

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Превращения беспорядок – порядок и фазовые равновесия в сильно нестехиометрических соединениях

А.И. Гусев

Обобщены результаты исследований фазовых превращений беспорядок – порядок, происходящих в сильно нестехиометрических карбидах и нитридах MX_y ($X = C, N$) переходных металлов IV и V групп при температуре ниже 1300–1400 К. Обсуждено применение метода функционала параметров порядка для описания атомно-вакансационного упорядочения сильно нестехиометрических соединений MX_y и расчета фазовых равновесий в системах $M-X$. Приведены фазовые диаграммы систем $Ti-C$, $Zr-C$, $Hf-C$, $Nb-C$, $Ta-C$, $V-C$, $Ti-N$, $Ti-B-C$, построенные с учетом упорядочения нестехиометрических карбидов и нитридов, а также фазовые диаграммы псевдобинарных карбидных систем $M^{(1)}C-M^{(2)}C$. Рассмотрено изменение теплоемкости, электросопротивления, магнитной восприимчивости нестехиометрических карбидов при обратимых переходах порядок – беспорядок.

PACS numbers: 61.72.Ji, 64.60.Cn, 81.30.Dz

Содержание

1. Введение (3).
2. Упорядочение в сильно нестехиометрических соединениях внедрения (5).
3. Свободная энергия и условия равновесия упорядоченных фаз (8).
4. Условия равновесия для нестехиометрических соединений (9).
 - 4.1. Модель нестехиометрических соединений внедрения.
 - 4.2. Основные уравнения.
5. Равновесные фазовые диаграммы систем $M-C$ и $M-N$ с учетом упорядочения нестехиометрических карбидов и нитридов (12).
 - 5.1. Модельная равновесная фазовая диаграмма системы $M-X$ с упорядочивающимся нестехиометрическим соединением MX_y .
 - 5.2. Фазовые диаграммы систем $Ti-C$, $Zr-C$ и $Hf-C$.
 - 5.3. Фазовые диаграммы систем $V-C$, $Nb-C$ и $Ta-C$.
 - 5.4. Система $Ti-N$.
6. Фазовые диаграммы псевдобинарных систем (29).
7. Заключение (37).

Список литературы (38).

1. Введение

Представление о кристалле как периодическом, трехмерном и полностью упорядоченном ансамбле частиц является физической моделью идеального твердого

тела. В реальных кристаллах всегда имеются дефекты различных типов. Геометрическая классификация дефектов учитывает размерность создаваемых ими искажений решетки. Точечные (нуль-мерные) дефекты создают в решетке кристалла атомные смещения, которые (в случае локализации около одного дефекта) сосредоточены в объеме микроскопических размеров, быстро уменьшаются по абсолютному значению, осцилируют и затухают в десятой-двенадцатой координационной сфере, т.е. на расстояниях, не превышающих три-четыре периода кристаллической решетки. Такому определению точечного дефекта соответствуют ваканции или примесные атомы. Одномерными (линейными) дефектами являются дислокации, двумерными или поверхностными дефектами — межзеренные границы (интерфейсы), антифазные границы в упорядоченных сплавах и соединениях, дефекты упаковки и т. д.

С нестехиометрией твердого тела в наибольшей степени связаны точечные дефекты. Из геометрической классификации дефектов в неявном виде следует, что точечные дефекты относятся к невзаимодействующим. Однако отсутствие взаимодействия между дефектами непосредственно связано с их малой концентрацией; если же концентрация дефектов превышает 0,1 ат.%, то они будут взаимодействовать. Влияние точечных дефектов на свойства кристалла определяется их концентрацией и характером распределения в решетке.

Наличие дефектов означает, что точный стехиометрический состав кристаллических соединений — скорее исключение, чем правило. Однако во многих соединениях концентрация дефектов в широкой области температур и давлений настолько мала, что находится за пределами современных возможностей определения состава, и в этом случае отклонениями от стехиометрии можно пренебречь.

А.И. Гусев Институт химии твердого тела
Уральского отделения РАН,
620219 Екатеринбург, ул. Первомайская 91, Российская Федерация
Тел. (3432) 49-35-23.
Факс (3432) 74-44-95
E-mail: gusev@ihim.uran.ru, gusev@chem.ural.ru

Статья поступила 27 июля 1999 г.

