

ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИБОРИДА ЦИРКОНИЯ ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ 2500–5000 К

С. В. Онуфриев^{a*}, А. И. Савватимский^{a,b**}

^a Объединенный институт высоких температур Российской академии наук
125412, Москва, Россия

^b Физический институт им. П. Н. Лебедева Российской академии наук
119991, Москва, Россия

Поступила в редакцию 2 июня 2024 г.,
после переработки 30 июня 2024 г.
Принята к публикации 1 июля 2024 г.

Представлены результаты измерения свойств диборида циркония ZrB_2 в интервале температур 2500–5000 К: энтальпии, теплоты плавления, теплоемкости, удельного электросопротивления. Данные для жидкой фазы получены впервые. Исследование выполнено методом нагрева импульсом тока микросекундной длительности — методом «взрыва проводников» Лебедева на пластинках спеченного ZrB_2 . Измеренная температура начала плавления диборида, 3400–3440 К, согласуется с фазовой диаграммой В–Zr. Установлено, что при 3000 К теплоемкость $C_p = 2$ Дж/г·К в два раза больше экстраполированных низкотемпературных справочных данных, а в жидкой фазе наблюдается монотонное снижение C_p от 2 до 1.5 Дж/г·К (при 5000 К). Для объяснения расхождений используется гипотеза об определяющей роли дефектов Френкеля в области плавления быстро нагреваемого вещества.

DOI: 10.31857/S0044451024110075

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время активно исследуются сверхвысокотемпературные материалы, имеющие температуру плавления 3300 К и выше, работоспособные при температурах до 2000–2300 К [1]. Эти материалы находят применение в ракетно-космической технике и ядерной энергетике. К веществам, обладающим такими свойствами, относятся карбиды, нитриды, бориды металлов, среди которых бориды циркония и гафния считаются наиболее стойкими к окислению. Диборид циркония ZrB_2 — химическое соединение с молярной массой 112.846 г/моль, имеющее высокую электро- и теплопроводность, высокую температуру плавления (примерно 3500 К) и обладающее высокой прочностью, твердостью и химической стойкостью. Борид циркония ZrB_2 является одним из самых легких соединений (расчетная плот-

ность 6.09 г/см³), используемых в качестве тепловой защиты в авиации и космонавтике. Также известно, что из-за высокого сечения захвата нейтронов бориды используются в ядерной технике в качестве материалов регулирующих стержней и для защиты от ядерных излучений [2]. Благодаря стойкости в расплавах металлов и высокой теплопроводности диборид циркония используется для изготовления накопителей термонапар в сталелитейном производстве.

Однако, несмотря на востребованность диборида циркония, его свойства при высоких температурах изучены недостаточно. До сих пор отсутствуют достоверные экспериментальные сведения об энтальпии, теплоемкости C_p и электросопротивлении твердой фазы ZrB_2 при температурах, близких к температуре плавления, для которых имеются только оценочные данные. Более того, в литературе полностью отсутствуют экспериментальные данные о физических свойствах ZrB_2 в жидком состоянии. Для получения указанных сведений нами выполнен эксперимент при быстром (микросекундном) нагреве пластинок борида ZrB_2 импульсом электрического тока.

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

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

Исследование высокотемпературных свойств тугоплавких и сверхтугоплавких веществ с температурами плавления более 3000 К целесообразно проводить импульсными методами токового или лазерного нагрева. Эти методы позволяют исследовать твердую фазу, область плавления и жидкую фазу с временами нагрева от единиц микросекунд до сотен миллисекунд. При этом, на наш взгляд, предпочтительным является метод нагрева импульсом тока, так как здесь обеспечивается объемный нагрев, который, в отличие от поверхностного лазерного нагрева, при соблюдении определенных условий может быть однородным, что обеспечивает однородное состояние вещества. Наиболее удобным, не требующим введения поправки на потери тепла излучением является метод нагрева импульсом тока микросекундной длительности.

Это так называемый «взрывной» метод нагрева проводников [3], у истоков создания которого стоял Сергей Владимирович Лебедев (1913–1990).

Авторы фактически продолжают подобные экспериментальные работы с применением этого метода на новом уровне: с применением цифровой техники регистрации быстропротекающих процессов.

Метод позволяет получить однородное состояние проводника в ходе нагрева при определенных соотношениях между толщиной проводника (обычно десятки–сотни микрометров), его электропроводностью, плотностью тока и временем нагрева [4,5]. При малом времени нагрева сохраняется модель черного тела — цилиндрическая [5] или клиновидная [6] в твердой и жидкой фазах, что позволяет измерить излучательную способность и истинную температуру вещества.

Здесь необходимо отметить, что температура T_m плавления вещества одинакова как для стационарного нагрева, так и для быстрого микросекундного нагрева. Это подтверждается во многих наших экспериментах как для металлов, так и для карбидов. Однако в некоторых работах [7] утверждалось, что при быстром нагреве может происходить «перегрев» металла, с увеличением его температуры плавления на «сотни градусов». Наш прямой эксперимент [8] с быстрым микросекундным нагревом танталовой фольги (в виде модели черного тела) показал, что температура плавления тантала остается равной ее стационарному значению. В то же время установлено, что при длительности нагрева в единицы микросекунд разность температур между поверхностью плавящегося образца и его сердцевинной составляет около 20 К [6]. Эта разность выравнивается по сечению проводника за время примерно 0.2 мкс.

Вместе с тем изучение полиморфных переходов показывает, что измеренная температура перехода зависит от его характера: в случае мартенситного перехода, например α - β -перехода в цирконии, его температура и введенная энергия остаются такими же, как и при стационарном нагреве [4]. В случае медленного диффузионного перехода, например для нихрома X20H80, температура перехода смещалась на 1000 К выше стационарного значения [9].

Помимо этих эффектов, при быстром токовом нагреве обнаружены аномально высокий рост теплоемкости и повышенная электронная эмиссия металлов перед плавлением [3]. Предположительно, причиной аномального роста теплоемкости может быть появление в объеме вещества за короткое время перед плавлением парных дефектов Френкеля — междоузельный атом + вакансия, которые вносят свой вклад в разрушение решетки при плавлении [3]. Для образования такого парного дефекта в металле необходима энергия, значительно большая, чем для образования вакансии, что должно привести к дополнительному росту теплоемкости по сравнению со стационарным нагревом, когда в основном образуются вакансии. Аномальный рост теплоемкости вблизи начала плавления твердой фазы наблюдается также и в случае нагрева графита [10] и карбидов [11]. Перестройка решетки вызывает перестройку электронной подсистемы, что может служить причиной аномального роста электронной эмиссии в этой области состояний.

Сверхтугоплавкая керамика, к которой относится диборид циркония, изготавливается тремя основными способами: 1) методом прессования и спекания порошков; 2) методом напыления, например магнетронного напыления; 3) методом осаждения из реагирующей газовой фазы. В последнее время развивается также метод золь-гель [12]. От способа изготовления зависит размер зерен, пористость керамики и выбор толщины исследуемых образцов. Первым методом обычно получают керамику с размером зерен в десятки микрометров, что приводит к необходимости использования сравнительно массивных образцов толщиной в сотни микрометров. Вторым методом позволяет получать образцы с размером зерен в десятые доли микрометров, что дает возможность исследовать пленочные образцы толщиной в единицы микрометров. Третий метод также позволяет получать пленочные покрытия с малым размером зерен. Очень малый размер зерен дает технология золь-гель.

В настоящей работе исследованы спеченные образцы диборида циркония толщиной 100–120 мкм.

