УДК 546.831:261 *Оригинальная статья*

Особенности образования карбонитрида циркония в условиях многостадийного процесса восстановления-карбидизации-азотирования оксида ZrO_2

С.Н. Юдин[1], А.В. Касимцев[2], С.С. Володько[1], Д.О. Московских[1]

[1]ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

119049, Россия, Москва, Ленинский проспект, 4, стр. 1

[2]ООО «Метсинтез»

300034, Россия, Тульская область, Тула, Красноармейский пр-кт, 25, кв. литера А, 206

sergey-usn@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.197

Аннотация: Исследовано азотирование продуктов гидридно-кальциевого восстановления-карбидизации ZrO_2 при температуре 1200°C с целью получения карбонитрида циркония ZrC_xN_{1-x}. Изучено влияние продолжительности азотирования от 1 до 12 часов в стационарной атмосфере азота под давлением 1,1 атм на элементный и фазовый состав порошков. Установлено, что увеличение времени выдержки не приводит к систематическому повышению содержания азота: концентрации углерода и азота составляют около 40 и 6–8 ат.%, соответственно ($C/N \approx 5{,}5$). Рентгенофазовый анализ показал, что независимо от продолжительности азотирования формируется фаза типа B1 с параметром кристаллической решётки 0,4691 нм, соответствующим практически чистому ZrC. Микрорентгеноспектральный анализ выявил локальное повышение содержания азота преимущественно на выступающих участках карбидных частиц. Показано, что при 1200°C азотирование ZrC протекает ограниченно и не приводит к формированию однородной карбонитридной фазы ZrC_xN_{1-x}. Высказывается предположение, что незавершённость процессов азотирования из газовой фазы (N_2) обусловлено образованием твёрдого цианамида $CaCN_2$, физически блокирующего доступ азота к поверхности ZrC. Показано, что продукты азотирования наследуют морфологию частиц синтезированного карбида ZrC и характеризуются нанодисперсным строением.

Ключевые слова: карбонитрид циркония, карбид циркония, гидридно-кальциевый синтез, восстановление-карбидизация, азотирование, ZrO_2.

Юдин Сергей Николаевич – к.т.н., старший научный сотрудник, НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы», ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Касимцев Анатолий Владимирович – д.т.н., профессор, директор, ООО «Метсинтез»

Володько Сергей Сергеевич – к.т.н., ведущий эксперт научного проекта, НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы», ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Московских Дмитрий Олегович – д.т.н., доцент, директор, НИЦ «Конструкционные керамические наноматериалы», ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСИС»

Original paper

Features of zirconium carbonitride formation under multistage reduction-carburization-nitridation of ZrO_2

S.N. Yudin[1], A.V. Kasimtsev[2], S.S. Volodko[1], D.O. Moskovskikh[1]

[1]National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia

[2]METSINTEZ LLC, Tula, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.197

Abstract: The nitridation of products obtained by calcium hydride reduction–carburization of ZrO_2 at

© С.Н. Юдин, А.В. Касимцев, С.С. Володько, Д.О. Московских, 2026

1200°C was studied with the aim of synthesizing zirconium carbonitride ZrC_xN_{1-x}. The effect of nitriding duration (ranging from 1 to 12 hours) in a stationary nitrogen atmosphere at a pressure of 1,1 atm on the elemental and phase composition of the powders was investigated. Increasing the holding time did not result in a systematic increase in nitrogen content: the carbon and nitrogen concentrations were of approximately 40 and 6–8 at.%, respectively ($C/N \approx 5{,}5$). X-ray diffraction analysis showed that, regardless of the nitridation time, a B1-type phase with the lattice parameter of 0,4691 nm was formed, corresponding to nearly pure *ZrC*. Energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis indicated a local enrichment in nitrogen, predominantly at the protruding regions of the carbide particles. It was shown that at 1200°C nitridation of *ZrC* proceeds only to a limited extent and does not result in the formation of a homogeneous ZrC_xN_{1-x} carbonitride phase. It is suggested that the incompleteness of gas-phase (N_2) nitriding processes is due to the formation of solid cyanamide ($CaCN_2$), which physically blocks nitrogen access to the *ZrC* surface. It is shown that the nitriding products inherit the particle morphology of the synthesized *ZrC* carbide and are characterized by a nanodisperse structure.
Keywords: zirconium carbonitride, zirconium carbide, calcium hydride synthesis, reduction-carburization, nitridation, ZrO_2.

Sergey N. Yudin – Ph. D, Senior Researcher, «Engineering Ceramic Nanomaterials» Research Center, National University of Science and Technology MISIS, ORCID: 0000-0002-0531-002X
Anatoliy V. Kasimtsev – Dr. Sc., Professor, Director, Metsintez LLC
Sergey S. Volodko – Ph. D., Leading Expert of the Research Project, «Engineering Ceramic Nanomaterials» Research Center, National University of Science and Technology MISIS, ORCID: 0000-0001-6309-8218
Dmitriy O. Moskovskikh – Dr. Sc., Docent, Director, «Engineering Ceramic Nanomaterials» Research Center, National University of Science and Technology MISIS, ORCID: 0000-0001-5168-4885

Поступила в редакцию/received: 01.09.2026; после рецензирования/revised: 21.09.2026; принята/accepted: 25.09.2026.

1. Введение

Карбиды, нитриды и карбонитриды переходных металлов, в частности *Ti*, *Zr* и *Hf*, характеризуются высокими температурами плавления, микротвёрдостью, модулем Юнга, прочностью и химической стойкостью [1-3]. Благодаря сочетанию этих свойств данные соединения широко применяются при производстве твёрдых сплавов [4], режущего инструмента [5], износостойких покрытий [6, 7], тиглей и других изделий, работающих при высоких температурах и контактирующих с расплавленными металлами. Особый интерес представляют карбонитриды, сочетающие свойства соответствующих карбидов и нитридов и позволяющие изменять состав и характеристики материала за счёт регулирования соотношения углерода и азота.

Карбонитрид циркония ZrC_xN_{1-x} представляет собой непрерывный твёрдый раствор на основе структурного типа B1, в котором атомы углерода и азота занимают позиции внедрения в металлической подрешётке циркония. Поэтому изменение содержания углерода и азота позволяет целенаправленно изменять параметры кристаллической решётки, физико-механические и эксплуатационные характеристики материала [8-10]. Вместе с тем получение однофазного ZrC_xN_{1-x} с заданным составом требует обеспечения одновременного или последовательного поступления углерода и азота к цирконию и достаточно высокой скорости

их взаимодействия.

Существуют различные методы получения карбонитрида циркония ZrC_xN_{1-x}. Анализ научно-технической литературы показывает, что в большинстве случаев используется двухстадийная технология [11-14]. На первом этапе проводят восстановление-карбидизацию оксида циркония ZrO_2 углеродом с образованием карбида ZrC. На втором этапе полученный карбид подвергают азотированию с формированием твёрдого раствора ZrC_xN_{1-x}. Другой подход заключается в непосредственном взаимодействии металлического циркония с углеродом в атмосфере азота [15, 16]. В общем виде соответствующие процессы можно представить следующими реакциями:

$$ZrO_2 + (2+x)C + \frac{1-x}{2}N_2 \rightarrow ZrC_xN_{1-x} + 2CO\uparrow; \quad (1)$$

$$Zr + xC + \frac{1-x}{2}N_2 \rightarrow ZrC_xN_{1-x}. \quad (2)$$

Основной технологической проблемой получения карбонитрида циркония указанными способами является необходимость проведения процесса при высоких температурах, обычно превышающих 1600°С. Это обусловлено как высокой термодинамической стабильностью ZrO_2, так и необходимостью обеспечения достаточно высокой скорости диффузионных процессов при карбидизации и последующем азотировании. Снижение температуры синтеза при сохранении возможности формирования карбонитридной фазы представляет поэтому как научный, так и технологический интерес.