Абсолютно бездефектных кристаллов при температуре $T > 0$ К не существует, поэтому само по себе наличие дефектов не является признаком нестехиометрии. Существенный признак нестехиометрии — экспериментально наблюдаемое несоответствие химического состава соединения концентрации узлов кристаллической решетки, занимаемых компонентами соединения. Нестехиометрия приводит к появлению незаполненных узлов кристаллической решетки, т.е. структурных вакансий \square . Нестехиометрия возможна только в кристаллических веществах, содержащих два и более компонентов.

В большинстве двойных и более сложных соединений концентрация дефектов (вакансий или междуузельных атомов) достаточно мала и при 300 К не превышает 0,01 ат.%, а расстояние между ближайшими дефектами очень велико и составляет десятки микрометров и более [1, 2]. Вместе с тем существуют соединения, в которых при обычных условиях концентрация таких дефектов, как вакансии, весьма велика. По-видимому, наиболее известен из них вюрцит FeO . Он всегда содержит избыточное количество кислорода, обусловленное наличием вакансий в подрешетке железа, и не существует в стехиометрическом состоянии; например, при 1300 К вюрцит имеет состав $\text{Fe}_{0,88}\text{O}$. Значительные отклонения от стехиометрии с образованием вакансий в подрешетке металла наблюдаются в сульфидах железа и меди $\text{Fe}_{0,85}\text{S}$ и $\text{Cu}_{1,73}\text{S}$, имеющих структуру типа $B8$ (NiAs). Большие отклонения от стехиометрии с вакансиями в подрешетке кислорода характерны для высших оксидов TiO_2 , V_2O_5 , CeO_2 , UO_2 , MoO_3 , WO_3 и др.

Термин "структурная вакансиа" впервые, по-видимому, использован в работе [3]. В последующем он был применен для описания дефектной структуры нестехиометрических карбидов, нитридов и оксидов [4–6]. В настоящее время этот термин получил широкое распространение при обсуждении нестехиометрических соединений [1, 2, 7–21]. Специфика структурных вакансий как дефектов состоит в том, что их концентрация непосредственно связана с химическим составом нестехиометрического соединения и может достигать нескольких десятков атомных процентов. В нестехиометрических соединениях структурные вакансии являются аналогами атомов, т.е. квазичастицами; в своей подрешетке они выполняют такую же роль, что и атомы этой подрешетки. В большинстве нестехиометрических соединений структурные вакансии имеются только в одной подрешетке. Однако известны нестехиометрические соединения, которые содержат структурные вакансии в двух подрешетках; в зависимости от состава соединения концентрация структурных вакансий в подрешетках может быть одинаковой или разной. Двойная дефектность, т.е. одновременное присутствие структурных вакансий в металлической и кислородной подрешетках, характерна для кубических монооксидов титана и ванадия [22, 23].

В результате интенсивных исследований оксидов, а позднее карбидов и нитридов переходных металлов было обнаружено существование нестехиометрических фаз с широкими областями гомогенности. Например, кубический монооксид титана TiO_y по разным данным имеет область гомогенности от $\text{TiO}_{0,65-0,80}$ до $\text{TiO}_{1,25-1,33}$, а кубический карбид титана TiC_y существует в области от $\text{TiC}_{0,48}$ до $\text{TiC}_{1,00}$. В связи с очень высоким содержанием вакансий в обнаруженных фазах возникает вопрос, как вакансии распределены в кристаллической решетке.

С формальной точки зрения вакантные узлы кристаллической решетки ведут себя как атомы, занимающие узлы той же решетки. По этой причине структурные вакансии рассматривают не просто как "дырки" в кристаллической решетке, но как некий аналог атомов. Структурные вакансии диффундируют по решетке аналогично реальным атомам, а отклонение от стехиометрии и обусловленную им область гомогенности можно рассматривать как раствор замещения, компонентами которого являются атомы и вакансии. Таким образом, в структуре нестехиометрического соединения вакансии и атомы образуют раствор замещения, который может быть неупорядоченным или упорядоченным. Представление о вакантном узле как структурном элементе кристалла, идентичном занятому узлу [24], возникло в 60–70-е годы, когда в литературе активно обсуждались проблемы нестехиометрии и упорядочения в оксидах, сульфидах и халькогенидах [25].

Наличие беспорядка всегда нарушает регулярность кристалла. Однако в случае растворов замещения симметрия кристаллической решетки сохраняется даже при наличии беспорядка. Действительно, для растворов замещения нельзя указать, атом какого сорта находится в данном узле \mathbf{r} , но известна вероятность заполнения данного узла атомом того или иного сорта. Иначе говоря, в случае растворов замещения существует некоторая решетка вероятностей, обладающая всеми элементами симметрии кристалла.