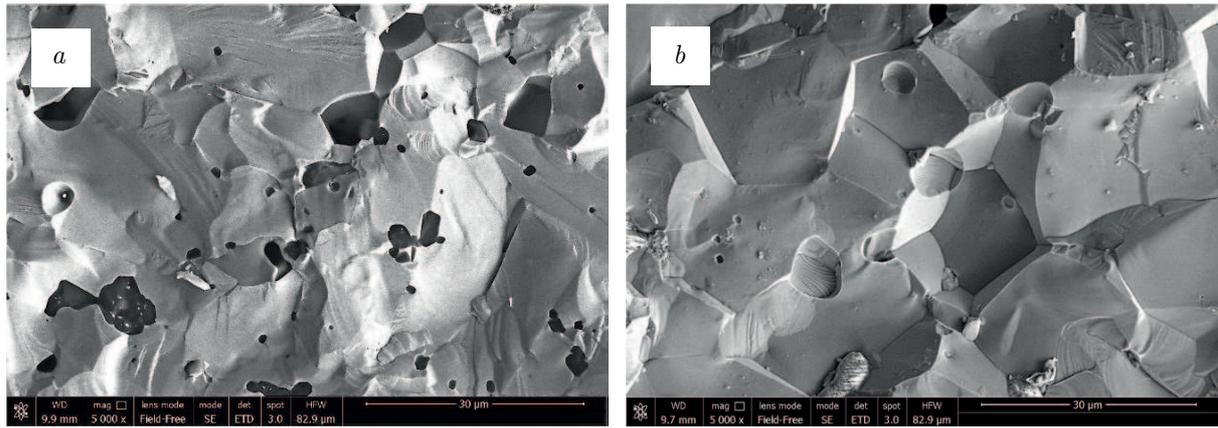


Рис. 1. *a* — Микроструктура образца № 1. *b* — Микроструктура образца № 2

2. МЕТОД ИЗМЕРЕНИЙ И УСТАНОВКА

Метод измерений и описание установки, включая описание быстродействующего пирометра, представлены в ряде публикаций [4, 13–15]. Импульс тока, нагревающий образец, формируется при разряде батареи высоковольтных конденсаторов через последовательно соединенные балластное сопротивление и образец. С помощью цифрового осциллографа регистрируются ток I через образец, напряжение u на образце и сигнал пирометра U_p .

Здесь мы приведем соотношения, необходимые для расчета следующих определяемых в эксперименте величин.

1) Энергия джоулева нагрева, рассеянная в образце (энтальпия),

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

где m — масса образца, $U(t_i) = u(t_i) - u_{ind}(t_i)$ — падение напряжения на активном сопротивлении образца, $u_{ind}(t_i)$ — индуктивная составляющая напряжения на образце, $k = t/\delta t$, где δt — период дискретизации цифрового осциллографа. При стандартном значении $\delta t = 2$ нс и развертке осциллографа 20 мкс число точек на развертку составит $k = 10^4$.

2) Температура образца [14]

$$T(t) = \frac{C_2}{\lambda \ln \left[\frac{U_0 \varepsilon_{\lambda n} \tau_{\lambda}}{U_p(t) \varepsilon_{\lambda n}^0 \tau_{\lambda}^0} \left(\exp \left(\frac{C_2}{\lambda T_0} \right) - 1 \right) + 1 \right]}, \quad (2)$$

где C_2 — постоянная в формуле Планка, U_0 и $U_p(t)$ — сигнал пирометра при калибровке и сигнал от образца, $\varepsilon_{\lambda n}$ и $\varepsilon_{\lambda n}^0$ — нормальные спектральные излучательные способности поверхности образца и вольфрамовой ленты лампы СИ-10-300, $\tau_{\lambda} = \prod \tau_{i\lambda}$ — суммарный коэффициент пропускания верхней пла-

стины ячейки ($\tau_{1\lambda}$, см. ниже) и защитного стекла ($\tau_{2\lambda}$) — элементов, которые удаляются во время калибровки пирометра, $\tau_{\lambda}^0 \approx 0.92$ — коэффициент пропускания окна температурной лампы, $T_0 = 2515$ К — температура вольфрамовой ленты лампы СИ-10-300, при которой проводится калибровка пирометра. Коэффициенты пропускания $\tau_{i\lambda}$ измерялись с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-240 на длине волны пирометра 856 нм.

3) Удельная изобарная теплоемкость [15]

$$C_p(T) = \frac{E(T(t_i + n\tau)) - E(T(t_i))}{T(t_i + n\tau) - T(t_i)}, \quad (3)$$

где $E(T(t))$ — энергия джоулева нагрева (1), t_i и $t_i + n\tau$ — начало и конец i -го интервала времени, n — заданное число точек. Обычно берется 150 точек, что соответствует интервалу температур 150–250 К. Полученное значение C_p относится к средней температуре интервала

$$T_{ref} = [T(t_i + n\tau) + T(t_i)]/2.$$

4) Удельное электросопротивление, отнесенное к исходным размерам образца,

$$\rho(T) = R(T) \frac{S_0}{L_0}, \quad (4)$$

где R — активное сопротивление образца, S_0 и L_0 — исходные площадь поперечного сечения и длина образца.

Погрешности этих величин составляют 7–10 % для энергии в зависимости от однородности и качества образцов (для металлов эта погрешность равна 5 %), 15 % для теплоты плавления, 80–100 К для температуры 4000 К без учета погрешности излучательной способности, 20 % (для твердой фазы) и 30 % (для жидкой фазы) для теплоемкости, 7–10 % для удельного электросопротивления. Погрешность измерения температуры, учитывающая

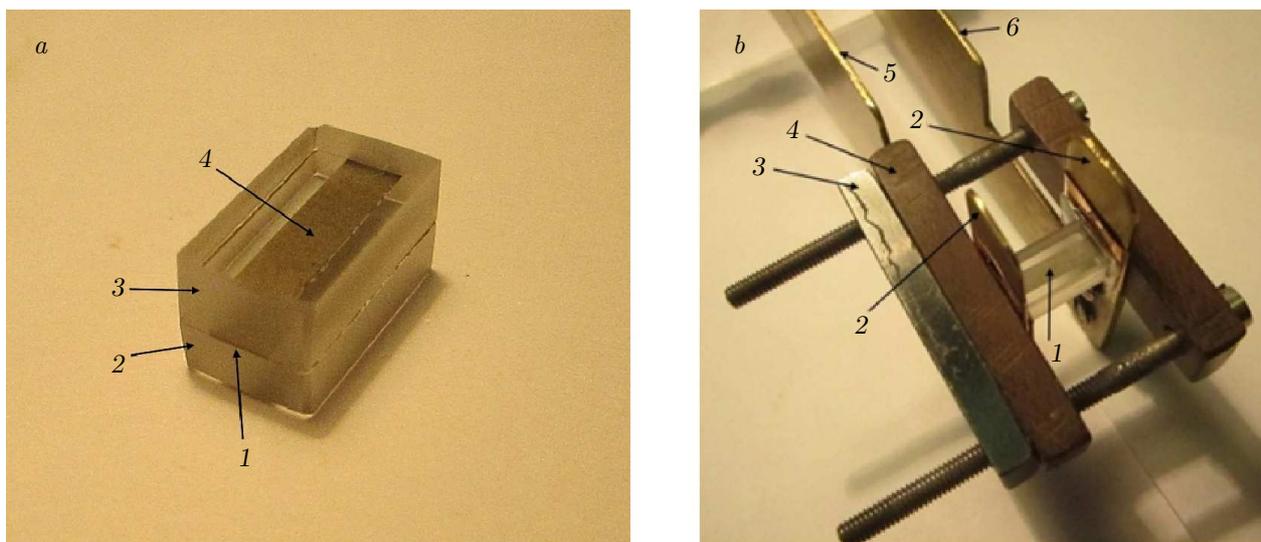


Рис. 2. *a* — Ячейка из кварцевого стекла с образцом ZrB_2 : 1 — торец пластинки ZrB_2 (шлифовка заподлицо с торцами кварцевых стекол); 2 — нижняя пластина (толщина 3.3 мм); 3 — верхняя пластина (толщина 4 мм); 4 — пластинка ZrB_2 шириной 4 мм. *b* — Ячейка с образцом зажатая в токоподводах: 1 — образец диборида внутри кварцевой ячейки; 2 — латунные токоподводы; 3 — стальная пластина; 4 — пластина текстолита; 5, 6 — латунные электроды

погрешность излучательной способности, выражается формулой

$$\frac{\delta T}{T} = \frac{\lambda T}{C_2} \frac{\delta \varepsilon_{\lambda n}}{\varepsilon_{\lambda n}},$$

где обозначения такие же, как в формуле (2).

3. ОБРАЗЦЫ

Были исследованы образцы ZrB_2 двух разных изготовителей — образец № 1 и образец № 2. В табл. 1 указаны основные характеристики исходных заготовок, из которых изготавливали образцы.