Перспективным подходом к решению этой задачи является использование гидридно-кальциевого синтеза (см. уравнение (3)). Гидрид кальция CaH_2, при нагревании свыше 600°С, диссоциирует с образованием кальция [17], который обладает высокой восстановительной активностью по отношению к оксидам тугоплавких металлов [18]. Согласно результатам термодинамических расчётов [19], кальций способен восстанавливать ZrO_2 (см. уравнение (4)) до уровня остаточной концентрации кислорода около 0,04% масс. При этом карбидизация (см. уравнение (5)) восстановленного циркония может протекать через жидкую фазу кальция [20], что создаёт принципиально иные условия массопереноса по сравнению с традиционным твёрдофазным взаимодействием оксида с углеродом.

$$ZrO_2 + CaH_2 + xC + \frac{1-x}{2}N_2 \rightarrow ZrC_xN_{1-x} + 2CaO + 2H_2\uparrow; \quad (3)$$

$$ZrO_2 + 2Ca \rightarrow Zr + 2CaO; \quad (4)$$

$$Zr + xC \rightarrow ZrC_x. \quad (5)$$

После завершения процесса восстановления-карбидизации образуется так называемый спёк, представляющий собой механическую смесь продуктов реакции, включающую CaO, ZrC_x и остаточный Ca, образующийся вследствие разложения избытка CaH_2. Наличие металлического кальция в жидком состоянии потенциально способствует ускорению процессов взаимодействия между цирконием и углеродом и тем самым позволяет снизить температуру образования карбида [21]. В свою очередь, присутствие в реакционном объёме азота создаёт возможность последующего азотирования образовавшегося ZrC_x с формированием карбонитридной фазы.

Азотирование ZrC_x сопровождается внедрением атомов азота в кристаллическую решётку карбида и соответствующим уменьшением доли связанного углерода. Поскольку ZrC и ZrN имеют одинаковый структурный тип B1 и образуют непрерывный ряд твёрдых растворов, принципиально возможно формирование промежуточных составов ZrC_xN_{1-x} при контролируемом взаимодействии карбида циркония с азотом [9, 10]. При этом конечный состав продукта определяется соотношением скоростей карбидизации и азотирования, а также условиями массопереноса в реакционной системе.

Таким образом, использование гидридно-кальциевого метода может создать предпосылки для реализации процессов восстановления, карбидизации и азотирования при существенно более низкой температуре, чем при традиционных способах синтеза. В настоящей работе предпринята попытка получения карбонитрида циркония ZrC_xN_{1-x} при температуре 1200°C непосредственно в одном реакционном объёме по схеме, включающей восстановление ZrO_2 гидридом кальция, карбидизацию восстановленного циркония углеродом и последующее азотирование образовавшегося карбида. Основной задачей работы являлось установление возможности формирования карбонитридной фазы при выбранной температуре и определение фазового и элементного состава получаемого продукта.

2. Материалы и методики

В качестве исходных материалов для синтеза продуктов системы $Zr-C-N$ использовали порошок диоксида циркония ZrO_2 марки ОСЧ 9-2 (ТУ 6-09-4709-79), технический углерод (сажу) марки П514 (ГОСТ 7885-86) и гидрид кальция CaH_2 по ТУ 14-1767-76 с содержанием основного вещества не менее 93%. Для проведения азотирования применяли азот марки ОСЧ, первый сорт, с содержанием кислорода менее 0,0005% об. (ГОСТ 9293-74). Перед использованием исходные компоненты не

подвергали дополнительной химической обработке.

Порошковую смесь, состоящую из ZrO_2, углерода и CaH_2, смешивали в горизонтальном двухвалковом смесителе до получения однородной смеси в течение 1 часа. Полученную шихту загружали в герметичный контейнер из жаростойкой хромоникелевой стали, предназначенный для проведения высокотемпературного восстановления и последующего азотирования. Перед нагревом контейнер вакуумировали (~10^{-2} мм рт. ст.) и продували аргоном высокой чистоты (ГОСТ 10157-2016) для удаления атмосферного воздуха. Восстановление-карбидизацию проводили в электрической шахтной печи с силитовыми нагревателями на основе SiC при температуре 1200°С. Продолжительность выдержки составляла 30 мин. После завершения восстановления-карбидизации атмосферу контейнера откачивали форвакуумным насосом до остаточного давления не хуже 10^{-2} мм рт. ст., после чего в реакционный объём подавали азот.

Азотирование проводили при температуре 1200°С в стационарной атмосфере N_2. Давление азота поддерживали равным 1,1 атм. Продолжительность азотирования варьировали от 1 до 12 ч. Таким образом, при постоянной температуре 1200°С исследовали влияние продолжительности азотирования на фазовый и элементный состав получаемого продукта.

После завершения синтеза продукт подвергали гидрометаллургической обработке для удаления CaO, образовавшегося в результате восстановления ZrO_2, а также других водорастворимых продуктов реакции [22]. После промывки продукт высушивали при 60°С и направляли на последующий фазовый и элементный анализ.

Технологическая схема гидридно-кальциевого синтеза карбонитрида циркония представлена на рис. 1.



Рис. 1. Технологическая схема кальциетермического синтеза карбонитрида циркония.

Фазовый состав продуктов синтеза определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 с использованием

CuK_α-излучения с длиной волны 1,54178 Å. Количественный анализ дифракционных спектров проводили методом Ритвельда [23].

Содержание углерода, азота, кислорода и водорода определяли методом общего газового анализа. Содержание азота и кислорода анализировали на приборе TC-600, углерода – на CS-400, водорода – на RHEN-602 фирмы Leco. Анализ проводили по стандартным методикам.

Микроструктуру полученных порошков исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе TESCAN VEGA LMH, оснащённом катодом LaB6. Локальный элементный состав определяли методом энергодисперсионного рентгеновского микроанализа с использованием системы Oxford Instruments Advanced AZtecEnergy.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены результаты определения содержания углерода, азота и кислорода в полученных порошках в зависимости от продолжительности азотирования при температуре 1200°C. Содержание водорода во всех исследованных образцах оставалось практически постоянным и составляло не более 3% ат. Полученные порошки также имели некоторое количество свободного углерода, поэтому при определении его содержания возможна дополнительная погрешность на уровне десятых долей процента.

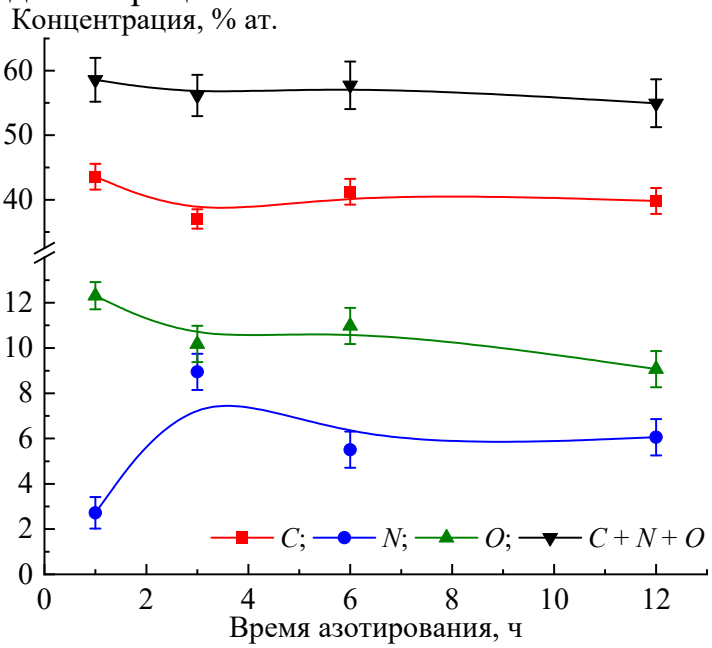


Рис. 2. Зависимость концентрации O, N и C в порошке от времени азотирования при 1200°C.