Анализ структуры нестехиометрических соединений позволил выделить две противоположные тенденции — упорядочение и разупорядочение. Упорядоченное распределение вакансий более вероятно при низких температурах, а неупорядоченное существует при высокой температуре, когда энтропийный вклад в свободную энергию нестехиометрического соединения достаточно велик. Полностью упорядоченное и полностью неупорядоченное распределения — предельные состояния нестехиометрического соединения. В результате упорядочения в области гомогенности нестехиометрического соединения возникают одна или несколько упорядоченных фаз, которые также могут иметь области гомогенности. Максимальная степень дальнего порядка, равная единице, достигается для упорядоченных фаз, имеющих стехиометрический состав. Между хаотическим (неупорядоченным) распределением структурных вакансий и дальним порядком в их расположении существуют промежуточные состояния, в том числе ближний порядок. Таким образом, нестехиометрия тесно связана с процессами упорядочения и разупорядочения. Более того, именно наличие нестехиометрии является предпосылкой для беспорядка или порядка в распределении атомов и вакансий в структуре нестехиометрических соединений.

Нестехиометрическими обычно называют такие соединения, в которых высокая концентрация атомных дефектов наблюдается даже при отсутствии примесных атомов. Сильно нестехиометрическими соединениями называются соединения, содержащие дефекты типа структурных вакансий и имеющие такие области гомогенности, в пределах которых достигается концентрация вакансий, обеспечивающая их взаимодействие между собой. Область гомогенности есть область существования нестехиометрического соединения, в которой при изменении состава этого соединения тип его кристалли-

ческой структуры сохраняется неизменным. Сочетание "сильно нестехиометрическое соединение" следует понимать как термин. Это название распространяется и на соединение стехиометрического состава, если оно входит в область гомогенности. Впервые похожее понятие "сильно нестехиометрические фазы" использовал Андерсон [24] при обсуждении нестехиометрии в халькогенидах и сульфидах, но оно распространения не получило.

Группа сильно нестехиометрических соединений внедрения включает карбиды, нитриды и оксиды MX_y и M_2X_y ($X = C, N, O$) переходных металлов IV и V групп [26, 27], а также родственные им тройные соединения с протяженными областями гомогенности. Нестехиометрия наиболее отчетливо проявляется в карбидах и нитридах переходных металлов IV и V групп. Концентрация структурных вакансий \square в карбидах и нитридах может изменяться в широких пределах и достигать на нижней границе области гомогенности этих соединений 30–50 ат.% и более. Это свидетельствует об исключительной устойчивости кристаллической решетки карбидов и нитридов к образованию структурных вакансий.

К сильно нестехиометрическим соединениям внедрения относятся, в первую очередь, кубические (с базисной структурой типа $B1$ ($NaCl$)) и гексагональные (со структурой типа $L'3$ (W_2C)) карбиды, нитриды и оксиды MX_y и M_2X_y переходных металлов [26–29]. В этих соединениях неметаллические атомы внедрения X (C, N, O) размещаются в октаэдрических междоузлиях гранецентрированной кубической (ГЦК) или гексагональной плотнодупакованной (ГПУ) кристаллической решетки, образованной атомами переходного металла M . В зависимости от степени отклонения от стехиометрии атомы внедрения могут заполнять все октаэдрические междоузлия или только их часть, т. е. образуются атомные группировки XM_6 или $\square M_6$. В группу сильно нестехиометрических соединений входят и тройные соединения, основным элементом структуры которых тоже является идеальный или искаженный октаэдр из шести атомов переходного металла. Частичное заполнение октаэдрических междоузлий обуславливает наличие достаточно протяженных областей гомогенности у многих тройных соединений, среди которых соединения M_5Si_3X с гексагональной структурой типа $D8_8$ (Mn_5Si_3), M_3AlX с кубической структурой типа $E2_1$ ($CaTiO_3$), M_3Al_2X с кубической структурой типа $A13$ (β - Mn), M_2AlX с гексагональной структурой типа Cr_2AlC и др. [30]. Различие структур двойных и тройных сильно нестехиометрических соединений внедрения обусловлено способом, которым октаэдры XM_6 связаны между собой. В двойных соединениях MX_y со структурой $B1$ ($NaCl$) октаэдры соединяются всеми двенадцатью ребрами, в соединениях M_5Si_3X — двумя гранями, в кубических соединениях M_3AlX и M_3Al_2X — всеми шестью вершинами, а в H -фазах Новотного M_2AlX каждый октаэдр XM_6 связан с соседними шестью ребрами.