Эти заготовки разрезали с помощью электроэрозионной резки на пластины $0.5 \times (3-4) \times 15 \text{ мм}^3$, которые затем шлифовали алмазными пастами до размера $(0.1-0.12) \times (3-4) \times 15 \text{ мм}^3$.

Анализ микроструктуры поверхностей изломов образцов № 1 и № 2, а также оценка элементного состава этой поверхности для образца № 1 методом EDS (energy dispersive spectroscopy) проводились на растровом электронном микроскопе Nova NanoSem 650 с использованием детектора вторичных электронов, кольцевого детектора обратно-рассеянных электронов и системы энерго-дисперсионного анализа EDAX. Характерный вид микроструктуры излома образцов представлен на рис. 1.

Поверхность излома образца № 1 (рис. 1*a*) имеет преимущественно транскристаллитный характер и сложена из плотно прилегающих друг к другу зерен размерами 5–20 мкм. На поверхности излома при-

сутствуют включения (темного цвета) и полости, образовавшиеся, видимо, из-за выкрашивания некоторой части этих включений. Их размеры колеблются от субмикронных до микронных, объемное содержание темных включений ограничено (3–3.5%). Оценка содержания химических элементов как во включениях, так и при сканировании по площадям $100 \times 50 \text{ мкм}^2$ приведена в табл. 2. Примесные элементы Fe, Co и Mg сосредоточены преимущественно в темных включениях, и их концентрации сильно колеблются. Однако можно оценить приблизительное суммарное содержание этих элементов, которое составляет менее 0.15 мас. %. Алюминий и вольфрам в малых количествах стабильно фиксируются на всей поверхности излома.

Согласно табл. 2, массовая доля ZrB_2 в образце № 1 (оценка по площади) составила 98.7%. Для этих участков отношение $B/Zr \approx 2.72$, для темных включений $B/Zr \approx 17.1$, т. е. образец содержал ZrB_2 и, возможно, свободный бор, ZrB_{12} и бориды примесных металлов.

Поверхность излома образца № 2 (рис. 1*b*) имеет смешанный характер — зернограничный и внутризеренный. На поверхности наблюдаются плотно прилегающие друг к другу зерна с линейными размерами 5–30 мкм, а также отдельные включения субмикронных и микронных размеров. В табл. 3 приведена массовая доля примесей в образце № 2 согласно сертификату изготовителя. Доля ZrB_2 составляет 99.898 мас. %.

Таблица 1. Сведения о заготовках для изготовления образцов

Номер образца	Исходная заготовка диск	Чистота материала, мас. %	Плотность, г/см ³	Пористость*, %
1	диаметр 85 мм толщина 16 мм, метод спекания	98 ZrB ₂	5.607	7.9
2	диаметр 50 мм толщина 3 мм, метод спекания	Не менее 99.5 ZrB ₂	5.858	3.8

Примечание.* — плотность ZrB₂ 6.09 г/см³ [16].

Таблица 2. Содержание элементов в образце № 1

Элемент	Область 100 × 500 мкм ²		Темное включение	
	Мас. %	Ат. %	Мас. %	Ат. %
B	24.03	72.61	63.67	93.01
Al	0.41	0.50	1.42	0.83
W	0.90	0.16	1.23	0.11
Zr	74.65	26.73	31.38	5.43
Fe	—	—	0.50	0.14
Co	—	—	1.80	0.48

Рентгенофазовый анализ образца №2 показал, что он состоит из 99.3% гексагонального ZrB₂ и 0.7% моноклинного ZrO₂ и содержит 66.3 ат. % бора, 33.3 ат. % Zr и 0.4 ат. % кислорода. Таким образом, этот образец имеет более высокую чистоту, меньшую пористость и стехиометрический состав (B/Zr = 1.99) по сравнению с образцом №1.

По данным справочников диборид циркония (хрупкий при комнатной и более высокой температуре материал) становится пластичным при $T > 1400$ К. Для того чтобы в токоподводах зажать с торцов тонкую пластинку диборида (ток пропускается вдоль образца), ее предварительно клеивали в ячейку, состоящую из двух стеклянных пластин $(3.3-4) \times 8 \times 15$ мм³, вид которой показан на рис. 2а. Ячейка размещалась между токоподводами высоковольтной установки и зажималась через медные и индиевые прокладки (рис. 2б). Температура измерялась на плоской поверхности образца сквозь верхнее кварцевое стекло, пропускание которого учитывалось. Для склейки использовался клей Bohle ультрафиолетового отверждения.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 3 показан типичный вид осциллограмм (развертка 10 мкс), полученных в эксперименте с ZrB₂.

На осциллограммах отсутствуют резкие изломы, скачки, что свидетельствует о том, что нагрев об-

Таблица 3. Массовая доля примесей в образце № 2

Mg	Al	Si	Ca	Ti	Cr
0.0055	0.0012	0.0026	0.0066	0.0059	0.0043
Mn	Fe	Co	Ni	Hf	W
0.002	0.027	0.0029	0.004	0.0064	0.034

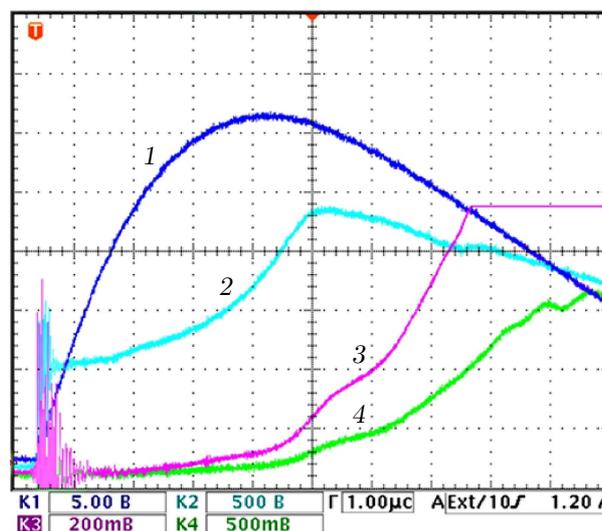


Рис. 3. Осциллограммы: 1 — ток I (максимальное значение 29 кА); 2 — напряжение на образце U ; 3 — сигнал $U_p(t)$ пирометра; 4 — сигнал пирометра при низкой чувствительности. Используется запись сигнала пирометра на двух каналах для расширения динамического диапазона пирометра [17]

разца в твердой фазе, его плавление и нагрев жидкой фазы происходили без разрушения образца или ячейки. Это говорит о том, что конструкция ячейки и способ нагрева (объемный нагрев) позволяют проводить эксперименты с хрупкими образцами, и косвенно свидетельствует об однородности нагрева. Игрет роль также высокая термостойкость образцов ZrB_2 , обусловленная их высокой теплопроводностью [1].

На осциллограммах 3, 4 между 5-й и 7-й микросекундами от начала развертки наблюдается наклонное «плато плавления»: в какой-то момент времени скорость изменения сигнала пирометра падает, хотя энергия продолжает выделяться в образце. Естественно определить этот момент как начало плавления образца. После того как образец полностью расплавится, скорость роста температуры уже жидкой фазы возрастает. Таким образом, появляется площадка плавления, которая позволяет определить температуры начала и окончания плавления.

На рис. 4 показаны термограммы нагрева образцов № 1 и № 2 с определением температур фазового перехода — плавления. Термограммы рассчитаны по формуле (2).

Для определения точек начала и окончания плавления участки термограммы в окрестности плавления и саму область плавления аппроксимируют прямыми и находят точки пересечения биссектрис образовавшихся углов с термограммой, как это показано на рис. 4. Эти особые точки термограммы равноудалены от прямых, аппроксимирующих соседние участки термограммы, относящиеся к разным фазам. Эти точки принимаются в качестве точек начала и окончания плавления.

Для образца № 1 и образца № 2 температуры начала плавления соответственно 3440 и 3400 К (и отдельно окончания плавления 3720 и 3750 К) согласуются в пределах погрешности измерений.