Из представленных данных следует, что увеличение продолжительности азотирования не сопровождается монотонным увеличением концентрации азота в порошке. После азотирования в

течение 1 часа материал содержит не более 2% ат. азота. Однако с увеличением длительности химико-термической обработки (≥ 3 ч) доля азота в составе карбонитрида Zr возрастает до уровня 6-8% ат. и далее стабилизируется на этом значении. Таким образом, после начального периода азотирования увеличение продолжительности выдержки до 12 ч не приводит к систематическому увеличению содержания азота. Согласно рис. 2, концентрация углерода в порошках независимо от длительности операции азотирования колебалась на уровне 40% ат. Иными словами, соотношение C/N в Zr не изменялось. Очевидно, что рамках настоящего процесса замещение атомов углерода на азот в неметаллической подрешётке ограничено и имеет свой лимит: $C/N \approx 5{,}5$.

Для гомогенного и стехиометрического соединения ZrC_xN_{1-x} сумма $C+N$ должна быть равной 50% ат. В настоящем случае она равна ~47% ат. Однако, если ещё учесть вклад кислорода (см. рис. 2), то сумма $C+N+O$ уже станет 55-58% ат. Это несколько превышает теоретический предел даже для оксикарбонитрида Zr. Как было отмечено выше, согласно термодинамическим расчётам [19], восстановление ZrO_2 кальцием должно обеспечивать глубокое удаление кислорода – до остаточного содержания около 0,04% масс. или 0,23% ат. В высокодисперсных порошках, получаемых гидридно-кальциевым методом, существенная часть кислорода может быть связана с поверхностными оксидными слоями. В частности, для порошков TiC и ZrC показано, что до 70% общего содержания кислорода может находиться в форме оксидной плёнки, покрывающей поверхность частиц [24]. Поэтому определённое методом общего газового анализа содержание кислорода может характеризовать не только объёмную фазу продукта, но и состояние поверхности порошковых частиц. С учётом этого результаты химического анализа свидетельствуют о преимущественно карбидном составе продукта.

Полученные результаты химического анализа позволяют предположить, что при выбранной температуре в первую очередь формируется карбид циркония, тогда как последующее взаимодействие ZrC с азотом приводит лишь к ограниченному внедрению азота. Для установления природы образующейся фазы и определения возможности формирования твёрдого раствора ZrC_xN_{1-x} был проведён рентгенофазовый анализ.

На рис. 3 а представлены рентгенограммы порошков, полученных после азотирования (реакция 6) при температуре 1200°С в течение 1-12 ч. Для сравнения на рис. 3 б приведены литературные данные для карбонитрида циркония, полученного карботермическим восстановлением-азотированием ZrO_2 [12, 13].

$$ZrC_x + \frac{1-x}{2} N_2 \rightarrow ZrC_xN_{1-x}. \quad (6)$$

Сравнение экспериментальных рентгенограмм с данными картотеки JCPDS [23] показывает, что основные дифракционные максимумы полученных порошков соответствуют фазе ZrC со структурой типа B1 (см. рис. 3 а). При этом существенного изменения положения дифракционных максимумов при увеличении продолжительности азотирования с 1 до 12 ч не наблюдается. Это свидетельствует об отсутствии заметного изменения состава основной кристаллической фазы в исследованном диапазоне времени азотирования.

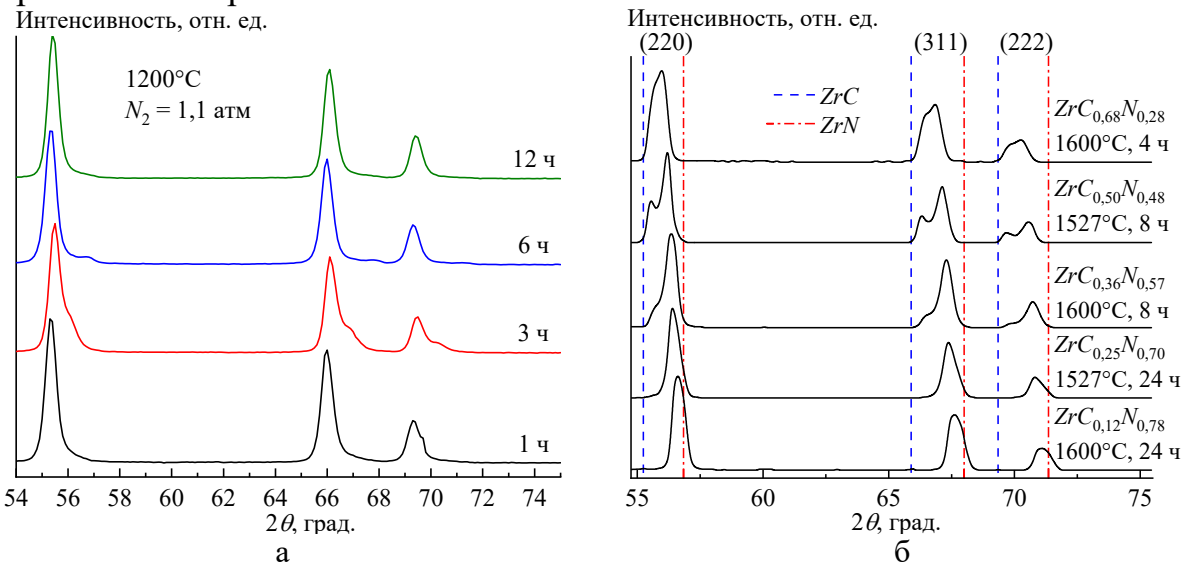


Рис. 3. Рентгенограммы порошков ZrC_xN_{1-x}, полученных: а – методом гидридно-кальциевого азотирования-карбидизации ZrO_2; б – карботермическим восстановлением-азотированием ZrO_2 (адаптировано по данным [12, 13]).

В работах [12, 13] возможность формирования карбонитрида циркония при карботермическом восстановлении-азотировании ZrO_2 оценивали по смещению дифракционных максимумов и изменению их профиля в диапазоне 2θ = 55-75°. Поскольку ZrC и ZrN имеют одинаковую структуру типа B1 и образуют непрерывный ряд твёрдых растворов, замещение углерода азотом должно сопровождаться изменением параметра кристаллической решётки и, соответственно, положением дифракционных максимумов [12, 13].

В исследованных в настоящей работе образцах такого систематического смещения дифракционных максимумов при увеличении времени азотирования не обнаружено. Вместе с тем наблюдается некоторое уширение и изменение формы отдельных дифракционных линий, наиболее заметное для образца, азотированного в течение 3 ч. Эти особенности могут быть связаны с ограниченным взаимодействием ZrC с

азотом и локальным формированием азотсодержащих областей в структуре частиц.

Рентгенофазовым анализом (см. рис. 3 а) дополнительно подтверждается, что при температуре 1200°C вначале формируется карбид циркония, а его последующее азотирование развивается слабо и не приводит к формированию однофазного карбонитрида ZrC_xN_{1-x} с заметным изменением параметра кристаллической решётки.

