

19,10

## Упругие и тепловые свойства твердых растворов $Zr_z Nb_{1-z} C_x N_y$

© А.И. Гусев

Институт химии твердого тела УрО РАН,  
Екатеринбург, Россия

E-mail: gusev@ihim.uran.ru

(Поступила в Редакцию 29 января 2013 г.)

Определены температурные и концентрационные зависимости модулей упругости и коэффициента линейного термического расширения твердых растворов  $Zr_z Nb_{1-z} C_x N_y$ , содержащих от 3 до 8 ат.% структурных вакансий в неметаллической подрешетке. По упругим данным и по теплоемкости вычислены температурные зависимости температуры Дебая  $\theta_D(T)$ . На примере карбида  $NbC_{0.97}$  показано, что в области температур  $\sim 220\text{--}300\text{ К}$  зависимости  $\theta_D(T)$ , найденные из упругих свойств и теплоемкости, совпадают. Для твердых растворов  $Zr_z Nb_{1-z} C_x N_y$  разного состава на основе значений  $\theta_D(300)$ , определенных из упругих свойств, по аналогии с карбидом ниобия вычислена теплоемкость  $C_p(300)$ .

### 1. Введение

Одной из материаловедческих задач, связанных с усовершенствованием ядерных реакторов, является разработка материалов с повышенной радиационной и коррозионной стойкостью, высокой термостойкостью и теплопроводностью. В реакторах деления конструкционные материалы подвергаются не только нейтронному облучению, но и высоким (до 1000 К) температурам, механическим напряжениям, взаимодействию с теплоносителем и т.д. Это как раз те условия, при которых материалы на основе тугоплавких карбидов и нитридов переходных металлов IV–VI групп могут в некоторой мере заменить используемые легированные стали и сплавы циркония. Карбиды и нитриды урана и плутония уже используются как ядерное топливо [1]. Что касается конструкционных материалов, то дополнительным фактором, определяющим радиационную стойкость тугоплавких карбидов и нитридов и их твердых растворов, является нестехиометрия [2]. Если ядерно-химические превращения элементов отсутствуют, то при облучении неупорядоченных нестехиометрических соединений радиационное повреждение сводится только к перемещению неметаллических атомов внедрения на соседние вакантные узлы без изменения структуры. Для повышения радиационной стойкости карбидов и нитридов достаточно небольшого (3–7 ат.%) отклонения от стехиометрии, причем отсутствие части атомов внедрения препятствует распространению каскада столкновений не только в неметаллической, но и в металлической подрешетке и способствует локализации радиационных повреждений в меньшем объеме [3].

В настоящей работе впервые обсуждаются упругие и тепловые свойства нестехиометрических карбонитридных твердых растворов системы  $ZrN_{0.92}\text{--}NbC_{0.97}$ , которые могут использоваться как тугоплавкие радиационно-стойкие покрытия в ядерных реакторах. Особенностью указанных твердых растворов является одновременное

замещение атомов Zr и Nb в металлической подрешетке и атомов C и N в неметаллической подрешетке.

### 2. Образцы и методики эксперимента

Обычные физические методы синтеза (высокотемпературное вакуумное спекание, горение в твердой фазе (самораспространяющийся высокотемпературный синтез)) не позволили получить твердые растворы указанной системы. Поэтому синтез высокоплотных гомогенных образцов твердых растворов  $Zr_z Nb_{1-z} C_x N_y \equiv (ZrN_{0.92})_z (NbC_{0.97})_{1-z}$  проводили методом горячего прессования при температуре 3000–3100 К и давлении прессования 20 МПа в течение 15 мин. Для синтеза использовали тонкодисперсную тщательно перемешанную порошковую смесь нитрида циркония  $ZrN_{0.92}$  и карбида ниобия  $NbC_{0.97}$ , имеющих кубическую структуру B1. При температуре 1500 К и более нитриды и карбонитриды переходных металлов в результате диссоциации и испарения теряют азот [4–6]; для предотвращения его потери прессование вели в атмосфере высококачественного азота под давлением  $1.5 \cdot 10^5$  Па.

