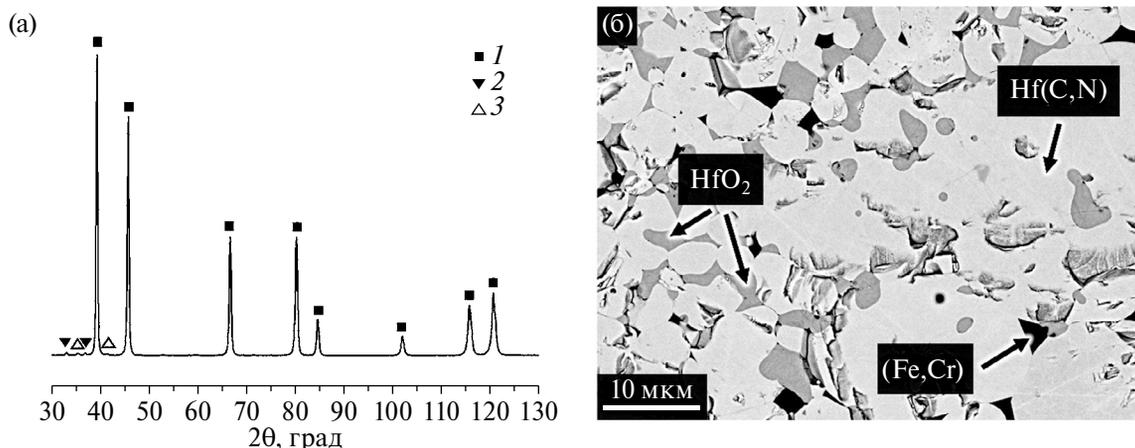


Рис. 2. Дифрактограмма (а) и фотография (б) микроструктуры $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$ после ИПС: 1 – $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$, $Fm\bar{3}m$ (225); 2 – HfO_2 , $P21/c$ (14); 3 – $P42/mmc$ (137).

0.4595 нм (рис. 2а). На дифрактограмме также присутствуют пики моноклинного и тетрагонального HfO_2 , наличие которых может быть связано как с содержанием кислорода в исходном порошке гафния, так и с окислением карбонитрида гафния в процессе консолидации. Плотность спеченной керамики, измеренная по методике, описанной в [10], составила 12.4 г/см^3 .

На рис. 2б показана микроструктура $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$ после ИПС. Образец характеризуется высоким значением относительной плотности (98% от теоретической), обнаруживаются включения HfO_2 (темно-серые области) и Fe, Cr (черные области). Согласно химическому анализу, содержание кислорода в консолидированных образцах не превышает 1 ± 0.1 вес. %. Количество связанного углерода в консолидированном образце соответствует количеству углерода в исходных смесях и составляет 3.7 ± 0.2 вес. %, при этом свободный углерод не был обнаружен, содержание азота – 1.2 ± 0.1 вес. %. Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что карбонитрид гафния имеет состав $\text{HfC}_{0.51}\text{N}_{0.32}$, что близко к результатам работы [10], в которой были получены образцы состава $\text{HfC}_{0.5}\text{N}_{0.35}$.

2.2. Температурные зависимости свойств карбонитрида гафния

Осциллограммы одного из экспериментов показаны на рис. 3. В данном эксперименте регистрируется свечение образца на длине волны 856 нм в направлении нормали к его поверхности, что позволяет измерить яркостную температуру поверхности образца. Для расчета истинной температуры необходимы данные об излучательных характеристиках поверхности – нормальной спектральной излучательной способности $\varepsilon_{\lambda n}$. Это видно из формулы для расчета истинной температуры [16]

$$T = \frac{C_2}{\lambda \ln \left[\frac{U_{0\lambda} \varepsilon_{\lambda n} \tau_{\lambda}}{U_{\lambda} \varepsilon_{\lambda n}^0 \tau_{\lambda}^0} \left(\exp \frac{C_2}{\lambda T_0} - 1 \right) + 1 \right]},$$