В исследованиях сильно нестехиометрических карбидов и нитридов можно условно выделить три периода. В первый период (с начала XX в. до 1940 г.) карбиды и нитриды рассматривались как обычные химические соединения, имеющие стехиометрический состав. Большинство работ этого времени было связано с определением типа кристаллической структуры полученных тем или иным способом карбидов и нитридов. В конце первого периода начались исследования физических

свойств карбидов и нитридов, и тогда обнаружились массовые расхождения результатов разных работ по определению свойств одного и того же карбида или нитрида. Расхождения нельзя было объяснить ошибками измерений или использованием различных экспериментальных методик. Детальные кристаллохимические исследования показали, что эти расхождения обусловлены разным содержанием атомов внедрения (углерода или азота) в одном и том же соединении. Оказалось, что состав карбидов и нитридов переходных металлов IV и V групп при сохранении неизменной кристаллической структуры может меняться в очень широких пределах.

Второй период исследований сильно нестехиометрических соединений (1940–1970 гг.) был связан с изучением зависимостей типа состав – свойство. Пик интереса к обсуждаемым соединениям пришелся на 60-е годы, когда появились тысячи работ, в которых изучалось влияние состава на кристаллохимические, термодинамические, электрические, магнитные, механические и другие свойства этих веществ. В 70-е годы число фундаментальных работ по нестехиометрическим соединениям уменьшилось. Среди исследователей распространилось ошибочное мнение, что эти соединения изучены почти полностью.

После обнаружения у нестехиометрических соединений широких областей гомогенности долгое время полагали, что неметаллические атомы внедрения и структурные вакансии (незаполненные междоузлия металлической подрешетки) распределены в решетке беспорядочно. Однако в 1967 г. и последующие годы были проведены кристаллографические исследования, которые показали, что при определенных условиях атомы внедрения и вакансии перераспределяются по узлам кристаллической решетки и образуют различные упорядоченные структуры. Начался третий период исследований, активно проводимых в 80–90-е годы и связанных с изучением превращений беспорядок – порядок и фазовых равновесий в сильно нестехиометрических соединениях, а также влияния упорядочения на их свойства. Тема этого обзора — обсуждение полученных в последние 10–15 лет теоретических и экспериментальных результатов по фазовым равновесиям, превращениям беспорядок – порядок и их эффектам в сильно нестехиометрических карбидах и нитридах переходных металлов IV и V групп.

2. Упорядочение в сильно нестехиометрических соединениях внедрения

Атомное упорядочение как структурный фазовый переход беспорядок – порядок является результатом перераспределения атомов по узлам кристаллической решетки твердого раствора замещения. Упорядочение возможно не только в растворах замещения. Оно может происходить в растворах внедрения, если число позиций внедрения превышает число атомов, которые их занимают. При упорядочении в растворах внедрения незаполненные позиции и атомы внедрения выступают как раствор замещения между ними, а атомы растворителя образуют остов, внутри которого перераспределяются атомы внедрения и вакансии.

Таким образом, наличие структурных вакансий в нестехиометрических соединениях при определенных

условиях может приводить к упорядочению. В неупорядоченном соединении M_X , неметаллические атомы внедрения статистически распределены по узлам дефектной (содержащей структурные вакансии) неметаллической подрешетки; случайное распределение атомов внедрения означает, что вероятности заполнения любых узлов неметаллической подрешетки атомом внедрения X одинаковы и равны $1/2$ (относительному содержанию атомов внедрения), вследствие чего все узлы неметаллической подрешетки кристаллографически эквивалентны. В результате упорядочения, происходящего при понижении температуры, неупорядоченная неметаллическая подрешетка разбивается на несколько подрешеток. Подрешетки упорядоченной фазы нестехиометрического соединения отличаются друг от друга вероятностями заполнения их узлов атомами внедрения.

В простейшем случае неупорядоченная неметаллическая подрешетка разбивается на подрешетку атомов внедрения и подрешетку структурных вакансий. Упорядочение сопровождается понижением пространственной группы симметрии кристалла, поскольку часть преобразований симметрии неупорядоченной неметаллической подрешетки, совмещающих друг с другом заполненные и незаполненные узлы, не входит в группу элементов симметрии упорядоченного соединения, так как эти узлы становятся кристаллографически неэквивалентными.