Синтезированные образцы карбонитридных твердых растворов аттестовали по составу химическим и спектральным анализами. Кристаллическую структуру и фазовый состав определяли методом рентгеновской дифракции в  $CuK_{\alpha 1,2}$  излучении в интервале углов  $2\theta$  от  $10^\circ$  до  $120^\circ$  с шагом  $\Delta 2\theta = 0.03^\circ$  и временем сканирования 2 сек в точке. Предварительное нейтронографическое исследование структуры твердых растворов не обнаружило упорядочения атомов металлов или неметаллов. Все полученные образцы были гомогенны, однофазны и имели структуру B1 с неупорядоченным распределением атомов Zr и Nb в металлической и атомов C и N в неметаллической подрешетках. Содержание структурных вакансий в неметаллической подрешетке синтезированных твердых растворов составляло от 3 до 8 ат.%, период решетки  $a_{B1}$  твердых растворов

при переходе от  $ZrN_{0.92}$  к  $NbC_{0.97}$  монотонно менялся от 0.4575 до 0.4471 нм с малым положительным отклонением от линейности, цвет образцов менялся от золотистого до серебряного. Несмотря на жесткие условия синтеза, полученные образцы обладали остаточной пористостью 3–7%; самую высокую пористость имели образцы  $Zr_{0.80}Nb_{0.20}C_{0.20}N_{0.74}$  и  $ZrN_{0.92}$  с наибольшим содержанием азота.

Упругие свойства твердых растворов измеряли ультразвуковым резонансным методом непрерывных колебаний [7] в диапазоне частот 3–10 МГц в интервале температур от 80 до 300 К. Для измерений использовали поликристаллические образцы диаметром 12 мм и высотой 6–10 мм с торцевыми гранями, имеющими плоскопараллельность не хуже  $5 \cdot 10^{-4}$  рад и чистоту обработки не ниже 12 класса. В качестве электромеханических преобразователей для возбуждения в образце продольных и поперечных звуковых колебаний использовали пластины пьезокварца  $x$ - и  $y$ -срезов соответственно имеющие диаметр 10 мм и толщину 0.2–0.3 мм. Пьезодатчики наклеивали на образец; поверхность пьезодатчиков, контактирующую с проводником высокочастотных сигналов, покрывали тонкой пленкой напыленного серебра. Ошибка измерения скорости звука не превышала 0.5%. Линейный коэффициент термического расширения  $\alpha$  измеряли с помощью дилатометра L74DIL в интервале температур от 300 до 800 К в вакууме  $5 \cdot 10^{-2}$  Па.

### 3. Обсуждение результатов

При измерении температурной зависимости скорости ультразвуковых колебаний скорость звука  $c$  определяли по формуле

$$c = 2l_0(f_n/n), \quad (1)$$

где  $l_0$  — длина образца,  $n$  — номер измеряемой гармоники с частотой  $f_n$ . Измеренные температурные зависимости продольной  $c_l(T)$  и поперечной  $c_t(T)$  скоростей использовали для определения модуля сдвига

$$G(T) = \rho c_t^2(T), \quad (2)$$

где  $\rho$  — плотность вещества, и коэффициента Пуассона

$$\mu = \frac{(c_l/c_t)^2 - 2}{2[(c_l/c_t)^2 - 1]}. \quad (3)$$

Поправка на пористость  $p$  вводилась, согласно [8,9], по формуле

$$G_0 = G \left[ 1 - 15p \frac{1 - \mu}{7 - 5\mu} \right]^{-1}. \quad (4)$$

По найденным значениям  $G$  и  $\mu$  рассчитывали модули Юнга  $E$  и всестороннего сжатия  $K$  (или сжимаемость  $\kappa = 1/K$ ).