Для количественной оценки влияния азотирования на кристаллическую структуру далее рассмотрено изменение параметра решётки фазы типа B1. На рис. 4 представлена зависимость параметра кристаллической решётки фазы типа B1 от продолжительности азотирования при температуре 1200°C. В пределах экспериментальной погрешности параметр решётки не изменяется при увеличении времени азотирования от 1 до 12 ч. Среднее значение составляет 0,4691 нм.

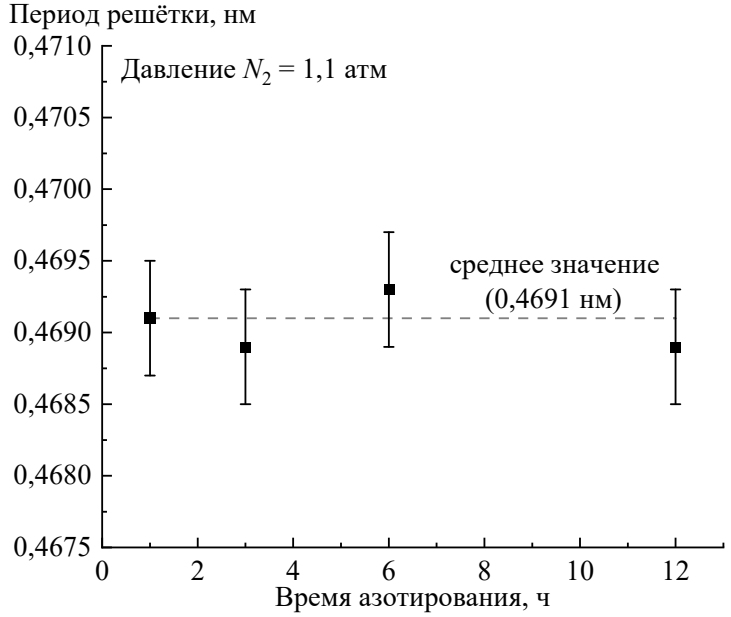


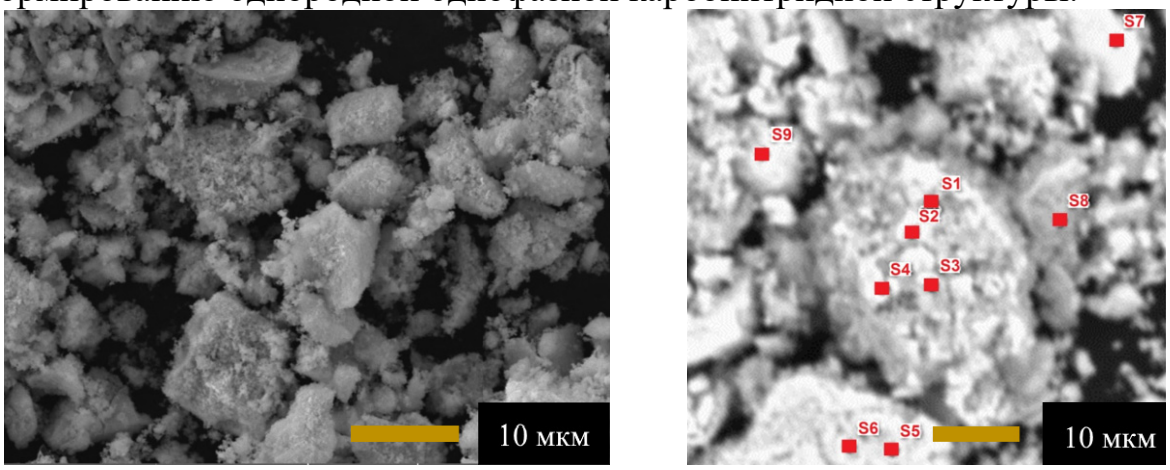
Рис. 4. Влияние времени азотирования на параметр решётки фазы типа B1.

Отсутствие заметного изменения параметра кристаллической решётки согласуется с результатами химического анализа, согласно которым увеличение продолжительности азотирования не приводит к систематическому изменению соотношения C/N (см. рис. 2). Если бы происходило образование твёрдого раствора ZrC_xN_{1-x} за счёт замещения углерода азотом, то по правилу Вегарда [25] мы бы наблюдали последовательное и закономерное смещение всех линий целевой фазы вправо из-за уменьшения её периода. Согласно данным [13], полученное усреднённое значение параметра решётки 0,4691 нм (см. рис. 4) соответствует практически чистому карбиду ZrC. Таким образом, результаты рентгенофазового анализа подтверждают, что основной кристаллической фазой в получаемом порошке является карбид ZrC,

который оказался устойчивым против азотирования при температуре 1200°C.

На рис. 5 а представлена морфология порошка после азотирования в течение 12 ч. Частицы характеризуются дисперсным сроением с развитой поверхностью. Для оценки распределения элементов на отдельных участках частиц был выполнен их микрорентгеноспектральный анализ (см. рис. 5 б). Результаты анализа представлены в Таблице 1. Полученные данные показывают неоднородное распределение азота по исследованным участкам порошка: наряду с областями, в которых азот не фиксируется или присутствует в небольшом количестве, выявляются локальные участки с повышенным содержанием N. При этом результаты следует рассматривать как полуколичественные вследствие особенностей определения лёгких элементов методом энергодисперсионного анализа.

Таким образом, совокупность данных рентгеновского, химического и локального элементного анализа указывает на то, что при 1200°C основная часть порошка сохраняет карбидную структуру ZrC, тогда как азотирование протекает преимущественно локально и не приводит к формированию однородной однофазной карбонитридной структуры.



а б

Рис. 5. Морфология порошка, полученного азотированием при 1200°C в течение 12 ч (а), и расположение точек микрорентгеноспектрального анализа (б).

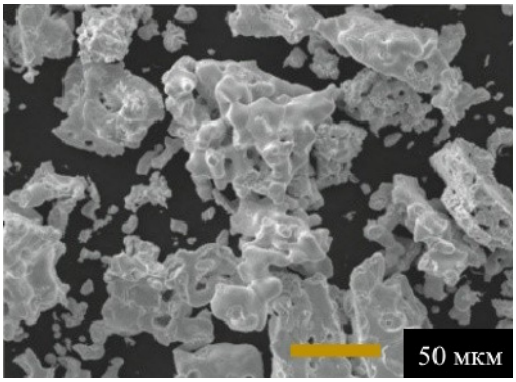
Результаты локального химического анализа (см. рис. 5 б, Таблицу 1) также показывают, что повышенное содержание азота преимущественно фиксируется на выступающих участках исходных карбидных частиц. Это указывает на локальный характер азотирования и позволяет предположить преимущественное формирование азотсодержащей фазы в наиболее доступных для взаимодействия с азотом поверхностных областях частиц.

Для понимания причин ограниченного азотирования карбида циркония рассмотрим морфологию продуктов, формирующихся на отдельных стадиях гидридно-кальциевого процесса (см. рис. 6). На рис. 6 а представлена морфология металлического циркония, полученного

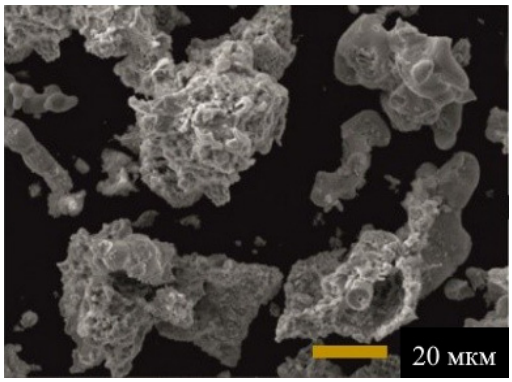
восстановлением ZrO_2 гидридом кальция при 1200°С. Частицы характеризуются развитой поверхностью и выраженным губчатым строением. При проведении восстановления в атмосфере азота формируются частицы с близкими размером и морфологией (см. рис. 6 б). Сходство морфологии циркония и нитрида позволяет предположить, что взаимодействие азота с цирконием начинается на поверхности частиц с последующим распространением азотсодержащей фазы в их объём.