Подробное описание сверхструктур нестехиометрических карбидов и нитридов дано в работах [2, 14, 17, 28, 29, 31–33]. Основные упорядоченные фазы перечислены в табл. 1. Эти фазы имеют общую формулу $M_{2t}X_{2t-1}$, где

Таблица 1. Упорядоченные фазы сильно нестехиометрических карбидов и нитридов переходных металлов IV и V групп

Формула	Упорядоченная фаза			Базисная фаза		Литература
	Область существования фазы или содержание неметалла (ат. %)	Тип решетки (симметрия)	Пространственная группа	Формула	Тип решетки	
Ti ₂ C	TiC _{0,52} –TiC _{0,71}	Кубическая	<i>Fd3m</i>	TiC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[34, 35]
Ti ₂ C	TiC _{0,58} –TiC _{0,63}	Тригональная	<i>R3m</i>	TiC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[36, 37]
Ti ₃ C ₂	TiC _{0,64} –TiC _{0,68}	Ромбическая	<i>C222₁</i>	TiC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[36, 38]
Ti ₂ C	TiC _{0,49} –TiC _{0,54}	Кубическая	<i>Fd3m</i>	TiC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[39]
Ti ₂ C	TiC _{0,55} –TiC _{0,59}	Тригональная	<i>R3m</i>	TiC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[39]
Ti ₃ C ₂	TiC _{0,63} –TiC _{0,67}	Ромбическая	<i>C222₁</i>	TiC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[39]
Ti ₂ C	TiC _{0,47} –TiC _{0,54}			TiC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[26, 40]
Ti ₃ C ₂	TiC _{0,62} –TiC _{0,70}			TiC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[26, 40]
Ti ₆ C ₅	TiC _{0,80} –TiC _{0,90}			TiC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[26, 40]
δ' -ZrC _y	39,0–43,0	Тригональная		ZrC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[41]
ZrC _y (Zr ₂ C)	ZrC _{0,63} –ZrC _{0,74}	Кубическая		ZrC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[35]
ZrC _{0,75}	ZrC _{0,69} –ZrC _{0,77}	Кубическая, тип ThC _{0,76}		ZrC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[42]
Zr ₂ C	ZrC _{0,47} –ZrC _{0,54}			ZrC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[2, 26, 43–46]
Zr ₃ C ₂	ZrC _{0,60} –ZrC _{0,71}			ZrC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[2, 26, 43–46]
Zr ₆ C ₅	ZrC _{0,76} –ZrC _{0,92}			ZrC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[2, 26, 43–46]
Hf ₃ C ₂	HfC _{0,67} –HfC _{0,72}			HfC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[2, 26, 46–48]
Hf ₆ C ₅	HfC _{0,77} –HfC _{0,90}			HfC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[2, 26, 46, 47]
β_p -V ₂ C	~33,0 (VC _{0,5})	Ромбическая, тип ζ -Fe ₂ N	<i>Pbcn</i>	V ₂ C _y	ГПУ, <i>L'3</i>	[41, 49]
β -V ₂ C	~33,0 (VC _{0,5})	Гексагональная		V ₂ C _y	ГПУ, <i>L'3</i>	[41, 49]
V ₆ C ₅	~45,5 (VC _{0,83})	Тригональная	<i>P3₁, P3₂</i>	VC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[50–53]
V ₆ C ₅	~45,5 (VC _{0,83})	Моноклинная	<i>C2</i>	VC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[54, 55]
δ' -VC _y	~45,5 (VC _{0,83})	Тригональная		VC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[41]
δ''_m -VC _y	45,0–47,0	Моноклинная		VC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[41]
V ₈ C ₇	~46,6 (VC _{0,87})	Кубическая	<i>P4₃32</i>	VC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[51–53, 56–60]
Nb ₂ C	~33,3 (NbC _{0,5})	Ромбическая, тип ζ -Fe ₂ N	<i>Pnma</i>	Nb ₂ C _y	ГПУ, <i>L'3</i>	[61]
Nb ₂ C	~33,3 (NbC _{0,5})	Гексагональная, тип ε -Fe ₂ N		Nb ₂ C _y	ГПУ, <i>L'3</i>	[61]
Nb ₆ C ₅	NbC _{0,75} –NbC _{0,84}	Тригональная, тип V ₆ C ₅ [33]	<i>P3₁, P3₂</i>	NbC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[62–64]
Nb ₆ C ₅	NbC _{0,81} –NbC _{0,88}	Моноклинная	<i>C2/m</i>	NbC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[65–70]
Nb ₃ C ₂	NbC _{0,67} –NbC _{0,71}			NbC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[2, 26, 43–46]
Nb ₆ C ₅	NbC _{0,78} –NbC _{0,90}			NbC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[2, 26, 43–46]
Ta ₂ C	~33,3 (TaC _{0,5})	Тригональная		Ta ₂ C _y	ГПУ, <i>L'3</i>	[71]
Ta ₆ C ₅	TaC _{0,79} –TaC _{0,89}	Несоразмерная фаза, тип M ₆ C ₅		TaC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[72–76]
Ta ₆ C ₅	TaC _{0,81} –TaC _{0,89}			TaC _y	ГЦК, <i>B1</i>	[2, 26, 43–46]
δ' -Ti ₂ N	~33,0–33,3	Тетрагональная	<i>I4₁/amd</i>	TiN _y	ГЦК, <i>B1</i>	[77–81]
Ti ₂ N	TiN _{0,45} –TiN _{0,50}	Тетрагональная	<i>I4₁/amd</i>	TiN _y	ГЦК, <i>B1</i>	[82]
δ' -Ti ₂ N	TiN _{0,50} –TiN _{0,51}	Тетрагональная	<i>I4₁/amd</i>	TiN _y	ГЦК, <i>B1</i>	[83–85]
Ti ₂ N	TiN _{0,52} –TiN _{0,57}			TiN _y	ГЦК, <i>B1</i>	[26, 40, 47]
Ti ₃ N ₂	TiN _{0,58} –TiN _{0,72}			TiN _y	ГЦК, <i>B1</i>	[26, 40, 47]
Ti ₆ N ₅	TiN _{0,77} –TiN _{0,90}			TiN _y	ГЦК, <i>B1</i>	[26, 40, 47]
Ti ₆ N ₅	44,7–45,6	Ромбическая		TiN _y	ГЦК, <i>B1</i>	[86]
V ₂ N	~33,3	Гексагональная, тип ε -Fe ₂ N		V ₂ N _y	ГПУ, <i>L'3</i>	[62]
V ₉ N ₄	~33,0	Гексагональная	<i>P6₃22</i>	V ₉ N ₄	ГПУ, <i>L'3</i>	[87]
δ' -VN _y	44,0–47,0	Тетрагональная		VN _y	ГЦК, <i>B1</i>	[41]
V ₃₂ N ₂₆	~VN _{0,78}	Тетрагональная	<i>P4₂/nmc</i>	VN _y	ГЦК, <i>B1</i>	[87]
Nb ₄ N ₃	~43,0	Тетрагональная	<i>I4/mmm</i>	NbN _y	ГЦК, <i>B1</i>	[88, 89]