Температурные зависимости модуля сдвига  $G$  твердых растворов  $Zr_zNb_{1-z}C_xN_y$  показаны на рис. 1. Зависимости модуля сдвига  $G$ , коэффициента Пуассона  $\mu$  и

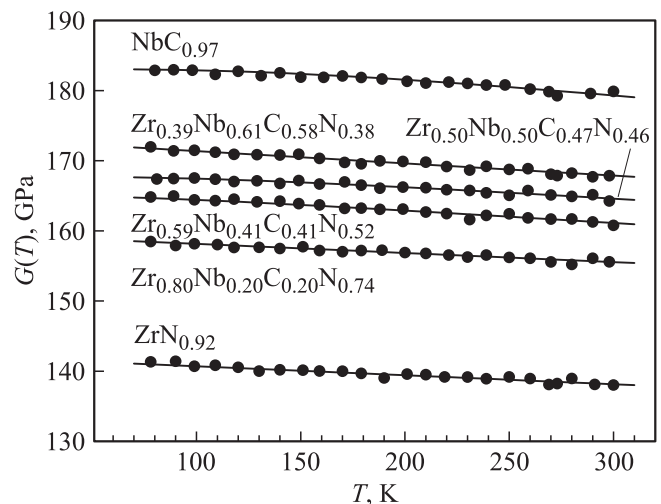


Рис. 1. Экспериментальные зависимости модуля сдвига  $G$  твердых растворов  $Zr_zNb_{1-z}C_xN_y$  от температуры.

коэффициента термического расширения  $\alpha$  от состава твердых растворов при  $T = 300$  К не имеют особенностей (рис. 2): при замещении нитрида циркония карбидом ниобия модуль сдвига монотонно растет, а коэффициент расширения  $\alpha$  уменьшается. Коэффициент Пуассона  $\mu$  твердых растворов  $Zr_zNb_{1-z}C_xN_y$  снижается от  $0.232 \pm 0.002$  для  $ZrN_{0.92}$  до  $0.210 \pm 0.002$  для  $NbC_{0.97}$ .

Температуру Дебая  $\theta_D$  можно оценить по упругим данным [10,11]. В соответствии с [10]  $\theta_D(T)$  вычисляли по измеренным скоростям звука  $c_t(T)$  и  $c_l(T)$  по формуле

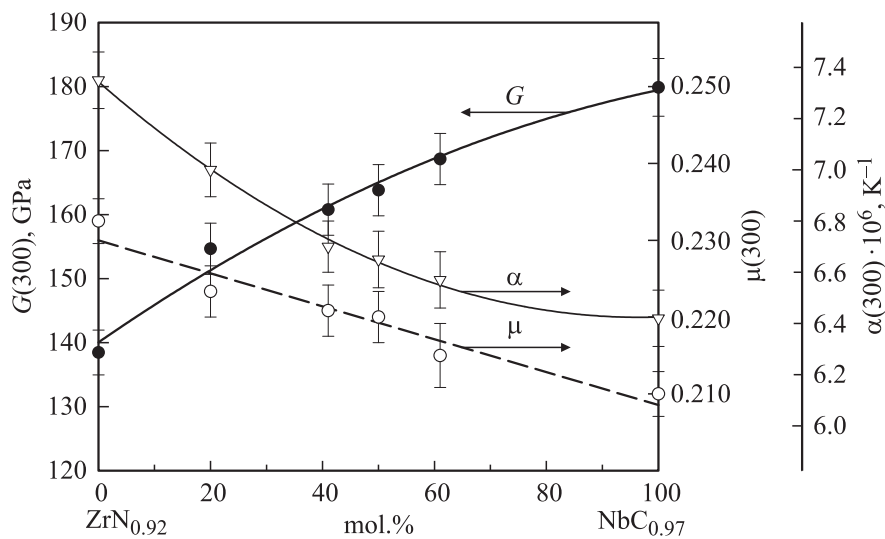
$$\theta_D(T) = \frac{h}{k_B} \left( \frac{3nN_A \rho}{4\pi M} \right)^{1/3} \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{2}{c_t^3(T)} + \frac{1}{c_l^3(T)} \right) \right]^{-1/3}, \quad (5)$$

где  $M$  — молекулярный вес твердого раствора  $Zr_zNb_{1-z}C_xN_y$ ,  $n = 1 + x + y$ . Формула (5) справедлива для полностью изотропных веществ — таких как поликристаллические материалы, для которых поперечная и продольная скорости звука не зависят от направления. В частности, она применима к поликристаллическим образцам изученных карбонитридных твердых растворов с кубической структурой  $B1$ .