где $C_2 = 14388 \text{ мкм К}$ – постоянная в формуле Планка; $U_{0\lambda}$, U_{λ} – сигнал пирометра при калибровке и сигнал от образца; $\varepsilon_{\lambda n}$, $\varepsilon_{\lambda n}^0$ – нормальные спектральные излучательные способности поверхности образца и вольфрамовой ленты (лампа СИ 10–300); τ_{λ} – коэффициент пропускания защитного стекла (стекло удаляется при калибровке пирометра); $\tau_{\lambda}^0 \approx 0.92$ – коэффициент пропускания окна температурной лампы; $T_0 = 2515 \text{ К}$ – температура лампы СИ 10–300, по которой выполнялась калибровка пирометра.

Поверхность образца, с которой фиксировалось излучение, была свободна от клея. Экспериментальные или расчетные литературные данные об излучательных свойствах $\text{Hf}(\text{C},\text{N})$ авторам

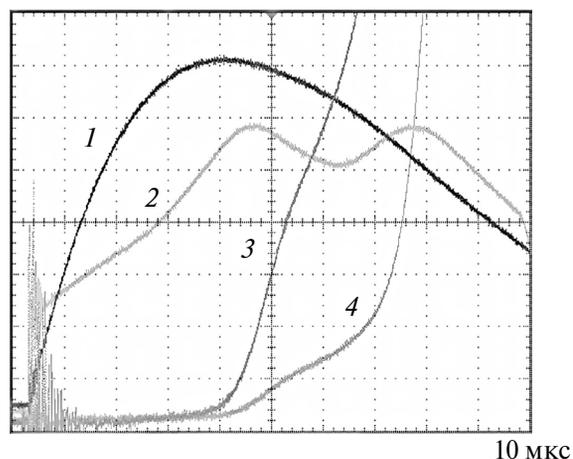


Рис. 3. Осциллограммы одного из экспериментов с HfCN : 1 – ток через образец (максимум – 33 кА); 2 – напряжение на образце (максимум – 2.7 кВ); 3 – излучение поверхности пластинки HfCN (высокая чувствительность); 4 – то же (малая чувствительность).

обнаружить не удалось. Оценим $\varepsilon_{\lambda n}$ поверхности образца на длине волны 856 нм.

Известно [17], что для HfC $\varepsilon_{\lambda n}$ на длине волны 856 нм при температуре 2900 К составляет ~ 0.59 и с ростом температуры падает (уменьшение при росте температуры от 2400 до 2900 К составляет 0.026 [17]). Исследования [17] проводились на образцах высокой плотности, полученных методом газофазного осаждения. Известно также [18], что $\varepsilon_{\lambda n}$ нитрида гафния HfN на длине волны 860 нм при 2192 К составляет около 0.87 и с повышением температуры растет (рост $\varepsilon_{\lambda n}$ при увеличении температуры от 1617 до 2192 К составил ~ 0.1). При этом в [18] отмечено, что причиной значительного роста $\varepsilon_{\lambda n}$ могло стать наблюдавшееся изменение поверхности образца после нагрева до 2192 К.

Анализ литературных данных [17–21] о высокотемпературных излучательных свойствах карбидов и нитридов металлов IV группы Периодической системы приводит к заключению, что $\varepsilon_{\lambda n}$ карбонитрида Hf(C,N), скорее всего, лежит в диапазоне 0.6–0.8. Примем, что для карбонитрида Hf(C,N) $\varepsilon_{\lambda n} = 0.7 \pm 0.1$ в твердой фазе вблизи температуры плавления и в жидкой фазе.