$t = 1; 1,5; 2; 3$ и 4 . К настоящему времени найдено около двадцати упорядоченных фаз нестехиометрических карбидов и нитридов. Однако вплоть до последнего времени не было ни одной фазовой диаграммы систем $M - C$ или $M - N$, учитывающей упорядочение нестехиометрических соединений MC_y или MN_y .

Действительно, даже публикуемые в справочниках последних лет [90–92] фазовые диаграммы систем $M - C$ и $M - N$ повторяют, как правило, фазовые диаграммы, изученные 20–30 лет назад и построенные для температур выше 1300–1500 К [93–95]. Упорядочение нестехиометрических соединений, происходящее при более низких температурах, на этих диаграммах не учтено. Исключением является фазовая диаграмма системы $V - C$ [96], на которой предположительно показаны границы упорядоченных фаз V_8C_7 , V_6C_5 и V_2C .

Экспериментальные исследования фазовых диаграмм переходных металлов с углеродом и азотом исключительно трудоемки, так как образующиеся в них соединения имеют очень высокие (до 4300 К) температуры плавления, взаимодействуют с газовой средой, непропорционально испаряются. Достижение равновесного упорядоченного состояния нестехиометрических соединений при пониженных (менее 1300–1400 К) температурах крайне затруднено из-за малой скорости диффузии. Имеющиеся экспериментальные результаты дают лишь общее представление о положении упорядоченных фаз на фазовой диаграмме, но недостаточны для точного построения фазовых границ. В связи с этим представляется интерес использование различных теоретических методов и моделей, позволяющих учесть атомное упорядочение. Большинство существующих теоретических методов [97–104] основано на приближении среднего поля или кластерном приближении.