Значение  $\theta_D$ , вычисленное из упругих постоянных, обнаруживает температурную зависимость, обусловленную температурной зависимостью скоростей  $c_l(T)$  и  $c_t(T)$ . Температуру  $\theta_D$  можно найти также из теплоемкости  $C_V$ , так как в дебаевском приближении

$$C_V = 3Nk_B \left[ 12 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^3 dx}{\exp x - 1} - \frac{3(\theta_D/T)}{\exp(\theta_D/T) - 1} \right]. \quad (6)$$

В литературе экспериментальные данные по температурной зависимости теплоемкости  $C_p(T)$  имеются только для карбида ниобия  $NbC_y$ , в том числе для неупо-

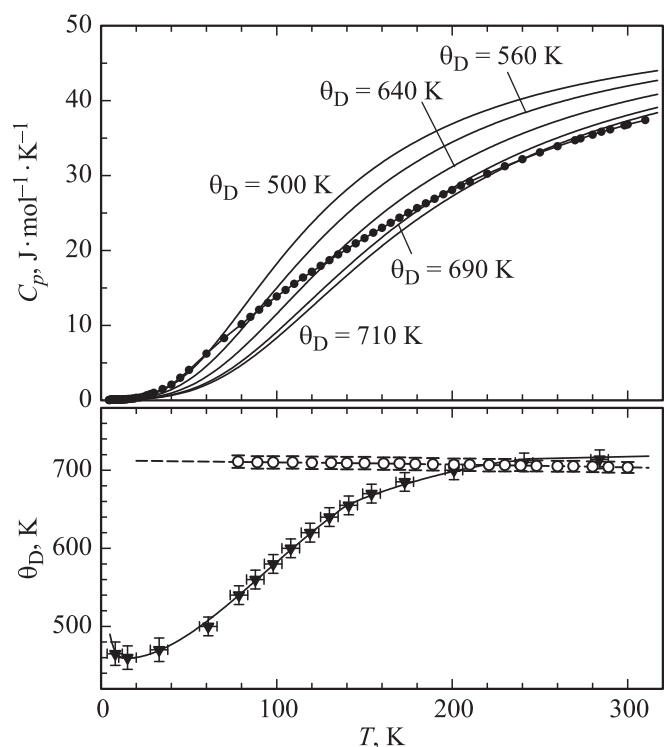


**Рис. 2.** Зависимости модуля сдвига  $G$ , коэффициента Пуассона  $\mu$  и коэффициента термического расширения  $\alpha$  от состава твердых растворов  $Zr_z Nb_{1-z} C_x N_y$  при  $T = 300$  К.

рядоченного нестехиометрического карбида  $NbC_{0.97}$  в интервале температур от 4.2 до 300 К [12–14]. Экспериментальная зависимость  $C_p(T)$  неупорядоченного карбида  $NbC_{0.97}$  плохо описывается в рамках элементарной теории Дебая, поэтому в [14,15] для анализа зависимостей  $C_p(T)$  нестехиометрических карбидов была разработана суперпозиционная модель Лейбфрида [11], в которой упругий спектр рассматривается как суперпозиция дебаевского и эйнштейновского спектров. В этой модели дебаевский вклад описывает акустические колебательные ветви, а эйнштейновский — оптические. В случае карбидов и нитридов переходных металлов такая модель физически оправдана, так как масса  $M$  атома металла заметно больше массы  $m$  атома неметалла (С или N) и потому акустическая и оптическая ветви сильно разделены, причем оптические частоты дают острый пик в спектральном распределении. Именно поэтому оптическую ветвь спектра можно приближенно описать в модели Эйнштейна, тогда как акустические ветви приближенно описываются моделью Дебая. Другой способ описания экспериментальных зависимостей  $C_p(T)$  с сохранением формализма Дебая, использованный в данной работе, сводится к рассмотрению температурной зависимости  $\theta_D(T)$ , когда каждому значению  $C_p(T)$  соответствует определенная величина  $\theta_D(T)$ .