Используя принятое значение $\varepsilon_{\lambda n} = 0.7$, получаем зависимость температуры образца от времени, показанную на рис. 4. Начало и окончание плавления при 3700 и 4500 К определены с помощью геометрических построений, показанных на рисунке. Выполняя построения с заменой участков кривой $T(t)$ отрезками прямых (рис. 4), получаем температуру начала плавления 3700 К, окончания плавления – 4500 К. Обратим внимание на то, что последняя температура определена довольно условно, так как на этом участке кривой отсутствует прямолинейная зависимость, которую можно аппроксимировать прямолинейным отрезком, и, следовательно, наклон этого отрезка в определенных пределах выбирается произвольно.

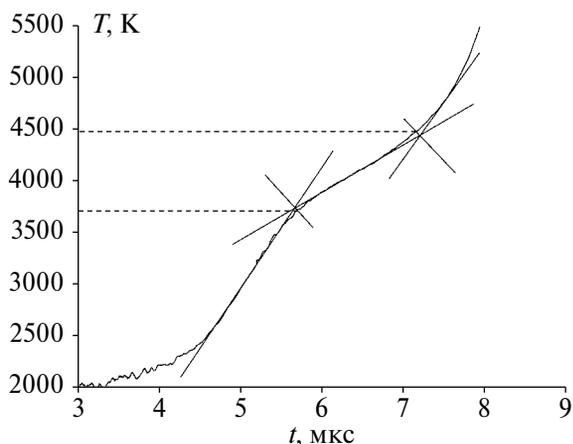


Рис. 4. Термограмма нагрева образца Hf(C,N): штриховые линии – начало и окончание плавления 3700 и 4500 К.

2.3. Энтальпия Hf(C,N)

Температурная зависимость энергии джоулева нагрева от температуры показана на рис. 5 сплошной линией. В данном случае отличие этой энергии от энтальпии меньше погрешности измерений, т.е. эта энергия приблизительно равна энтальпии образца [22].

Геометрические построения, подобные тем, которые выполнены на рис. 4, дают температуру начала плавления 3700 К и окончания плавления 4500 К. Энтальпии начала и окончания плавления равны $E_1 \approx 1.7$ кДж/г, $E_2 \approx 2.7$ кДж/г.

2.4. Теплоемкость Hf(C,N)

Зависимость теплоемкости от температуры показана на рис. 6. В интервале температур 2700–3400 К теплоемкость твердой фазы Hf(C,N) приблизительно постоянна и равна 0.6 Дж/(г К). Начиная с 3300 К и до начала плавления при ~ 3700 К теплоемкость растет и почти удваивается, что, как полагают авторы, может быть вызвано появлением дефектов Френкеля перед плавлением в условиях быстрого нагрева [13]. Такой рост C_p наблюдается при быстром нагреве до плавления многих металлов, карбидов и углерода. В жидкой фазе (после 4600 К) теплоемкость снижается до 0.35 Дж/(г К) при 5500 К.

2.5. Удельное электросопротивление Hf(C,N)

Зависимость удельного электросопротивления $\rho(T)$, отнесенного к начальным размерам образца, от температуры показана на рис. 7. Зависимость для твердой фазы имеет характерный

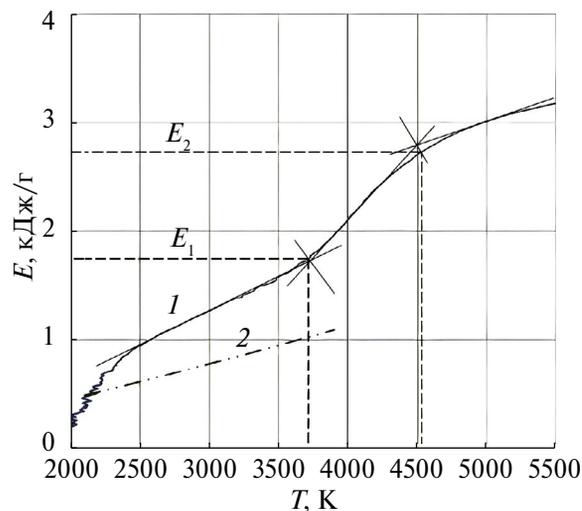


Рис. 5. Температурные зависимости энергии джоулева нагрева (энтальпии) Hf(C,N): 1 – сплошная линия, настоящая работа, $\varepsilon_{\lambda n} = 0.7$; 2 – экспериментальные данные для HfC [5], $\varepsilon_{\lambda n} = 0.6$; 3 – оценочные данные для твердой фазы HfC [23]; прямые аппроксимируют участки кривой.