Главная проблема статистической теории атомного упорядочения — построение термодинамики системы многих взаимодействующих частиц. В модели среднего поля и ее различных вариантах эта задача в той или иной мере решается заменой отдельных межатомных взаимодействий взаимодействием, усредненным по всем атомам. В частности, для описания структурных фазовых переходов беспорядок – порядок в твердых растворах замещения и внедрения достаточно эффективен такой известный вариант приближения среднего поля, как метод статических концентрационных волн [98]. В его основе лежит представление об одночастичной функции распределения $n_v(\mathbf{r})$ атомов данного сорта v по узлам \mathbf{r} кристаллической решетки. Однако в результате использования одночастичной функции метод статических концентрационных волн не учитывает многочастичные корреляции. Кроме того, задача определения энергетических параметров (энергий смешения $V(\mathbf{k})$), необходимых для расчета конфигурационной энергии, непосредственно в методе статических концентрационных волн не решается. По этой причине теоретический способ определения сверхструктур в реальных системах с помощью метода статических концентрационных волн пока не реализован. Для расчета фазовых диаграмм с нестехиометрическими соединениями метод статических концентрационных волн не применялся.

В кластерных методах [99–102, 104] улучшение результатов приближения среднего поля достигается благодаря применению к кластеру тех же рассуждений, что и

к одному узлу решетки, занятому атомом определенного сорта. В результате локальные взаимодействия и корреляции учитываются путем рассмотрения компактной группы атомов, находящихся в среде, свойства которой соответствуют среднему макроскопическому состоянию вещества. Иначе говоря, взаимодействия частиц внутри кластера учитываются точно, а взаимодействия между кластерами — приближенно, с помощью некоторого эффективного поля. Для учета корреляций при структурных фазовых переходах используются такие кластерные приближения, как квазихимическое [105], метод Бете [106], метод вариации кластеров Кикучи [99–101]. Наиболее эффективным является метод вариации кластеров, но для анализа упорядочения в таких сложных объектах, как нестехиометрические соединения, он не применялся.

В работах [2, 14, 107, 108] для описания структурных фазовых переходов беспорядок – порядок в твердых растворах замещения A_yB_{1-y} и в нестехиометрических соединениях внедрения $MX_y\Box_{1-y}$ был предложен метод функционала параметров порядка (МФПП), известный также как термодинамическая модель атомного упорядочения [109, 110]. Физической основой МФПП является приближение среднего поля, а по своему формализму он относится к группе кластерных методов, но отличается от них возможностью детального учета симметрии кристалла с любой степенью дальнего порядка. В МФПП, как и в методе вариации кластеров [99–102], кристалл описывается набором фигур типа s , имеющих конфигурации i ; последовательность $\{s\}$ особых фигур, необходимых для описания кристалла, включает базисный кластер и фигуры перекрытия. Главная особенность МФПП — представление вероятностей различных фигур (кластеров) через значения функции распределения $n_v(\mathbf{r})$, непосредственно зависящей от параметров дальнего порядка η . Сама функция распределения $n_v(\mathbf{r})$ является вероятностью нахождения атомов данного сорта v на узлах \mathbf{r} упорядочивающейся решетки. Применение МФПП позволило не только качественно, но и количественно описать фазовые переходы первого и второго рода типа беспорядок – порядок в ряде нестехиометрических соединений внедрения MX_y и твердых растворов A_yB_{1-y} , определить термодинамически равновесные типы сверхструктур в них [2, 14, 17, 108].

В последние десятилетия в теории фазовых переходов активно развивается математическое моделирование методами молекулярной динамики и Монте-Карло. В частности, метод Монте-Карло был применен для анализа упорядочения нестехиометрического карбида титана [36, 38]. Метод Монте-Карло — это универсальный численный метод решения математических задач с помощью моделирования случайных величин [111]. До появления ЭВМ этот метод не мог найти сколько-нибудь широкого применения, так как моделировать случайные величины весьма трудоемко, но сейчас он используется для анализа любых кооперативных явлений, в которых важную роль играют вероятностные факторы.

При использовании метода Монте-Карло выделяется некоторая часть кристалла, содержащая достаточно большое (не менее 1000) число атомов, и рассматривается как одна из множества идентичных ячеек периодической решетки. Любую равновесную характеристику такой системы из N частиц можно вычислить путем усреднения по каноническому конфигурационному

ансамблю $g(1, \dots, N) \sim \exp[-\beta U(1, \dots, N)]$, где U — потенциальная энергия системы. Пусть в некоторой исходной конфигурации атомы расположены в точках $\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N$. С помощью генератора случайных чисел i -й атом перемещается на вектор $\mathbf{R}'_i - \mathbf{R}_i = \boldsymbol{\delta}$. Длина шага $|\boldsymbol{\delta}|$ выбирается произвольно таким образом, чтобы за обозримое число шагов можно было обойти всю систему. После каждого шага вычисляется изменение энергии системы ΔU ; если $\Delta U \leq 0$, то новая конфигурация подходит в качестве следующего шага. Полученные таким образом случайные блуждания образуют канонический ансамбль. Обычно в качестве энергии используют энергию парных (двухчастичных) взаимодействий. В результате последовательной процедуры при заданных параметрах межчастичных взаимодействий в системе достигается некоторое равновесное распределение атомов по узлам решетки, которому соответствует минимальная энергия. Очевидно, что точность результата зависит от числа N .