В верхней части рис. 3 показано отклонение экспериментальной зависимости  $C_p(T)$  карбида  $NbC_{0.97}$  от семейства зависимостей  $C_p(T)$ , рассчитанных при разных значениях  $\theta_D$ . Экспериментально измеряемой величиной является изобарная теплоемкость  $C_p$ , поэтому к рассчитанным в дебаевском приближении величинам  $C_V$  добавляли поправку  $(C_p - C_V) = 9\alpha^2 MKT/\rho$ . Используя экспериментальную и теоретические зависимости теплоемкости, для каждой температуры  $T$  находили соответствующее значение  $\theta_D$ . Полученная этим спо-

собом зависимость  $\theta_D(T)$  показана в нижней части рис. 3 в сравнении с зависимостью  $\theta_D(T)$ , вычисленной из измеренных упругих свойств. Температура Дебая,



**Рис. 3.** Оценка температуры Дебая  $\theta_D$  карбида ниобия  $NbC_{0.97}$ . Вверху: (●) экспериментальная теплоемкость  $C_p(T)$  по данным [12–14]; сплошными линиями показаны зависимости  $C_p(T)$ , рассчитанные для разных значений  $\theta_D$ . Внизу: (○) зависимость  $\theta_D(T)$  карбида  $NbC_{0.97}$ , найденная по упругим данным настоящей работы; (▼) зависимость  $\theta_D(T)$ , найденная из данных [12–15] по теплоемкости.

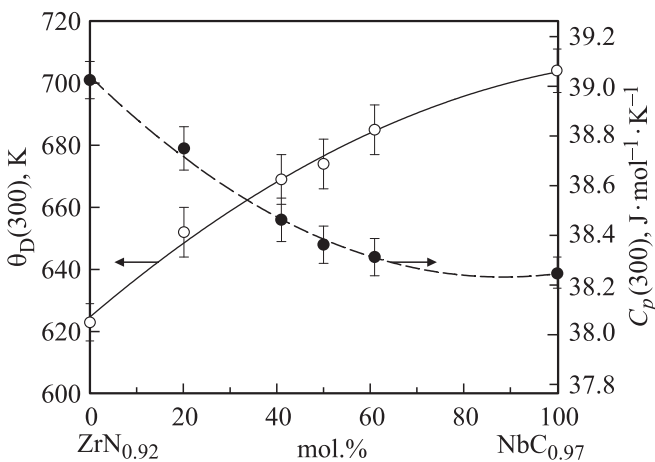


Рис. 4. Температура Дебая  $\theta_D(300)$  (○) и теплоемкость  $C_p(300)$  (●) твердых растворов  $Zr_zNb_{1-z}C_xN_y$ .

найденная из упругих постоянных, в изученной области температур обнаруживает слабое уменьшение с ростом температуры  $T$ . Зависимость  $\theta_D(T)$ , найденная из данных по теплоемкости, существенно нелинейна, но с ростом температуры асимптотически стремится к некоторому предельному значению. В литературе зависимость  $\theta_D(T)$  подобного типа, тоже полученная из теплоемкости, наблюдалась для вольфрама [11]. Авторы [16] методом рентгеновской дифракции установили, что  $\theta_D$  поликристаллического карбида ниобия составляет 637 и 648 К при температурах 110 и 300 К соответственно. В работе [17] в модели Дебая–Грюнайзена с использованием приближения Слетера [18] получена функция, описывающая зависимость  $\theta_D$  от объема кристалла и коэффициента Грюнайзена. В соответствии с ней рост объема кристалла, происходящий при повышении температуры, сопровождается увеличением  $\theta_D$ . Соотношения, полученные в [17], были использованы для анализа температурных зависимостей упругих свойств и теплоемкости кубических карбидов и нитридов, включая NbC.

В области температур  $\sim 220$ –300 К зависимости  $\theta_D(T)$ , найденные по упругим данным и по теплоемкости, совпадают в пределах ошибок. С учетом этого для оценки теплоемкости карбида NbC<sub>0.97</sub> при температуре 300 К можно использовать величину  $\theta_D(300)$ , рассчитанную в соответствии с (5) по экспериментальным значениям скоростей  $c_l(300)$  и  $c_t(300)$ .