С помощью пирометра регистрируется яркостная температура поверхности образца на длине волны $\lambda = 856$ нм. Для определения истинной температуры и построения термограмм (рис. 4) необходимо знать нормальную излучательную способность $\varepsilon_{\lambda n}$. Как известно, $\varepsilon_{\lambda n}$ изменяется с изменением длины волны и ростом температуры и зависит от состава и состояния поверхности образца. Обычно используются литературные данные. Для ZrB_2 такие данные приведены в [18–24]. В работе [18] исследовали массивные образцы ZrB_2 с высокой пористостью примерно 24 % (плотность 4.5 г/см³), полученные методом холодного прессования. Измерение нормальной излучательной способности на длине волны 650 нм

показало, что она линейно убывает от 0.76 до 0.68 с ростом температуры от 1300 до 1900 К. Исследования на спеченном компактном образце диборида циркония, содержащем 3 % вольфрама и 8 % кислорода, были выполнены в работе [19], результаты которой качественно противоречат результатам работы [18]: в [19] излучательная способность на той же длине волны с ростом температуры от 1604 до 2480 К не снижается, как в [18], а растет от 0.72 до 0.84. В [19] для нашей длины волны 856 нм в том же интервале температур величина $\varepsilon_{\lambda n}$ растет от 0.61 до 0.77.

Ряд исследований был выполнен на порошковых образцах ZrB_2 , нанесенных на нагреваемый металлический проводник. В работе [20] исследовали излучательную способность ZrB_2 в виде покрытия на танталовом стержне. Было установлено, что для $\lambda = 655$ нм в интервале температур 900–1700 К она постоянна и равна 0.7. О чистоте материала покрытия и его пористости сведения в [20] отсутствуют. Учитывая погрешности измерений, можно считать, что данные работ [18] и [20] не противоречат друг другу. Результаты исследований [20, 21] представлены в [23]. Установлено, что для $\lambda = 655$ нм в интервале температур 1073–1873 К излучательная способность ZrB_2 слабо растет от 0.89 до 0.91. Причиной высоких значений излучательной способности, полученных в [21, 22], могли быть методические погрешности, рассмотренные в работе [24] — попадание излучения нагретых частей установки в измерительный тракт.

Таким образом, мы видим, что сведения об излучательной способности в основном приводятся для длин волн 650–655 нм. Они противоречивы и ограничены сравнительно невысокими температурами. Работа [19] — единственная, в которой исследования выполнены в спектральном интервале 0.4–5 мкм, покрывающем нашу длину волны 856 нм. С учетом совокупности сведений об излучательной способности в настоящей работе принято, что излучательная способность для твердой и жидкой фаз диборида на длине волны 856 нм равна 0.7. Расчет температур в настоящей работе выполнен для этой излучательной способности. Как видно из формулы (2), расчетная температура при прочих равных условиях будет падать с увеличением $\varepsilon_{\lambda n}$ и наоборот расти с уменьшением $\varepsilon_{\lambda n}$.

Эксперименты с двумя типами образцов дали примерно одинаковые результаты: повторяющиеся термограммы нагрева (рис. 4), повторяющиеся температурные зависимости энергии нагрева, рассеянной в образце (энтальпии) (рис. 5), зависимости теп-

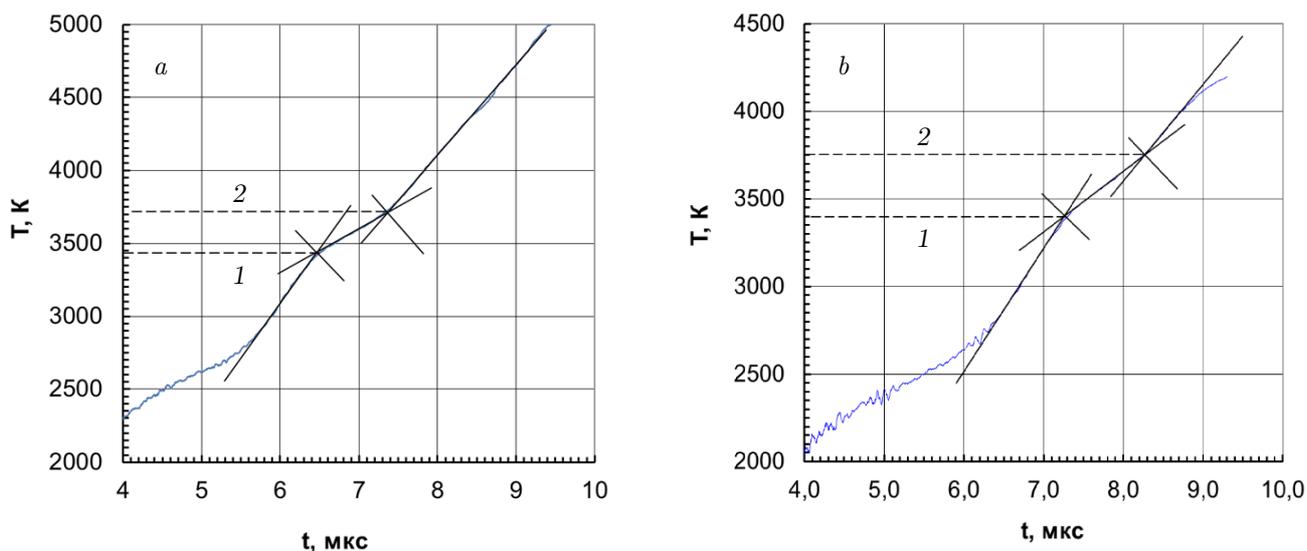


Рис. 4. *a* — Термограмма нагрева образца № 1 с определением интервала плавления: 1 и 2 — начало и окончание плавления (3440 и 3710 К). Скорость нагрева выше, чем для образца № 2. *b* — Термограмма нагрева образца № 2 с определением температурного интервала плавления: 1 и 2 — начало и окончание плавления (3400 и 3750 К)

лоемкости (рис. 6) и удельного электросопротивления (рис. 7).

Для образца № 1 данные получены в большем интервале температур, поэтому в основном анализируются температурные зависимости свойств этого типа образцов.

На рис. 5 показаны кривые изменения энергии E джоулева нагрева, рассеянной в образце (энтальпии), от температуры. На этом графике штриховыми линиями 5, 6 обозначены найденные по рис. 4б температуры начала и окончания плавления ZrB_2 , а линиями 7, 8 — соответствующие энергии.

Отметим, что энергия нагрева для жидкой области ZrB_2 (выше 4000 К), измеренная в эксперименте, гораздо больше, чем расчетные значения (линии 3 и 4). Для области температур вблизи 2500 К картина обратная: эксперимент дает более низкие значения энергии нагрева.

На рис. 6 приведены температурные зависимости теплоемкости при постоянном давлении, C_p , образцов диборида циркония. Виден характерный подъем кривой $C_p(T)$ перед плавлением с 2 до 2.5 Дж/(г·К) при росте температуры от 3000 до 3300 К и резкое снижение после плавления — от 2.5 до ≈ 2 Дж/(г·К) при уменьшении температуры от 3800 до 4000 К. По мнению авторов, эти эффекты связаны с образованием дефектов Френкеля в твердой фазе перед плавлением и их исчезновением после плавления.

Отметим, что рост теплоемкости (как и ее уменьшение после плавления) по условиям измерений, рассмотренных в работе [15], нужно рассматривать только вне температурного интервала 3340–3810 К.