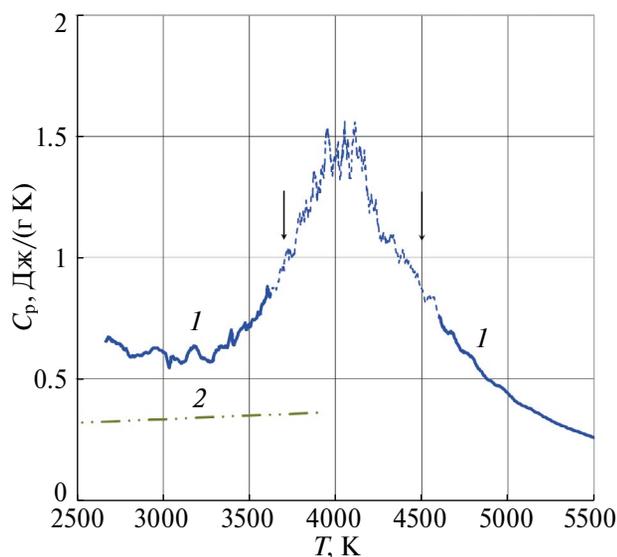


Рис. 6. Температурные зависимости теплоемкости Hf(C,N): 1 – данная работа, Hf(C,N), $\epsilon_{\lambda n} = 0.7$; 2 – оценка теплоемкости HfC [23]; пунктирные линии – области (на 100 К ниже и выше области плавления), в которых расчеты C_p недействительны; стрелки – начало и конец плавления.

колоколообразный вид для нагрева током образцов керамики, спеченных методом ИПС при более низкой температуре, чем температура исследования [13]. На рис. 7б показан температурный ход температурного коэффициента электросопротивления Hf(C,N), рассчитанного по той же схеме, что и теплоемкость.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Во всех приведенных выше зависимостях ключевую роль играет температура и точность ее определения. Однако в настоящее время оценить более точно $\epsilon_{\lambda n}$ и, следовательно, более точно измерить температуру в выполненном эксперименте не представляется возможным.

3.1. Плавление Hf(C,N)

Термограмма нагрева образца, рассчитанная для $\epsilon_{\lambda n} = 0.7$, показана на рис. 4. Там же выполнены построения, которые позволяют определить температуры начала и окончания плавления 3700 и 4500 К соответственно. Недостатком такого способа определения температур превращений является некоторая условность в аппроксимации участков графика $T(t)$ отрезками прямых, особенно в тех случаях, когда нет четко выделенных прямолинейных участков на графике и эти отрезки могут быть проведены с различными наклонами, например, в случае определения температуры окончания плавления на рис. 3. Здесь необходим анализ других свойств, например зависимости электросопротивления от температуры (рис. 7) или температурного коэффициента электросопротивления