Температурные зависимости поперечной и продольной скоростей звука и модулей упругости (см. рис. 1) изученных твердых растворов  $Zr_zNb_{1-z}C_xN_y$  однотипны, а изменение состава твердых растворов не сопровождается какими-либо особенностями в изменении модулей упругости и коэффициента термического расширения (см. рис. 2). Поэтому в первом приближении можно предположить, что теплоемкость твердых растворов  $Zr_zNb_{1-z}C_xN_y$  при 300 К, как и теплоемкость исходного карбида NbC<sub>0.97</sub>, можно оценить по формуле (6), используя величину  $\theta_D$ , найденную по экспериментальным

значениям скоростей звука. Результаты расчета  $\theta_D(300)$  и  $C_p(300)$  твердых растворов  $Zr_zNb_{1-z}C_xN_y$  показаны на рис. 4. Заметим, что при расчете к рассчитанным в дебаевском приближении величинам  $C_V$  добавляли поправку  $(C_p - C_V)$ .

#### 4. Заключение

Измерения упругих модулей и термического расширения неупорядоченных твердых растворов системы  $ZrN_{0.92}$ – $NbC_{0.97}$  показали, что концентрационные и температурные зависимости этих свойств не имеют особенностей типа экстремумов, перегибов и изломов и могут быть описаны в дебаевском приближении. Автор благодарен Н.А. Иванову за помощь в измерении упругих свойств.

#### Список литературы

- [1] H. Matzke. *Ceram. Intern.* **17**, 5, 315 (1991).
- [2] А.И. Гусев, А.А. Ремпель, Г.П. Швейкин. *Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловед. и нов. матер.* **1**(54), 10–19 (1997).
- [3] М.С. Ковальченко, В.В. Огородников, Ю.И. Роговой, А.Г. Крайний. *Радиационное повреждение тугоплавких соединений.* Атомиздат, М. (1979). 160 с.
- [4] И.С. Куликов. *Термодинамика карбидов и нитридов.* Металлургия, Челябинск (1988). 320 с.
- [5] А.И. Гусев. *ЖФХ* **70**, 4, 616 (1996).
- [6] A.I. Gusev, A.A. Rempel, A.J. Magerl. *Disorder and Order in Strongly Non-stoichiometric Compounds. Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides.* Springer, Berlin–Heidelberg–N.Y.–London (2001). 607 p.
- [7] D.J. Bolef, M. Menes. *J. Appl. Phys.* **31**, 6, 1010 (1960).
- [8] Ш.Н. Плятт, Ю.М. Рапопорт, Е.Г. Чофнус. *Инж.-физ. ж.* **1**, 6, 96 (1958).
- [9] Z. Hashin. *J. Appl. Mech.* **29**, 1, 143 (1962).
- [10] O.L. Anderson. *J. Phys. Chem. Solids* **24**, 7, 909 (1963).
- [11] G. Leibfried. *Gittertheorie der Mechanischen und Thermischen Eigenschaften der Kristalle. Handbuch der Physik.* Bd. VII. Teil 2. Springer-Verlag, Berlin (1955). 352 p.
- [12] А.А. Ремпель, А.И. Гусев, Е.М. Гололобов, Н.А. Прыткова, Ж.М. Томило. *ЖФХ* **61**, 7, 1761 (1987).
- [13] A.I. Gusev, A.A. Rempel. *Phys. Status Solidi B* **151**, 1, 211 (1989).
- [14] A.A. Rempel, A.I. Gusev. *Phys. Status Solidi A* **113**, 2, 353 (1989).
- [15] A.I. Gusev, A.A. Rempel, V.N. Lipatnikov. *Phys. Status Solidi B* **194**, 2, 467 (1996).
- [16] I. Krivý, J. Šedivý. *Phys. Status Solidi A* **19**, 1, 259 (1973).
- [17] Xiao-Gang Lu, V. Selleby, B. Sundman. *Acta Mater.* **55**, 4, 1215 (2007).
- [18] J.C. Slater. *Introduction to Chemical Physics.* McGraw-Hill, N.Y. (1939). 521 p.