Таблица 1. Микрорентгеноспектральный анализ порошка (см. рис. 5 б), полученного гидридно-кальциевым азотированием-карбидизацией ZrO_2 при 1200°С в течение 12 ч.

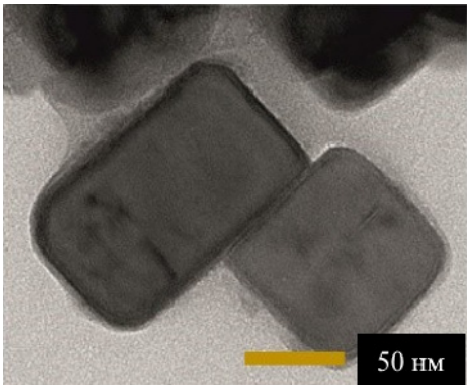
Спектр	Концентрация, % ат.		
	N	*C*	*Zr*
S1	-	52,9	47,1
S2	2,7	33,7	63,6
S3	2,8	54,3	42,9
S4	12,2	52,3	35,5
S5	-	49,2	50,8
S6	-	55,2	44,8
S7	-	53,1	46,9
S8	1,3	54,5	44,2
S9	1,8	54,3	43,9



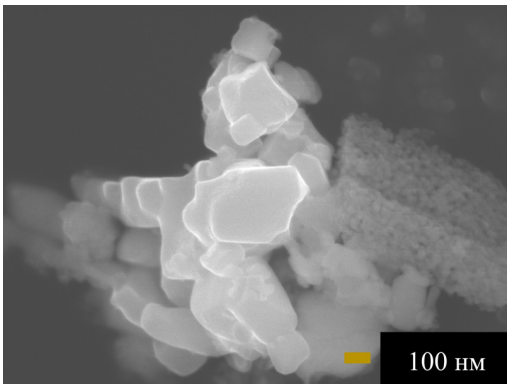
а



б



в



г

Рис. 6. Морфология порошков, получаемых гидридно-кальциевым восстановлением при 1200°С: а – Zr, б – ZrN, в – ZrC, г – ZrC_xN_{1-x}.

В отличие от металлического циркония или ZrN, продукт карбидизации характеризуется совершенно уникальной морфологией (см. рис. 6 в). В процессе гидридно-кальциевого восстановления ZrO_2 в присутствии углерода формируются относительно обособленные частицы ZrC с выраженной кристаллической огранкой и близкой к кубической формой. Согласно данным [20, 21, 26], образование карбидов тугоплавких металлов IV группы при гидридно-кальциевом синтезе происходит по механизму «растворения-кристаллизации». В работе [27] термодинамическими расчётами установлено, что углерод в жидком кальции повышает растворимость тугоплавких переходных металлов в кальции. В результате становится доступным активный массоперенос вещества через жидкую фазу Ca. Тогда $[Zr]_{Ca}$, взаимодействуя с $[C]_{Ca}$, конденсируется в виде карбидной фазы из жидкого Ca. Это подтверждается характерной морфологией полученного карбида (см. рис. 6 в). Для сравнения порошок Zr, синтезированный кальциетермическим восстановлением ZrO_2 в расплаве $CaCl_2$, характеризуется типичной губчатым строением частиц [28].

Морфология продукта, полученного после последовательного восстановления-карбидизации и азотирования в одном реакционном объёме, существенно отличается от морфологии исходного ZrC (см. рис. 6 г). В данном случае мелкие частицы с относительно правильной кубической формой объединены в крупные агрегаты. Из этого можно сделать вывод, что синтезируемый ZrC_xN_{1-x} полностью унаследовал строение частиц чистого карбида ZrC. Таким образом, результаты морфологического, химического и рентгенофазового анализов указывают на существенное различие в эффективности стадий карбидизации и последующего азотирования. Образование ZrC протекает интенсивно и сопровождается формированием хорошо огранённых дисперсных частиц, тогда как последующее взаимодействие ZrC с азотом при 1200°C ограничено.

Одной из возможных причин такого поведения системы является изменение состава и агрегатного состояния жидкой фазы кальция в процессе синтеза. Согласно данным [29, 30], при взаимодействии кальция с углеродсодержащим компонентом и азотом возможно образование цианамида кальция $CaCN_2$, температура плавления которого ~1340°C [31]. Поэтому при температуре синтеза 1200°C данная фаза будет находиться в твёрдом состоянии. В результате образования $CaCN_2$ после формирования частиц ZrC (этап карбидизации на рис. 1) и напуска в контейнер азота (этап азотирования) начнётся конверсия $Ca_{liq} \rightarrow CaCN_2$. В результате частицы ZrC станут как бы запечатаны среди конденсированных фаз

$CaO/CaCN_2$. Такое изменение состояния реакционной среды может ограничивать доступ молекулярного азота к поверхности частиц ZrC и тем самым препятствовать их азотированию. В пользу такого предположения свидетельствует совокупность полученных результатов: увеличение продолжительности азотирования до 12 ч практически не изменяет содержание азота в порошке, параметр решётки основной фазы остаётся постоянным и соответствует практически чистому ZrC, тогда как локальный микрорентгеноспектральный анализ выявляет участки с повышенным содержанием азота преимущественно на выступающих участках частиц.

Предлагаемая последовательность превращений при гидридно-кальциевом синтезе ZrC и ZrC_xN_{1-x} схематично представлена на рис. 7. Для сравнения показаны процессы восстановления-карбидизации, приводящие к образованию ZrC, и последовательного восстановления-карбидизации-азотирования, при котором образование карбонитридной фазы оказывается ограниченным.

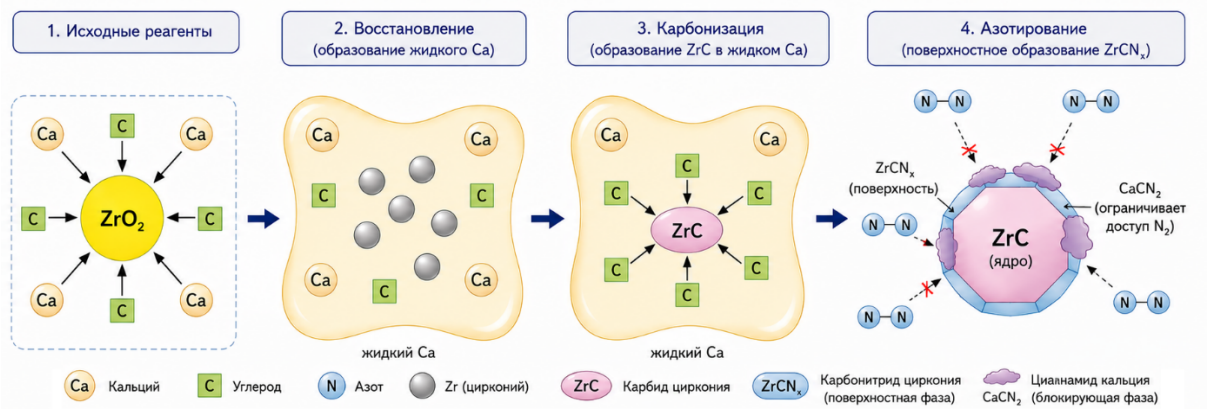


Рис. 7. Схема предполагаемого механизма формирования ZrC и ограниченного азотирования карбида циркония при гидридно-кальциевом синтезе

Таким образом, в процессе восстановления-карбидизации ZrO_2 гидридом кальция формируется металлический цирконий, взаимодействующий с углеродом через жидкую кальциевую фазу с образованием дисперсных частиц ZrC. При последующем введении азота реакционная среда изменяется вследствие образования кальцийсодержащих продуктов, в том числе $CaCN_2$. При 1200°C это может приводить к снижению доли жидкой фазы и ограничению доступа N_2 к поверхности сформировавшихся частиц ZrC. В результате азотирование приобретает локальный характер и не приводит к формированию однородной фазы ZrC_xN_{1-x}.