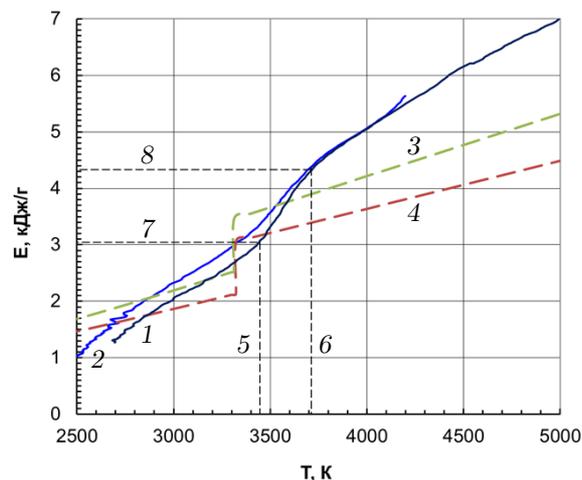


Рис. 5. Температурные зависимости удельной энергии джоулева нагрева для образцов ZrB_2 (энтальпии): 1 — образец № 1; 2 — образец № 2; 3 — расчетные данные [25]; 4 — расчетные данные [26]; 5 и 6 — температуры начала T_{m1} и окончания T_{m2} плавления образца № 1; 7 и 8 — соответствующие этим температурам энергии. Теплота плавления $\Delta E = 1.27$ кДж/г (143 кДж/моль)

Отметим еще одну особенность теплоемкости, которая наблюдается для диборида циркония и ранее наблюдалась для карбидов: это — уменьшение C_p после плавления ниже, чем C_p твердого состояния, до плавления. Это можно объяснить, с одной стороны, тем, что исследуемые образцы до проведения эксперимента не отжигались. Следовательно, они несли в себе все исходные дефекты, в то время как после плавления большинство этих дефектов «отжигалось» в области плавления. С другой сто-

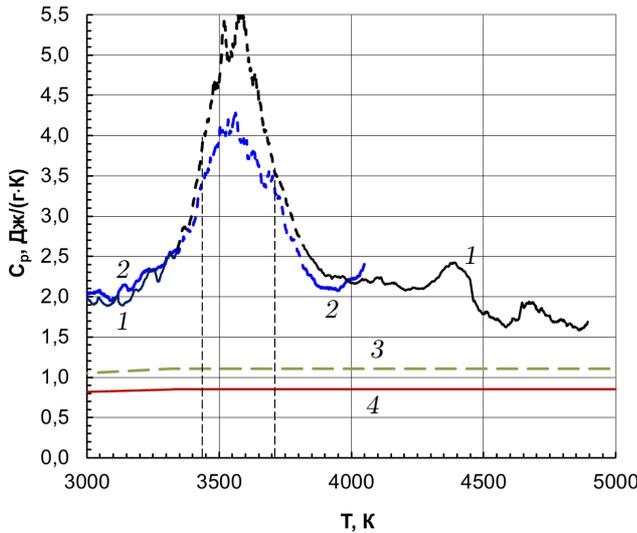


Рис. 6. Зависимости теплоемкости образцов ZrB_2 от температуры: 1 — образец № 1; 2 — образец № 2; 3 — расчетные значения [25]; 4 — расчетные значения [26]. Для образца № 1 область плавления лежит между двумя вертикальными штриховыми линиями 3440 и 3710 К. Штриховые участки кривых 1, 2 в области плавления имеют иллюстративный характер [15]

роны, за время после окончания плавления (около 2 мкс) в жидкости предположительно исчезают дефекты Френкеля.

Образец № 1 был исследован при более высокой скорости нагрева, это позволило фиксировать теплоемкость жидкой фазы при более высокой температуре.

На рис. 7 приведены температурные зависимости удельного электросопротивления диборида циркония. Штриховыми линиями 3 и 4 показаны температуры начала и окончания плавления образца № 1, а 5 и 6 — сопротивление образца в твердой фазе перед плавлением и в жидкой фазе после плавления (отнесено к исходным размерам образца).

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

5.1. Оценка давления, возникающего при импульсном нагреве

Нагрев и расширение образца в стеклянной ячейке приводит к появлению импульсного давления в образце. Для оценки этого давления пренебрежем слоем клея, отделяющим образец от пластин ячейки, и воспользуемся оценкой динамического давления P_d , возникающего при движении поршня (образца) в среде (в стекле) [11, 17, 27]:

$$P_d = zU_b, \tag{5}$$

где $z = \gamma_s c$ — волновое сопротивление среды, γ_s и c — плотность среды и скорость звука в среде, в ко-

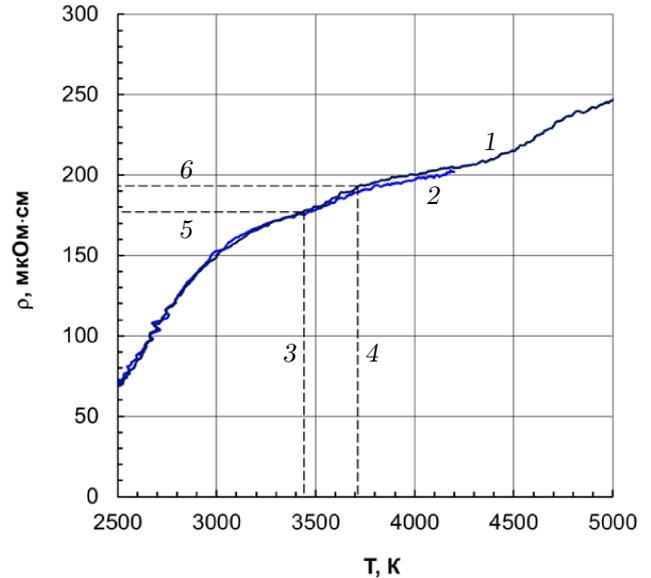


Рис. 7. Зависимости удельного электросопротивления образцов ZrB_2 от температуры. Удельное сопротивление отнесено к исходным размерам образцов: 1 — образец № 1; 2 — образец № 2. Область плавления 3–4 (3440–3710 К) выделена вертикальными штриховыми линиями

торой расширяется образец, U_b — скорость перемещения границы образец–среда при расширении образца. Расширение образца по толщине симметрично, поэтому необходимо учитывать половину этого расширения. В твердой фазе коэффициент теплового расширения ZrB_2 для интервала температур от 293 К до T_m составляет $\alpha = 8.4 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ [28]. В жидкой фазе коэффициент расширения приблизительно равен 3α . Будем считать, что при плавлении объем увеличивается примерно на 3% (как для металлов [29]) и что рост объема образца при плавлении и рост объема жидкой фазы происходят только за счет увеличения толщины образца. Тогда при нагреве образца до 5000 К за 8 мкс получим среднюю скорость движения границы 0.73 м/с и среднее давление $P_d \approx 10$ МПа при волновом сопротивлении кварцевого стекла $z = 1.32 \cdot 10^7 \text{ кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ [16]. Наибольшее давление возникает при плавлении образца, во время которого граница перемещается с наибольшей скоростью $U_b \approx 2$ м/с, что дает давление $P_d \approx 26$ МПа (оценки даны для бесконечно толстых кварцевых пластин). Электромагнитное давление при максимальной плотности тока $8 \cdot 10^{10} \text{ А}/\text{м}^2$, равное нулю на поверхности образца, в его середине составляет около 7 МПа [11]. В результате получаем, что давление в образце кратковременно могло достигать 30 МПа. Такой уровень давления не сказывается на величинах энтальпии и теплоемкости образца [15, 30].

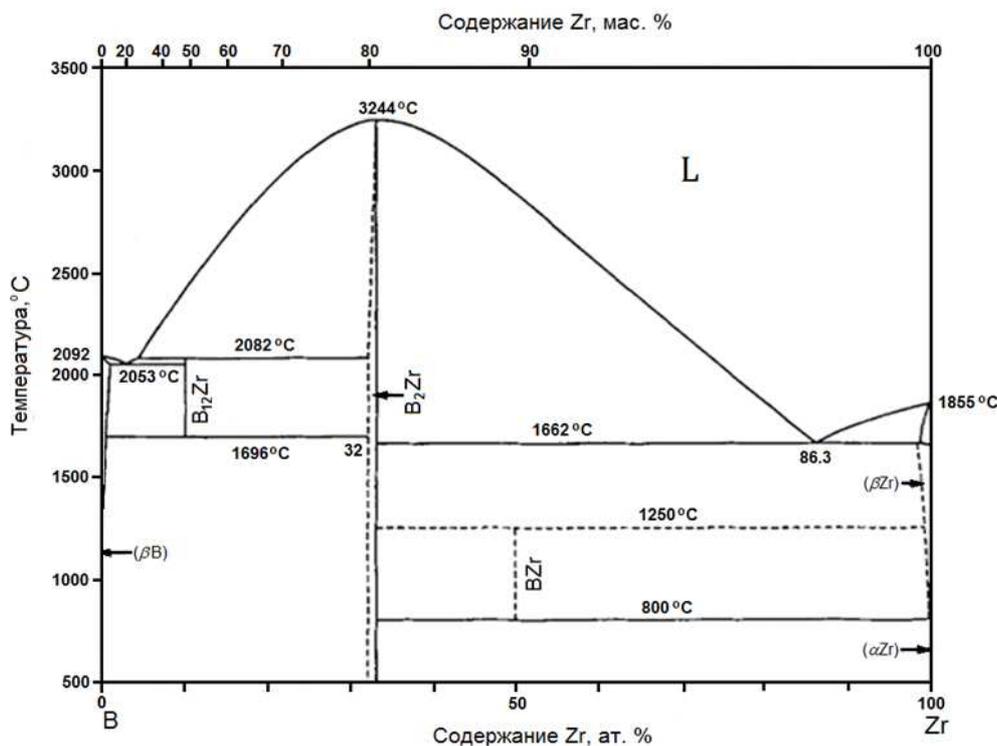


Рис. 8. Фазовая диаграмма системы В–Zr (адаптировано из работы [32])