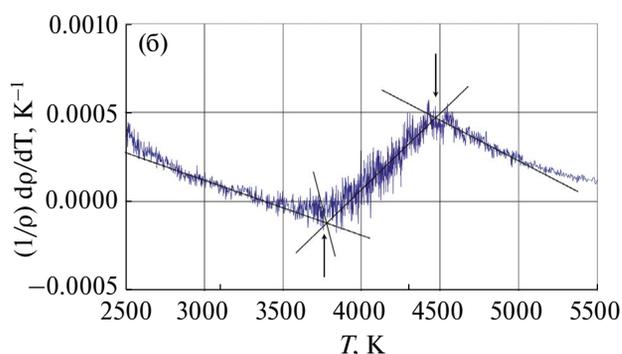
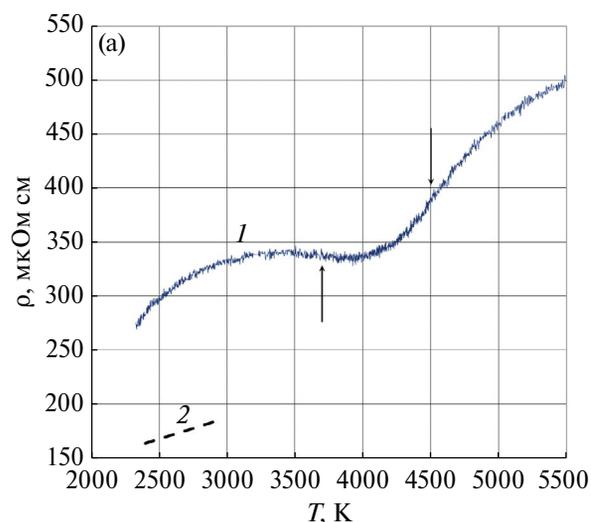


Рис. 7. Температурные зависимости (а) удельного электросопротивления $\rho(T)$: 1 – данная работа, Hf(C,N); 2 – данные [17] для твердой фазы HfC; (б) – температурного коэффициента электросопротивления Hf(C,N), прямые аппроксимируют участки кривой; стрелки – область плавления карбонитрида с началом при 3750 К, окончанием при 4480 К.

от температуры (рис. 7б). С помощью последней зависимости более точно определяется окончание плавления и начало жидкой фазы при температуре 4500 К (рис. 7б). Естественно принять эту температуру в качестве температуры полного расплавления вещества – температуры ликвидуса T_{liq} . Если для HfC появление жидкой фазы по электросопротивлению можно определить однозначно [5], то для Hf(C,N) появление жидкого состояния не может быть определено с той же точностью. С некоторой долей неопределенности (с использованием рис. 7б) это удалось выполнить.

Погрешность определения температуры состоит из инструментальной погрешности (погрешности пирометра) [16], равной ± 50 К при 3000 К и ± 80 К при 4000 К, и погрешности, связанной с неопределенностью выбора $\epsilon_{\lambda n}$ [16]

$$\frac{\delta T}{T} \approx \frac{\lambda T}{C_2} \frac{\delta \epsilon_{\lambda n}}{\epsilon_{\lambda n}}.$$

В данной работе выбрана $\varepsilon_{\lambda m} = 0.7$ и оценены пределы ее изменения в ± 0.1 , которые будем считать погрешностью $\varepsilon_{\lambda m}$.

Тогда суммарная погрешность, учитывающая погрешность излучательной способности, равна 140 К при 3700 К и 200 К при 4500 К. В этом случае $T_{\text{sol}} \approx 3700 \pm 140$ К, $T_{\text{liq}} \approx 4500 \pm 200$ К.

Если считать $\varepsilon_{\lambda m} = 0.6$ равной наименьшему значению из наиболее вероятного диапазона, то получаем $T_{\text{sol}} \approx 3830$ К и $T_{\text{liq}} \approx 4530$ К, т.е. температуру ликвидуса даже выше предсказанной в [8, 9] рекордной температуры плавления 4445 К. Однако начинаться плавление будет при температуре на ~ 700 К ниже. При $\varepsilon_{\lambda m} = 0.8$ температуры солидуса и ликвидуса составляют 3600 и 4400 К. Здесь уместно отметить, что использование клиновидной модели черного тела с напыленными слоями Hf(C,N) позволило бы однозначно определить T_{sol} и T_{liq} .