Для получения карбонитрида в рамках гидридно-кальциевой технологии необходимо, следовательно, обеспечить условия, при которых

атомы азота попадали на фронт взаимодействия $Zr + xC + \frac{1-x}{2} N_2 \rightarrow ZrC_xN_{1-x}$ не из газовой фазы. Одним из возможных подходов является использование в качестве источника азота $CaCN_2$ [32] или Ca_3N_2 [33]. В последнем случае нами практически удалось синтезировать тугоплавкую фазу $HfC_{0,54}N_{0,40}$. Однако для такой реализации процесса восстановителя CaH_2 нужно закладывать с большим избытком относительно теоретического количества для полного восстановления оксидного сырья, чтобы растворить азотсодержащие фазы кальция [33]. Тогда на протяжении всего этапа азотирования будет сохраняться жидкая фаза на основе Ca.

4. Заключение

Гидридно-кальциевым восстановлением-карбидизацией ZrO_2 с последующим азотированием в одном реакционном объёме исследована возможность получения карбонитрида циркония при 1200°С – на 400°С ниже температуры традиционного карботермического восстановления-азотирования ZrO_2.

При азотировании продуктов восстановления-карбидизации при 1200°С увеличение продолжительности выдержки от 1 до 12 ч не приводит к систематическому изменению их элементного состава. Содержание C и N составляет около 40 и 7% ат., соответственно, а отношение C/N сохраняется на уровне 5,5.

По данным рентгеновского анализа, независимо от продолжительности азотирования формируется фаза типа B1 с параметром кристаллической решётки 0,4691 нм, соответствующим практически чистому ZrC. Увеличение времени азотирования до 12 ч не приводит к заметному изменению параметра решётки.

При 1200°С азотирование ZrC протекает ограниченно и не приводит к формированию однородной карбонитридной фазы ZrC_xN_{1-x}. Локальный микрорентгеноспектральный анализ указывает на преимущественную локализацию азота на выступающих участках карбидных частиц, что свидетельствует о локальном характере азотирования.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSME-2026-0005).

Библиографический список:

1. **Andrievskii, R.A.** The synthesis and properties of nanocrystalline refractory compounds / R.A. Andrievskii // Russian Chemical Reviews. – 1994. – V. 63. – № 5. – P. 411-427. DOI: 10.1070/rc1994v063n05abeh000094.
2. **Yang, Q.** Hardness and elastic properties of Ti(C_xN_{1-x}), Zr(C_xN_{1-x}) and Hf(C_xN_{1-x}) / Q. Yang, W. Lengauer, T. Koch et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 2000. – V. 309. – I. 1-2. – P. L5-L9. DOI: 10.1016/S0925-

8388(00)01057-4.
3. **Lengauer, W.** Solid state properties of group IVb carbonitrides / W. Lengauer, S. Binder, K. Aigner et al. // Journal of Alloys and Compounds. – 1995. – V. 217. – I. 1. – P. 137-147. DOI: 10.1016/0925-8388(94)01315-9.
4. **Zhang, S.** Material development of titanium carbonitride-based cermets for machining application / S. Zhang // Key engineering materials. – 1997. – V. 138-140. – P. 521-544. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.138-140.521.
5. **Bellosi, A.** Characterisation and application of titanium carbonitride-based cutting tools / A. Bellosi, R. Calzavarini, M.G. Faga et al. // Journal of Materials Processing Technology. – 2003 – V. 143-144. – P. 527-532. DOI: 10.1016/S0924-0136(03)00339-X.
6. **Guu, Y.Y.** Analysis of wear behaviour of titanium carbonitride coatings / Y.Y. Guu, J.F. Lin // Wear. – 1997. –V. 210. – I. 1-2. – P. 245-254. DOI: 10.1016/S0043-1648(97)00056-2.
7. **Guu, Y.Y.** The tribological characteristics of titanium nitride, titanium carbonitride and titanium carbide coatings / Y.Y. Guu, J.F. Lin, C.-F. Ai // Thin Solid Films. – 1997. – V. 302. – I. 1-2. – P. 193-200. DOI: 10.1016/S0040-6090(96)09546-6.
8. **Kuzmenko, E.** Oxidation behavior and physico-mechanical properties of spark plasma sintered ZrCN-ZrO_2 ceramics / E. Kuzmenko, S. Matrenin, A. Nassyrbayev // Ceramics International. – 2025. – V. 51. – I. 28. – Part A. – P. 56792-56803. DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.09.393.
9. **Kim, J.** Temperature- and pressure-dependent elastic properties, thermal expansion ratios, and minimum thermal conductivities of ZrC, ZrN, and $Zr(C_{0.5}N_{0.5})$ / J. Kim, Y.J. Suh // Ceramics International. – 2017. – V. 43. – I. 15. – P. 12968-12974. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.06.195.
10. **Harrison, R.W.** Processing and properties of ZrC, ZrN and ZrCN ceramics: a review / R.W. Harrison, W.E. Lee // Advances in Applied Ceramics. – 2016. – V. 115. – I. 5. – P. 294-307. DOI: 10.1179/1743676115Y.0000000061.
11. **Mazzoni, A.D.** Formation of ZrX (O-N-C) phase by the carbonitriding of zircon at high temperatures / A.D. Mazzoni, E.F. Aglietti // Materials Chemistry and Physics. – 2000. – V. 65. – I. 2. – P. 166-172. DOI: 10.1016/S0254-0584(00)00233-9.
12. **Harrison, R.** On the fabrication of ZrCxNy from ZrO_2 via two-step carbothermic reduction-nitridation / R. Harrison, O. Rapaud, N. Pradeilles et al. // Journal of the European Ceramic Society. – 2015. – V. 35. – I. 5. – P. 1413-1421. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.005.
13. **Harrison, R.** Thermophysical characterisation of ZrC_xN_y ceramics fabricated via carbothermic reduction-nitridation / R. Harrison, O. Ridd, D.D. Jayaseelan, W.E. Lee // Journal of Nuclear Materials. – 2014. – V. 454. – I. 1-3. – P. 46-53. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2014.07.030.
14. **Mazzoni, A.D.** Study of carbonitriding reactions of zirconia. Synthesis of Zr(C,N,O) phases and β-type zirconium oxynitrides / A.D. Mazzoni, M.S. Conconi // Ceramics international. – 2004. – V. 30. – I. 1. – P. 23-29. DOI: 10.1016/S0272-8842(03)00057-9.
15. **Портной, К.И.** Взаимодействие в системах тугоплавкие металлы-углерод-азот / К.И. Портной, Ю.В. Левинский // Исследование Сплавов Цветных Металлов. – М.: Изд-во АН СССР – 1963. – Сб. 4. – С. 279-385.
16. **Cruz Fernandes, J.** X-ray diffraction characterization of carbide and carbonitride of Ti and Zr prepared through reaction between metal powders and carbon powders (graphitic or amorphous) in a solar furnace / J. Cruz Fernandes, P.M. Amaral, L. Guerra Rosa et al. // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 1999. – V. 17. – I. 6. – P. 437-443. DOI: 10.1016/S0263-4368(99)00036-0.
17. **Johnson, W.C.** The rate of formation and the dissociation of calcium hydride / W.C. Johnson, M.F. Stubbs, A.E. Sidwell, A. Pechukas // Journal of the American Chemical Society. – 1939. – V. 61. – I. 2. – P. 318-329. DOI: 10.1021/ja01871a026.
18. **Tripp, H.P.** Thermodynamic data on oxides at elevated temperatures / H.P. Tripp, B.W. King // Journal of the American Ceramic Society. – 1955. – V. 38. – I. 12. – P. 432-437. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1955.tb14569.x.
19. **Kubaschewski, O.** The dissociation pressures in the zirconium-oxygen system at 1000 °C / O. Kubaschewski, W.A. Dench // Journal of the Institute of Metals. – 1956. – V. 84. – P. 440-444.
20. **Kasimtsev, A.V.** The mechanism and kinetics of producing single-crystal powders of titanium carbide via a hydride-calcium method / A.V. Kasimtsev, V.V. Zhigunov // Russian Journal of Non-Ferrous Metals. – 2008. – V. 49. – I. 6. – P. 471-477. DOI: 10.3103/S1067821208060072.
21. **Kasimtsev, A.V.** Metal-thermal synthesis and properties of ultra-and nanopowders of titanium carbide / A.V. Kasimtsev, N.Y. Tabachkova, G.M. Voldman, S.N. Yudin // Tsvetnye Metally. – 2014. – № 7. – P. 54-55.
22. **Kasimtsev, A.V.** Calciothermic powders of rare metals and intermetallic compounds / A.V. Kasimtsev, S.N. Yudin, Yu. V. Levinsky // Non-Ferrous Metals. – 2020. – № 2. – P. 31-50. DOI: 10.17580/nfm.2020.02.05.
23. **Shelekhov, E.V.** Programs for X-ray analysis of polycrystals / E.V. Shelekhov, T.A. Sviridova // Metal