Кварцевые пластины имели толщину 3.5 мм. Когда возмущение, вызванное расширением образца, доходит до свободной поверхности пластины, формируется волна разгрузки [31], движущаяся в обратном направлении и приводящая к снижению давления в стекле и в образце. При скорости звука в кварцевом стекле $5.9 \cdot 10^3$ м/с волна разгрузки достигнет образца через 1.2 мкс от начала нагрева, вызвав уменьшение давления в нем еще в твердой фазе. Дальнейший нагрев образца происходит в условиях действия волн разгрузки, снижающих давление.

5.2. Плавление ZrB_2

Для анализа и обсуждения результатов необходима фазовая диаграмма системы Zr–В, показанная на рис. 8 [32].

Согласно диаграмме, в системе Zr–В образуются два химических соединения: диборид циркония ZrB_2 и додекаборид ZrB_{12} . В отличие от карбида или нитрида циркония, имеющих широкую область гомогенности, соединение ZrB_2 обладает узкой областью гомогенности со значениями В/Zr, изменяющимися в пределах $2.00 \leq B/Zr \leq 2.125$ [32] (рис. 8). Причем при температурах, близких к плавлению, эта однофазная область становится еще уже, оканчиваясь конгруэнтным плавлением ZrB_2 .

Элементный анализ образца № 1 (см. табл. 2) показал, что основная масса образца содержит избы-

ток бора ($B/Zr \approx 2.72$) в отличие от образца № 2. На фазовой диаграмме этот состав смещен влево относительно стехиометрического состава ZrB_2 ($B/Zr = 2$; Zr 33.3 ат. %) и соответствует содержанию циркония 26.9 ат. %. При равновесном нагреве такой состав должен полностью расплавиться при температуре ликвидуса 3423 К на фазовой диаграмме. Полученная при импульсном нагреве образца № 1 температура начала плавления (3440 К) совпадает с температурой ликвидуса, которую дает фазовая диаграмма.

Для стехиометрического состава температура ликвидуса равна 3517 К (рис. 8). Образец № 2, имеющий такой состав, начал плавиться при 3400 К, т. е. на 117 К ниже температуры ликвидуса, что, однако, (с учетом погрешности излучательной способности) не выходит за пределы погрешности измерений. Таким образом и в этом случае температура начала плавления согласуется с фазовой диаграммой.

В равновесных условиях плавление диборида должно проходить при фиксированной температуре.

Опыт показывает (см. ниже), что при быстром нагреве импульсом тока температура плавления вещества совпадает с температурой плавления при стационарном нагреве. Однако измеренная температура поверхности образца при его плавлении возрастает на 270 К (до 3710 К) для образца № 1 и на 350 К (до 3750 К) для образца № 2 (см. рис. 4). Визу-

ально на термограммах плато плавления выглядит наклонным (см. рис. 4).

На основании экспериментального изучения этого вопроса для металлов (появление наклонной площадки плавления [4, 17, 33]) можно предположить, что в случае нагрева диборида действует тот же механизм: 1) при токовом нагреве плавление образца начинается с поверхности и распространяется в глубь образца; 2) за время плавления объема образца происходит незначительный нагрев током поверхностного жидкого слоя выше точки плавления. Жидкий слой на поверхности может иметь несколько большую температуру.

Начало плавления образца с поверхности можно объяснить повышенной дефектностью ее структуры [4]. Как известно, границы зерен также имеют повышенную дефектность. Можно предположить, что плавление внутри образца начинается по границам зерен. При этом чем крупнее будут зерна, тем больше будет различие времени плавления поверхности и всего объема образца. Для металлических образцов, у которых размер зерен мал, температура поверхности в ходе плавления повышается не более чем на 20 градусов [4]. Для спеченной керамики, как мы видим на примере ZrB_2 , этот эффект может достигать сотен градусов. Оценим время прогрева зерна в керамике ZrB_2 :

$$t = l^2/a, \quad (6)$$

где $a \approx 1.6 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ [28] — температуропроводность, $l \approx 10 \text{ мкм}$ — половина размера зерна. Получаем $t \approx 6 \text{ мкс}$, т. е. действительно необходимо большее время, сопоставимое со временем нагрева всего образца.

В реальных условиях тепловыделение идет как на границе зерен, так и внутри зерен и время прогрева сокращается примерно до 0.9 мкс (на рис. 4 это длительность площадки плавления). Используя выражение (6), оценим толщину l^* поверхностного слоя образца с повышенной температурой. Для времени плавления $t \approx 0.9 \text{ мкс}$ при той же температуропроводности получим $l^* \approx 4 \text{ мкм}$, что составляет всего 3% от толщины образца.

Для исследований керамических образцов методом нагрева импульсом тока более предпочтительными являются образцы с минимально возможным размером зерен, что должно сократить время плавления образца и уменьшить эффект роста температуры поверхности во время его плавления. В этой связи разработка технологии золь-гель получения соединений с очень мелкой фракцией [12] — один из путей решения указанной проблемы, т. е. получения

однородного состояния при быстром микросекундном нагреве.

Причиной появления наклонного плато плавления может являться также возможное изменение излучательной способности вещества при плавлении, что требует отдельного рассмотрения.

В случае карбидов и нитридов с широкими областями гомогенности (ZrC , HfC , TaC) большой интервал плавления возможен в силу другой причины: плавление будет происходить согласно фазовой диаграмме при достижении температуры солидуса (начало интервала плавления на термограмме) и заканчиваться при температуре ликвидуса — окончании интервала плавления, например, как это имело место для ZrC [34].

Область плавления ZrB_2 видна также на зависимости введенной энергии от температуры (см. рис. 5). Теплота плавления $\Delta E = E(T_{m2}) - E(T_{m1})$, рассчитанная по зависимости $E(T)$, составила $\Delta E \approx 1.27 \text{ кДж/г}$ и $\Delta E = 1.28 \text{ кДж/г}$ (143 и 144 кДж/моль) для первого и второго образца соответственно.

На рис. 5 показаны также зависимости энтальпии от температуры [25, 26], полученные расчетным путем — экстраполяцией более низкотемпературных данных. Температура плавления в этих работах принята равной 3323 К [26] и 3313 К [25]. Наши данные по энтальпии имеют более крутую температурную зависимость, чем расчетные данные, пересекают их в области температур 2700–3700 К и расходятся с ними при более высоких температурах на величины, превышающие погрешности измерений. Расчетная теплота плавления ZrB_2 в работах [25, 26] примерно в 1.4 раза ниже и составляет $0.927 \pm 0.185 \text{ кДж/г}$ ($104.67 \pm 20.93 \text{ кДж/моль}$) [25] и 0.927 кДж/моль (104.7 кДж/моль) [26].

5.3. Теплоемкость ZrB_2

На зависимости $C_p(T)$ (см. рис. 6) видны два совпадающих пика, соответствующих плавлению двух образцов. Область плавления ZrB_2 (для образца № 1) показана вертикальными штриховыми линиями, в ней расчет по формуле (3) не работает [15]. Полученные значения $C_p \approx 2 \text{ Дж/г}$ твердой и жидкой фаз вблизи области перехода примерно в два раза превышают расчетные экстраполированные данные [25, 26]. Такое расхождение может иметь ряд причин, одной из которых является предполагаемое образование дефектов Френкеля. В расчетной работе [35] получены очень большие энергии образования вакансий и дефектов Френкеля в ZrB_2 , порядка 10 эВ. Вероятно, этот фактор является основным,

дающим высокие значения C_p . Малый избыток бора в составе образца №1 не оказывает существенного влияния на C_p — кривые для двух образцов совпадают. При анализе причин расхождения со справочными данными следует учитывать также погрешности экстраполяции расчетных значений [25,26]. Возможно также влияние примесей.