В [10] был выполнен эксперимент с одновременным нагревом постоянным током в графитовых ячейках образцов HfC и Hf(C,N), который по данным визуального и микроструктурного анализов показал плавление HfC и не показал следов плавления у Hf(C,N). Из этого эксперимента был сделан вывод, что T_m Hf(C,N) превосходит температуру плавления HfC. Однако по полученным в настоящей статье данным наибольшая $T_{\text{sol}} \approx 3830$ К (при $\varepsilon_{\lambda m} = 0.6$) карбонитрида Hf(C, N) ниже $T_{\text{sol}} \approx 4000$ К карбида гафния [5], т.е. карбонитрид должен был бы начать плавиться раньше карбида. Полученное противоречие можно разрешить, если предположить (другая интерпретация эксперимента [10]), что в эксперименте [10] происходило контактное плавление образца HfC, которое началось в зоне контакта HfC с углеродом при температуре эвтектики HfC + C, которая ниже T_{sol} карбида гафния. Действительно, в [4, 9, 18] приводятся температуры эвтектики $\text{HfC}_x + \text{C}$ $T_{\text{eut}} = 3446\text{--}3466$ К, которые ниже T_{sol} HfC и оценки $T_{\text{sol}} \approx 3700 \pm 140$ К для Hf(C,N) настоящей работы и очевидно ниже, чем возможная эвтектика Hf(C,N) + C (если такая имеется). Отметим, что при таком высоком уровне температур и малой толщине образцов ($\sim 1\text{--}2$ мм) контактное плавление происходило достаточно быстро, что и было зафиксировано в [10].

В целом зависимости на рис. 4–7 показывают, что фазовый переход в Hf(C,N) происходит в большем температурном интервале по сравнению с HfC (более размыт, чем у HfC) [5]. График на рис. 5 позволяет определить теплоту плавления Hf(C,N): $\Delta H = E_2 - E_1 \approx 2.7 - 1.7 = 1.0$ кДж/г, т.е. она немного выше, чем у HfC (0.8 кДж/г, [5]). В [9] приведены расчетные значения теплот плавления HfC_xN_y для различных составов, в частности, для состава $\text{HfC}_{0.56}\text{N}_{0.38}$, близкого к исследуемому, указано $\Delta H_{\text{calc}} = 141$ кДж/моль = 0.74 кДж/г,

что близко к представленному здесь значению. Там же для HfC_x ($0.8 < x < 1$) получено $\Delta H_{\text{calc}} \sim 0.7$ кДж/г, что в пределах погрешностей совпадает с данными [5].

3.2. Энтальпия и теплоемкость Hf(C,N)

Сопоставление полученных данных по энтальпии и теплоемкости для Hf(C,N) с такими же зависимостями для HfC [5] показывает, что плавление Hf(C,N) происходит в более широком интервале температур по сравнению с HfC. Теплота плавления Hf(C,N) 1.0 кДж/г примерно такая же, как у HfC. Теплоемкости этих двух веществ вдали от области плавления отдельно в твердой и отдельно в жидкой фазах практически совпадают. На рис. 5, 6 приведены оценки энтальпии и теплоемкости твердой фазы HfC [23]. Видно, что эти оценки лежат ниже полученных в настоящей работе данных для Hf(C,N).

3.3. Удельное электросопротивление

Колоколообразный вид зависимости $\rho(T)$ в твердой фазе (рис. 7а), т.е. рост и снижение удельного сопротивления с ростом температуры предположительно вызван тем, что при нагреве импульсом тока до температур выше температуры спекания происходит дальнейшее спекание образца и улучшение его структуры, приводящее к снижению ρ вплоть до начала плавления. С началом плавления и далее в жидкой фазе электросопротивление Hf(C,N) только растет.

Стрелками на рисунке обозначены температуры начала и окончания плавления, найденные по зависимостям, показанным на рис. 4, 5, 7б. В этих точках зависимость $\rho(T)$ особенностей не имеет. Данные для Hf(C,N) лежат значительно выше данных по электросопротивлению для $\text{HfC}_{0.99}$ [17] (рис. 7, линия 2), полученных стационарным методом на образцах, изготовленных осаждением из газовой фазы и имеющих низкую пористость (1.5%).