Science and Heat Treatment. – 2000. – V. 42. – I. 8. – P. 309-313. DOI: 10.1007/BF02471306.
24. **Grigorovich, K.V.** Concentration and state of light elements in titanium carbide nanopowders / K.V. Grigorovich, A.V. Alpatov, B.A. Rumyantsev et al. // Inorganic Materials. – 2015. – V. 51. – I. 5. – P. 451-459. DOI: 10.1134/S0020168515050039.
25. **Jacob, K.T.** Vegard's law: a fundamental relation or an approximation? / K.T. Jacob, S. Raj, L. Rannesh // International Journal of Materials Research. – 2007. – V. 98. – I. 9. – P. 776-788. DOI: 10.3139/146.101545.
26. **Volodko, S.** Synthesis of nano- and ultra-fine refractory carbide powders by low-temperature calcium-carbothermic process and their grain growth during sintering / S. Volodko, D. Moskovskikh, S. Yudin et al. // Ceramics international. – 2024. – V. 50. – I. 12. – P. 22141-22148. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.03.327.
27. **Wu, K.-H.** Low-temperature synthesis of single-phase refractory metal compound carbides / K.-H. Wu, Y. Wang, K.-C. Chou, G.-H. Zhang // International Journal of Refractory Metals and Hard Materials. – 2021. – V. 98 – Art. № 105567. – 9 p. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2021.105567.
28. **Abdelkader, A.M.** Calciothermic reduction of zirconium oxide in molten $CaCl_2$ / A.M. Abdelkader, E. El-Kashif // ISIJ International. – 2007. – V. 47. – I. 1. – P. 25-31. DOI: 10.2355/isijinternational.47.25.
29. **Yamanaka, M.** A thermodynamic study of $CaCN_2$ / M. Yamanaka, Y. Fujita, A. McLean, M. Iwase // High Temperature Materials and Processes. – 2000. – V. 19. – I. 3-4. – P. 275-280. DOI: 10.1515/HTMP.2000.19.3-4.275.
30. **Pickles, C.A.** Thermodynamic analysis of the Ca-C-N system / C.A. Pickles, J.M. Toguri // High Temperature Materials and Processes. – 2004. – V. 23. – I. 5-6. – P. 405-418. DOI: 10.1515/HTMP.2004.23.5-6.405.
31. **Pang, L.-L.** Rapid synthesis of graphitic carbon nitride powders by metathesis reaction between $CaCN_2$ and C_2Cl_6 / L.-L. Pang, J.-Q. Bi, Y.-J. Bai et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2008. – V. 112. – I. 3. – P. 1124-1128. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.07.053.
32. **Meerson, G.A.** The reduction of zirconium dioxide by calcium carbide and cyanamide / G.A. Meerson, Y.G. Olesov, V.I. Pryalochnikov // Soviet Atomic Energy. – 1964. – V. 14. – I. 6. – P. 586-592. DOI: 10.1007/BF01119974.
33. **Yudin, S.N.** Low-temperature synthesis of ultra-high-temperature HfC and HfCN nanoparticles / S.N. Yudin, A.V. Kasimtsev, S.S. Volodko et al. // Materialia. – 2022. – V. 22. – Art. № 101415. – 13 p. DOI: 10.1016/j.mtla.2022.101415.

References:

1. Andrievskii R.A. The synthesis and properties of nanocrystalline refractory compounds, *Russian Chemical Reviews*, 1994, vol. 63, no. 5, pp. 411-427. DOI: 10.1070/rc1994v063n05abeh000094.
2. Yang Q., Lengauer W., Koch T. et al. Hardness and elastic properties of Ti(C_xN_{1-x}), Zr(C_xN_{1-x}) and Hf(C_xN_{1-x}), *Journal of Alloys and Compounds*, 2000, vol. 309, issue 1-2, pp. L5-L9. DOI: 10.1016/S0925-8388(00)01057-4.
3. Lengauer W., Binder S., Aigner K. et al. Solid state properties of group IVb carbonitrides, *Journal of Alloys and Compounds*, 1995, vol. 217, issue 1, pp. 137-147. DOI: 10.1016/0925-8388(94)01315-9.
4. Zhang S. Material development of titanium carbonitride-based cermets for machining application, *Key engineering materials*, 1997, vol. 138-140, pp. 521-544. DOI: 10.4028/www.scientific.net/kem.138-140.521.
5. Bellosi A., Calzavarini R., Faga M.G. et al. Characterisation and application of titanium carbonitride-based cutting tools, *Journal of Materials Processing Technology*, 2003, vol. 143-144, pp. 527-532. DOI: 10.1016/S0924-0136(03)00339-X.
6. Guu Y.Y., Lin J.F. Analysis of wear behaviour of titanium carbonitride coatings, *Wear*, 1997, vol. 210, issue 1-2, pp. 245-254. DOI: 10.1016/S0043-1648(97)00056-2.
7. Guu Y.Y., Lin J.F., Ai C.-F. The tribological characteristics of titanium nitride, titanium carbonitride and titanium carbide coatings, *Thin Solid Films*, 1997, vol. 302, issue 1-2, pp. 193-200. DOI: 10.1016/S0040-6090(96)09546-6.
8. Kuzmenko E., Matrenin S., Nassyrbayev A. Oxidation behavior and physico-mechanical properties of spark plasma sintered ZrCN-ZrO_2 ceramics, *Ceramics International*, 2025, vol. 51, issue 28, part A, pp. 56792-56803. DOI: 10.1016/j.ceramint.2025.09.393.
9. Kim J., Suh Y.J. Temperature- and pressure-dependent elastic properties, thermal expansion ratios, and minimum thermal conductivities of ZrC, ZrN, and Zr($C_{0.5}N_{0.5}$), *Ceramics International*, 2017, vol. 43, issue 15, pp. 12968-12974. DOI: 10.1016/j.ceramint.2017.06.195.
10. Harrison R.W., Lee W.E. Processing and properties of ZrC, ZrN and ZrCN ceramics: a review, *Advances in Applied Ceramics*, 2016, vol. 115, issue 5, pp. 294-307. DOI: 10.1179/1743676115Y.0000000061.
11. Mazzoni A.D., Aglietti E.F. Formation of ZrX (O-N-C) phase by the carbonitriding of zircon at high