На зависимости $C_p(T)$ (см. рис. 6) виден характерный подъем C_p перед плавлением и резкое снижение после плавления. Эти особенности в поведении теплоемкости можно качественно объяснить, используя гипотезу о преимущественном образовании дефектов Френкеля при быстром плавлении вещества [3]. При исследовании свойств металлов (W, Ta, Mo, Nb) в условиях быстрого нагрева током [3] выявили два новых эффекта: рост изобарной теплоемкости перед плавлением и рост электронной эмиссии металлов в тех же условиях нагрева и в том же интервале температур. Для объяснения этих явлений в работе [3] была выдвинута гипотеза о том, что в условиях быстрого нагрева (единицы–десятки микросекунд) наряду с медленным процессом образования вакансий основную роль играет процесс образования дефектов Френкеля (междоузельный атом + вакансия), для которого не требуется перемещения (диффузии) точечных дефектов на расстояния порядка размера зерна и который в силу этого протекает гораздо быстрее. Энергия образования дефекта Френкеля больше, чем энергия образования двух вакансий. Например, энергия образования вакансии в меди составляет 1 эВ, а дефекта Френкеля — 3 эВ.

Неравновесные явления — аномалии эмиссии и теплоемкости — были обнаружены при импульсных экспериментах только в сравнительно узкой температурной области вблизи точки плавления металлов. Например, после быстрого плавления циркония ([4], стр. 84) повышенная теплоемкость жидкого Zr снижается в диапазоне 2100–2300 К до равновесных величин. Эксперимент показывает, что эффект повышенной теплоемкости для различных веществ исчезает в жидкой области в течение 2–3 мкс после плавления.

В недавно опубликованной работе [11] отмечалось, что для всех карбидов, исследованных при быстром нагреве током, наблюдалось резкое увеличение удельной теплоемкости твердой фазы при температурах на 200–300 К меньших температуры плавления. Такой же эффект наблюдался ранее при быстром нагреве током углерода [10] и наблюдается в настоящем исследовании диборида циркония (см. рис. 6). Авторы предполагают, что указанный

эффект может быть связан с образованием парных дефектов Френкеля в условиях быстрого нагрева, так как известно, что перед плавлением концентрация дефектов в кристаллическом теле растет, а из всех известных дефектов кристалла для образования пар Френкеля требуется наименьшее время. Важным фактом является доказательство независимости температуры плавления металлов [8], карбидов [11] и углерода [36, 37] от скорости нагрева. Недавние оценки методом молекулярной динамики для карбида циркония [38] (не имеющие отношения к быстрому нагреву) при $T = 3200$ К (примерно за 200 К до начала плавления) показывают возможность роста теплоемкости вследствие образования пар Френкеля еще до плавления твердого тела. Изложенное выше базируется на физической картине поведения вещества, представленной в работе Френкеля [39].

В монографии [40] приведено выражение для оценки времени установления равновесной концентрации термических вакансий τ

$$\tau \simeq \left(\frac{L}{\delta}\right)^2 \frac{6\tau_0}{10} \exp\left(-\frac{W}{k_B T}\right), \quad (7)$$

где L — характерный размер тела, δ — ширина потенциального барьера, примерно равная размеру атома, $\tau_0 \sim 10^{-13}$ с — период колебаний атома, W — энергия активации самодиффузии. Оценка [40] дала, что для $L \simeq 1$ мкм время установления порядка 10^{-2} с. В нашем случае для $L \simeq 20$ мкм (размер зерна) получим $\tau \sim 10^{-1}$ с, что много больше времени нагрева (10^{-6} – 10^{-5} с). Следовательно, образованием термических вакансий в наших условиях быстрого нагрева и плавления можно пренебречь. По нашему мнению, наиболее вероятным процессом разупорядочения решетки перед плавлением, ее «диссоциации» (термин Френкеля), является процесс образования пар Френкеля.

Отметим, что в равновесных условиях концентрация дефектов Френкеля значительно ниже концентрации вакансий вследствие более высокой энергии образования пар Френкеля. Оценим соотношения этих концентраций на примере меди.

Концентрации вакансий (дефектов Шоттки) c_S и дефектов Френкеля c_F равны [41]

$$c_S \approx \frac{n}{N} \sim \exp\left(-\frac{W_S}{k_B T}\right), \quad (8)$$

$$c_F \approx \frac{n}{\sqrt{NN^*}} \sim \exp\left(-\frac{W_F}{2k_B T}\right), \quad (9)$$

где n — число вакантных узлов решетки (для дефектов Шоттки), или число дефектов Френкеля, N —

Таблица 4. Изобарная, изохорная и электронная теплоемкости диборида циркония

Т, К	C_p , Дж/(г·К)	C_p , Дж/(моль·К)	C_v , Дж/(моль·К)	C_{el} , Дж/(моль·К)
3000	2.0	230	190	2.8
3440	2.7	300	240	—
3710	2.5	280	220	—
5000	—	—	—	4.7

общее число узлов, W_S — энергия образования вакансии, N^* — число междоузлий, W_F — энергия перемещения атома из узла решетки в междоузлие. Полагая $N^* \approx N$, для отношения этих концентраций получим

$$\frac{c_S}{c_F} \sim \exp\left(\frac{W_F - 2W_S}{2k_B T}\right). \quad (10)$$

В точке плавления меди ($T = 1356$ К, $W_F = 3$ эВ, $W_S = 1$ эВ) получим $c_S/c_F \approx 10^2$, т. е. концентрация дефектов Френкеля много меньше концентрации вакансий. При более низких температурах это отношение возрастает, т. е. концентрация дефектов Френкеля в равновесных условиях пренебрежимо мала по сравнению с концентрацией термических вакансий во всем диапазоне существования твердой фазы.

Полученные данные позволяют оценить изохорную теплоемкость C_v . Для этого воспользуемся соотношением Нернста–Линдемана для кристаллических твердых тел [42]:

$$C_v = C_p - AC_p^2 T, \quad (11)$$

где A — постоянная, которую можно оценить по формуле

$$A = \frac{1}{5C_{pm}T_m},$$

см. [42], где C_{pm} и T_m — теплоемкость в точке плавления и температура плавления. Выполним оценки для образца №1, для которого $T_m = 3440$ К. Рост теплоемкости C_p перед плавлением и ее уменьшение после плавления затрудняют оценку в точке плавления. Для этой цели аппроксимируем $C_p(T)$ в жидкой фазе в интервале температур 3820–4890 К линейной зависимостью (в этом интервале резкое уменьшение C_p закончилось):

$$C_p [\text{Дж}/(\text{г} \cdot \text{К})] = 5.17 - 7.2 \cdot 10^{-4} T,$$

и в точке плавления получим $C_{pm} = 2.69$ Дж/(г·К), или $C_{pm} = 300$ Дж/(моль·К). Оценка C_v твердой фазы приведена в табл. 4, в которой дана также ее оценка по формуле (11) для жидкой фазы вблизи точки плавления. Основанием для оценки теплоемкости жидкой фазы по соотношению, полученному

для твердых кристаллических веществ, служит известная близость коэффициентов теплового расширения, теплоемкости, сжимаемости твердой и жидкой фаз кристаллических тел в области плавления.

Оценка электронной составляющей теплоемкости выполнена по формуле

$$C_{el} = \gamma T, \quad (12)$$

где $\gamma = 0.93 \cdot 10^{-3}$ Дж/(моль·К²) [43] — коэффициент электронной теплоемкости диборида, измеренный при температурах 1.5–18 К. Низкое значение C_{el} связано с низким значением γ у диборида циркония по сравнению с боридами других металлов IV–VI групп, для которых оно составляет единицы мДж/(моль·К²) [43].