На рис. 7б отчетливо выделяется область плавления, границы которой совпадают с определенными ранее границами на рис. 4, 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью метода нагрева импульсом тока микросекундной длительности впервые исследованы температурные зависимости энтальпии, теплоемкости, удельного электросопротивления карбонитрида гафния $\text{HfC}_{0.5}\text{N}_{0.35}$ в интервале температур 2500–5500 К.

Данные об излучательной способности карбонитрида отсутствуют. Для расчета температуры в настоящей работе на основе анализа литературных данных для карбидов и нитридов металлов IV группы принято значение нормальной спектральной излучательной способности

$\text{HfC}_{0.51}\text{N}_{0.32}$, равное 0.7 ± 0.1 . Для этой излучательной способности температура солидуса составила 3700 ± 140 К, температура ликвидуса 4500 ± 200 К, теплота плавления карбонитрида – 1.0 кДж/г. При излучательной способности, в точности равной 0.7 , карбонитрид $\text{HfC}_{0.51}\text{N}_{0.32}$, как и предсказано в [8, 9], имеет наибольшую температуру ликвидуса 4500 К по сравнению с температурами ликвидуса наиболее тугоплавких веществ – HfC , TaC , $\text{Ta}_{0.8}\text{Hf}_{0.2}\text{C}$, лежащими в интервале 4100 – 4300 К. Однако температура солидуса $\text{HfC}_{0.51}\text{N}_{0.32} \sim 3700$ К значительно ниже температур солидуса перечисленных соединений.

Для окончательных выводов о температуре плавления $\text{HfC}_{0.5}\text{N}_{0.35}$ необходимо проведение экспериментов с моделью черного тела с напыленными слоями этого карбонитрида (как это ранее было выполнено для карбида циркония [24]). Это позволит исключить ошибки, связанные с выбором величины излучательной способности исследуемого соединения, и дать более точный результат для температуры плавления.

Работа поддержана Российским научным фондом (грант № 19-79-10280).