temperatures, *Materials Chemistry and Physics*, 2000, vol. 65, issue 2, pp. 166-172. DOI: 10.1016/S0254-0584(00)00233-9.
12. Harrison R., Rapaud O., Pradeilles N. et al. On the fabrication of ZrC_xN_y from ZrO_2 via two-step carbothermic reduction-nitridation, *Journal of the European Ceramic Society*, 2015, vol. 35, issue 5, pp. 1413-1421. DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.11.005.
13. Harrison R., Ridd O., Jayaseelan D.D., Lee W.E. Thermophysical characterisation of ZrC_xN_y ceramics fabricated via carbothermic reduction-nitridation, *Journal of Nuclear Materials*, 2014, vol. 454, issue 1-3, pp. 46-53. DOI: 10.1016/j.jnucmat.2014.07.030.
14. Mazzoni A.D., Conconi M.S. Study of carbonitriding reactions of zirconia. Synthesis of Zr(C,N,O) phases and β-type zirconium oxynitrides, *Ceramics international*, 2004, vol. 30, issue 1, pp. 23-29. DOI: 10.1016/S0272-8842(03)00057-9.
15. Portnoy K.I., Levinsky Yu.V. Vzaimodejstvie v sistemakh tugoplavkie metally-uglerod-azot [Interaction in refractory metal-carbon-nitrogen systems], *Issledovanie Splavov Tsvetnykh Metallov [Research of Non-Ferrous Metal Alloys]*. Moscow, USSR Academy of Sciences Publishing House, 1963, vol. 4, pp. 279-385. (In Russian).
16. Cruz Fernandes J., Amaral P.M., Guerra Rosa L. et al. X-ray diffraction characterization of carbide and carbonitride of Ti and Zr prepared through reaction between metal powders and carbon powders (graphitic or amorphous) in a solar furnace, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 1999, vol. 17, issue 6, pp. 437-443. DOI: 10.1016/S0263-4368(99)00036-0.
17. Johnson W.C., Stubbs M.F., Sidwell A.E., Pechukas A. The rate of formation and the dissociation of calcium hydride, *Journal of the American Chemical Society*, 1939, vol. 61, issue 2, pp. 318-329. DOI: 10.1021/ja01871a026.
18. Tripp H.P., King B.W. Thermodynamic data on oxides at elevated temperatures, *Journal of the American Ceramic Society*, 1955, vol. 38, issue 12, pp. 432-437. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1955.tb14569.x.
19. Kubaschewski O., Dench W.A. The dissociation pressures in the zirconium-oxygen system at 1000 °C, *Journal of the Institute of Metals*, 1956, vol. 84, pp. 440-444.
20. Kasimtsev A.V., Zhigunov V.V. The mechanism and kinetics of producing single-crystal powders of titanium carbide via a hydride-calcium method, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, 2008, vol. 49, issue 6, pp. 471-477. DOI: 10.3103/S1067821208060072.
21. Kasimtsev A.V., Tabachkova N.Y., Voldman G.M., Yudin S.N. Metal-thermal synthesis and properties of ultra-and nanopowders of titanium carbide, *Tsvetnye Metally*, 2014, no. 7, pp. 54-55.
22. Kasimtsev A.V., Yudin S.N., Levinsky Yu.V. Calciothermic powders of rare metals and intermetallic compounds, *Non-Ferrous Metals*, 2020, no. 2, pp. 31-50. DOI: 10.17580/nfm.2020.02.05.
23. Shelekhov E.V., Sviridova T.A. Programs for X-ray analysis of polycrystals, *Metal Science and Heat Treatment*, 2000, vol. 42, issue 8, pp. 309-313. DOI: 10.1007/BF02471306.
24. Grigorovich K.V., Alpatov A.V., Rumyantsev B.A. et al. Concentration and state of light elements in titanium carbide nanopowders, *Inorganic Materials*, 2015, vol. 51, issue 5, pp. 451-459. DOI: 10.1134/S0020168515050039.
25. Jacob K.T., Raj S., Rannesh L. Vegard's law: a fundamental relation or an approximation?, *International Journal of Materials Research*, 2007, vol. 98, issue 9, pp. 776-788. DOI: 10.3139/146.101545.
26. Volodko S., Moskovskikh D., Yudin S. et al. Synthesis of nano- and ultra-fine refractory carbide powders by low-temperature calcium-carbothermic process and their grain growth during sintering, *Ceramics international*, 2024, vol. 50, issue 12, pp. 22141-22148. DOI: 10.1016/j.ceramint.2024.03.327.
27. Wu K.-H., Wang Y., Chou K.-C., Zhang G.-H. Low-temperature synthesis of single-phase refractory metal compound carbides, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 2021, vol. 98, article no. 105567, 9 p. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2021.105567.
28. Abdelkader A.M., El-Kashif E. Calciothermic reduction of zirconium oxide in molten $CaCl_2$, *ISIJ International*, 2007, vol. 47, issue 1, pp. 25-31. DOI: 10.2355/isijinternational.47.25.
29. Yamanaka M., Fujita Y., McLean A., Iwase M. A thermodynamic study of $CaCN_2$, *High Temperature Materials and Processes*, 2000, vol. 19, issue 3-4, pp. 275-280. DOI: 10.1515/HTMP.2000.19.3-4.275.
30. Pickles C.A., Toguri J.M. Thermodynamic analysis of the Ca-C-N system, *High Temperature Materials and Processes*, 2004, vol. 23, issue 5-6, pp. 405-418. DOI: 10.1515/HTMP.2004.23.5-6.405.
31. Pang L.-L., Bi J.-Q., Bai Y.-J. et al. Rapid synthesis of graphitic carbon nitride powders by metathesis reaction between $CaCN_2$ and C_2Cl_6, *Materials Chemistry and Physics*, 2008, vol. 112, issue 3, pp. 1124-1128. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2008.07.053.
32. Meerson G.A., Olesov Y.G., Pryalochnikov V.I. The reduction of zirconium dioxide by calcium carbide and cyanamide, *Soviet Atomic Energy*, 1964, vol. 14, issue 6, pp. 586-592. DOI: 10.1007/BF01119974.
33. Yudin S.N., Kasimtsev A.V., Volodko S.S. et al. Low-temperature synthesis of ultra-high-temperature HfC and HfCN nanoparticles, *Materialia*, 2022, vol. 22, art. no. 101415, 13 p. DOI: 10.1016/j.mtla.2022.101415.