5.4. Электросопротивление ZrB_2

Удельное электросопротивление двух типов образцов практически совпало в интервале температур 2000–4200 К (см. рис. 7). Ранее при исследовании образцов ZrC, HfC, TaC, полученных методом искрового плазменного спекания, было установлено, что зависимости $\rho(T)$ в твердой фазе имеют необычный колоколообразный вид с максимумом около $0.8T_m$ и имеют четко выраженный переход образца в жидкую фазу [11]. Было предложено объяснение: такой вид зависимости вызван дополнительным спеканием образцов в ходе эксперимента с импульсным нагревом. Для спеченных образцов ZrB_2 такие эффекты отсутствуют, область плавления ZrB_2 (для образца №1), показанная на рис. 7 штриховыми линиями, не имеет особенностей. В области плавления сопротивление жидкой фазы составляет 192.6 мкОм·см, твердой фазы — 177.6 мкОм·см, их отношение — примерно 1.08.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом быстрого импульсного нагрева получены термограммы нагрева и измерены температурные зависимости энтальпии, теплоемкости и удельного электросопротивления диборида циркония в интервале температур 2500–5000 К. Исследования

выполнены на двух типах образцов: чистотой 98.7 с избытком бора ($B/Zr \approx 2.72$) и чистотой 99.9 стехиометрического состава ($B/Zr \approx 1.99$). Данные для жидкой фазы получены впервые. Исследование показало, что различия в составе и структуре образцов мало отразились на их свойствах. При допущении, что излучательная способность ZrB_2 равна 0.7, получена температура начала плавления диборида 3400–3440 К, что согласуется с фазовой диаграммой системы В–Zr. При плавлении образцов наблюдалось повышение температуры их поверхности на 270–350 К выше начала плавления, связанное с особенностью структуры керамики — большим размером зерна (до 20–30 мкм).

Измеренная теплота плавления ZrB_2 , равная 1.28 кДж/г (144 кДж/моль), выше оценочных данных, приведенных в справочниках. Результат измерения теплоемкости в твердой фазе (примерно 2 Дж/(г · К) при 3000 К) лежит выше справочных данных. В жидкой фазе теплоемкость ZrB_2 убывает от 2 до приблизительно 1.5 Дж/(г · К). Отмечен подъем теплоемкости перед плавлением и ее резкое снижение после плавления. Такой же эффект наблюдался ранее при быстром нагреве карбидов [11]. Предположительно, эти эффекты связаны с образованием дефектов Френкеля. Гипотеза об их определяющей роли была рассмотрена в работе [3] для объяснения эффектов, обнаруженных в экспериментах с металлами, — значительное повышение электронной эмиссии и теплоемкости перед самым плавлением быстро нагреваемого металла и быстрое уменьшение теплоемкости металла после завершения плавления.

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 19-79-30086-П). Авторы благодарны Г. Е. Вальяно (ОИВТ РАН) за анализ микроструктуры и состава образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz, and I. Talmy, *Electrochem. Soc. Interface* **16**, 30 (2007).
2. В. А. Палеха, А. А. Гетьман, *Бор. Свойства и применение в ядерной энергетике*, Военно-морской политехнический институт, Санкт-Петербург (2017).
3. С. В. Лебедев, А. И. Савватимский, *УФН* **144**, 215 (1984).
4. А. И. Савватимский, В. Н. Коробенко, *Высокотемпературные свойства металлов атомной*
5. *энергетики (цирконий, гафний и железо при плавлении и в жидком состоянии)*, Издательский дом МЭИ, Москва (2012).
5. Г. И. Можаров, Дисс. ... канд. физ.-матем. наук, ИВТАН, Москва (1983).
6. В. Н. Коробенко, О. А. Полякова, А. И. Савватимский, *ТВТ* **43**, 39 (2005).
7. В. Я. Чеховской, В. Э. Пелецкий, *ТВТ* **47**, 371 (2009).
8. S. V. Onufriev, A. I. Savvatimskiy, and A. M. Kondratyev, *High Temp.–High Press.* **43**, 217 (2014).
9. V. N. Korobenko and A. I. Savvatimskiy, *J. Non-Crystalline Sol.* **205–208**, 672 (1996).
10. А. И. Савватимский, С. В. Онуфриев, *УФН* **190**, 1085 (2020).
11. А. И. Савватимский, С. В. Онуфриев, Н. М. Аристова, *УФН* **192**, 642 (2022).
12. Е. П. Симоненко, Дисс. ... д-ра хим. наук, ИОНХ РАН, Москва (2016).
13. А. И. Савватимский, С. В. Онуфриев, *Ядерная физика и инжиниринг* **6**, 622 (2015).
14. С. В. Онуфриев, *Изв. РАН, сер. Физическая* **82**, 430 (2018).
15. С. В. Онуфриев, А. И. Савватимский, *ТВТ* **56**, 704 (2018).
16. *Физические величины*. Справочник под ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова, Энергоатомиздат, Москва (1991).
17. В. Н. Коробенко, Дисс. ... канд. физ.-матем. наук, ОИВТ РАН, Москва (2001).
18. А. Н. Винникова, В. А. Петров, А. Е. Шейндлин, *ТВТ* **8**, 1098 (1970).
19. T. R. Reithgof and V. F. De Santis, in *Measurement of Thermal Radiation Properties of Solids*, ed. by J. C. Richmond and D. C. Wash, NASA, SP-31 (1963).
20. F. H. Morgan, *J. Appl. Phys.* **22**, 108 (1951).
21. Т. И. Серебрякова, Ю. Б. Падерно, Г. В. Самсонов, *Опт. и спектр.* **8**, 410 (1960).
22. В. С. Фоменко, Г. В. Самсонов, *Огнеупоры* **1**, 40 (1962).
23. Г. В. Самсонов, Т. И. Серебрякова, В. А. Неронов, *Бориды*, Атомиздат, Москва (1975).

24. Л. Н. Латыев, В. А. Петров, В. Я. Чеховской, Е. Н. Шестаков, *Излучательные свойства твердых материалов*, под ред. А. Е. Шейндлина, Энергия, Москва (1974).
25. H. L. Schick, *Thermodynamics of Certain Refractory Compounds*, Academic Press, New York-London, (1966), Vol. 1, 2.
26. M. W. Chase Jr., *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Forth edition*, J. Phys. Chem. Ref. Data, Monogr. 9, 1951 (1998).
27. С. В. Онуфриев, А. И. Савватимский, ТВТ 61, 685 (2023).
28. J. W. Zimmermann, G. E. Hilmas, and W. G. Fahrenholtz, J. Am. Ceram. Soc. 91, 1405 (2008).
29. А. Уббелоде, *Плавление и кристаллическая структура*, Мир, Москва (1969).
30. S. V. Onufriev, A. I. Savvatimskiy, and S. A. Muboyadzhyan, Mater. Res. Express 6, 125554 (2019).
31. Я. Б. Зельдович, Ю. П. Райзер, *Физика ударных волн и высокотемпературных гидродинамических явлений*, Наука, Москва (1966).
32. H. Okamoto, J. Phase Equilibria 14, 262 (1993).
33. С. В. Лебедев, А. И. Савватимский, Н. В. Степанова, ТВТ 25, 912 (1987).
34. A. I. Savvatimskiy, S. V. Onufriev, and S. A. Muboyadzhyan, J. Mater. Res. 32, 1287 (2017).
35. S. C. Middleburgh, D. C. Parfitt, P. R. Blair, and R. W. Grimesw, J. Am. Ceram. Soc. 94, 2225 (2011).
36. А. И. Савватимский, *Плавление графита и свойства жидкого углерода*, Физматкнига, Москва (2014).
37. A. I. Savvatimskiy, *Carbon at High Temperatures*. Springer Ser. in Mater. Sci. 134 (2015).
38. T. A. Mellan, A. I. Duff, and M. W. Finnis, Phys. Rev. B 98, 174116 (2018).
39. Я. И. Френкель, *Кинетическая теория жидкостей*, Наука, Ленинград (1975).
40. Л. П. Филиппов, *Измерение тепловых свойств твердых и жидких металлов при высоких температурах*, Изд-во МГУ, Москва (1967), с. 268.
41. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Наука, Москва (1978).
42. Д. Ш. Цагарейшвили, *Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ*, Мецниереба, Тбилиси (1977), с. 92.
43. Y. S. Tyan, L. E. Toth, and Y. A. Chang, J. Phys. Chem. Solids 30, 785 (1969).