Авторы благодарят С.С. Онуфриева за помощь в проведении экспериментов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Cedillos-Barraza O., Manara D., Boboridis K. et al.* Investigating the Highest Melting Temperature Materials: a Laser Melting Study of the TaC–HfC System // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 37962.
- Андреевский Р.А., Стрельникова Н.С., Полторацкий Н.И. и др.* Точка плавления в системах ZrC–HfC, TaC–ZrC, TaC–HfC // Порошковая металлургия. 1967. № 1(49). С. 85.
- Андреевский Р.А.* Тугоплавкие соединения: новые подходы и результаты // *УФН.* 2017. Т. 187. № 3. С. 296.
- Sheindlin M., Falyakhov T., Petukhov S., Valyano G., Vasin A.* Recent Advances in the Study of High-temperature Behavior of Non-stoichiometric TaC_x, HfC_x, and ZrC_x Carbides in the Domain of Their Congruent Melting Point // *Adv. Appl. Ceram.* 2018. V. 117. P. 48.
- Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Valyano G.E., Muboyadzhyan S.A.* Thermophysical Properties for Hafnium Carbide (HfC) Versus Temperature from 2000 to 5000 K (Experiment) // *J. Mater. Sci.* 2020. V. 55. P. 13559.
- Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Valyano G.E., Nepapushhev A.A., Moskovskikh D.O.* Thermophysical Properties of Tantalum Carbide (TaC) within 2000–5500 K Temperature Range // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. P. 19655.
- Savvatimskiy A.I., Onufriev S.V., Muboyadzhyan S.A.* Thermophysical Properties of the Most Refractory Carbide Ta_{0.8}Hf_{0.2}C under High Temperatures (2000–5000 K) // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. P. 907.
- Hong Q.-J., van de Walle A.* Prediction of the Material with Highest Known Melting Point from ab initio Molecular Dynamics Calculations // *Phys. Rev. B.* 2015. V. 92. P. 020104.
- Ushakov S.V., Navrotsky A., Hong Q.-J., van de Walle A.* Carbides and Nitrides of Zirconium and Hafnium // *Materials.* 2019. V. 12. P. 2728.
- Buinevich V.S., Nepapushhev A.A., Moskovskikh D.O. et al.* Fabrication of Ultra-high-temperature Nonstoichiometric Hafnium Carbonitride via Combustion Synthesis and Spark Plasma Sintering // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 16068.
- Савватимский А.И., Коробенко В.Н.* Высокотемпературные свойства металлов атомной энергетики (цирконий, гафний и железо при плавлении и в жидком состоянии). М.: Изд. дом МЭИ, 2012. 216 с.
- Савватимский А.И., Онуфриев С.В.* Метод и техника исследования высокотемпературных свойств проводящих материалов в интересах ядерной энергетики // *Ядерная физика и инжиниринг.* 2015. Т. 6. № 11–12. С. 622.
- Савватимский А.И., Онуфриев С.В., Аристова Н.М.* Исследование физических свойств тугоплавких карбидов металлов IV и V групп Периодической таблицы Менделеева при быстром нагреве импульсом электрического тока // *УФН.* 2022. Т. 192. № 6. С. 642.
- Онуфриев С.В., Савватимский А.И.* Измерение теплоемкости проводящих веществ в условиях микросекундного нагрева импульсом тока // *ТВТ.* 2018. Т. 56. № 5. С. 704.
- Toth L.E.* Transition Metal Carbides and Nitrides. N.Y.–London: Acad. Press, 1971.
- Онуфриев С.В.* Измерение температуры веществ при быстром нагреве импульсом тока // *Изв. РАН. Сер. физическая.* 2018. Т. 82. № 4. С. 430.
- Западаева Т.Е., Петров В.А., Соколов В.В.* Излучательная способность стехиометрического карбида гафния при высоких температурах // *ТВТ.* 1980. Т. 18. № 1. С. 76.
- Riethof T.R., DeSantis V.J.* Techniques of Measuring Normal Spectral Emissivity of Conductive Refractory Compounds at High Temperatures // *Measurement of Thermal Radiation Properties of Solids* / Ed. Richmond J.C. Washington, 1963. NASA SP-31. P. 565.
- Данильянц Г.И., Кириллин А.В.* Излучательная способность нитридов при высоких температурах. Препринт № 1-265. М.: ОИВТ РАН, 1989. 33 с.
- Латышев Л.Н., Петров В.А., Чеховской В.Я., Шестаков Е.Н.* Излучательные свойства твердых материалов / Под ред. Шейндлина А.Е. М.: Энергия, 1974. 472 с.
- Touloukian Y.S., DeWitt R.S.* Thermal Radiative Properties. Nonmetallic Solids // *Thermophysical Properties of Matter* / Ed. Touloukian Y.S. V. 8. N.Y. – Washington: IFI/Plenum, 1972.
- Onufriev S.V., Savvatimskiy A.I., Muboyadzhyan S.A.* Investigation of Physical Properties of $0.9\text{ZrN} + 0.1\text{ZrO}_2$ Ceramics at 2000–4500 K by Current Pulse Heating // *Mater. Res. Express.* 2019. V. 6. P. 125554.
- Schick H.L.* Thermodynamics of Certain Refractory Compounds. N.Y. – London: Acad. Press, 1966.
- Kondratyev A., Muboyajan S., Onufriev S., Savvatimskiy A.* The Application of the Fast Pulse Heating Method for Investigation of Carbon-rich Side of Zr–C Phase Diagram under High Temperatures // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 631. P. 52.