Из отмеченного следуют две основные особенности метода Монте-Карло. Первая особенность — достаточно простая структура вычислительного алгоритма, а вторая — пропорциональность ошибки расчетов $1/\sqrt{N}$.

В работах [36, 86], посвященных упорядочению в нестехиометрических карбидах титана и ниobia и в нитриде титана, был применен обратный метод Монте-Карло, когда на основе нейтронографических дифракционных данных по ближнему порядку вычисляли энергию парных взаимодействий в неметаллической подрешетке. Для моделирования использовали ячейку размером $18 \times 17 \times 17 = 5202$ элементарных ГЦК ячеек, содержащую 20808 узлов неметаллической подрешетки.

В следующих разделах кратко рассмотрены особенности описания фазовых равновесий с помощью МФПП, обобщены данные по фазовым равновесиям в двойных системах M–C и M–N и приведены их фазовые диаграммы, рассчитанные с учетом упорядочения методами функционала параметров порядка и Монте-Карло, а также фазовые диаграммы псевдобинарных карбидных систем, рассчитанные в приближении субрегулярных растворов. Построение фазовых диаграмм важно не только теоретически, но и практически, так как позволяет найти температурно-концентрационные области существования неупорядоченной и упорядоченных фаз, заметно отличающихся структурой и свойствами [2, 14, 17, 33].

3. Свободная энергия и условия равновесия упорядоченных фаз

Рассмотрим упорядочение в двойном твердом растворе замещения A_yB_{1-y} или в нестехиометрическом соединении $MX_y\square_{1-y}$, т. е. упорядочение в двойной системе A–B или X–□. Будем полагать, что в результате перехода беспорядок–порядок в этих системах возможно образование упорядоченных фаз типа $A_{2t-1}B$ или $M_{2t}X_{2t-1}\square$, где $t = 1; 1.5; 2; 3; 4$. Обозначим свободные энергии неупорядоченной фазы A_yB_{1-y} (MX_y) и упорядоченной фазы $A_{2t-1}B$ ($M_{2t}X_{2t-1}$) как $F(y, 0, T)$ и $F(y, \eta, T)$ соответственно. Если зависимости энталпии образования $H(y, 0, T)$ и неконфигурационной энтропии $S(y, 0, T)$ неупорядоченного кристалла ($\eta = 0$) от его состава y представить в виде разложений в степенной ряд по

величине y

$$\begin{aligned} H(y, 0, T) &= N \sum_{n=0}^{R^{(s)}} y^n H_n(T), \\ S(y, 0, T) &= N \sum_{n=0}^{R^{(s)}} y^n S_n(T), \end{aligned} \quad (1)$$

то, как показано в методе функционала параметров порядка [108], свободная энергия F кристалла с любой степенью порядка (от $\eta = 0$ до $\eta = \eta_{\max}(y)$) описывается формулой

$$\begin{aligned} F(y, \eta, T) &= N \left\{ \sum_s \chi^{(s)} y^{(s)} \left[F_0(T) + y F_1(T) + \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \sum_{n=2}^{R^{(s)}} P_0^{(n)(s)}(y, \eta) F_n(T) \right] - TS_c(y, \eta) \right\}. \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь s — тип фигуры (кластера), входящей в последовательность особых фигур $\{s\}$, необходимую для описания упорядочения в рассматриваемом кристалле с помощью МФПП; $y^{(s)}$ — коэффициент переоценки, учитывающий перекрывание фигур s в решетке кристалла; $\chi^{(s)}$ — коэффициент, устанавливающий связь между энталпией кристалла и энергией всех фигур данного типа s с различными конфигурациями; $R^{(s)}$ — число узлов упорядочивающейся решетки, входящих в фигуру типа s ; $P_0^{(n)(s)}$ — вероятность комплектной n -подфигуры, образованной $n \leq R^{(s)}$ узлами фигуры s (все узлы комплектной n -подфигуры заняты атомами сорта A (для твердого раствора A_yB_{1-y}) или X (для нестехиометрического соединения MX_y)); S_c — конфигурационная (комбинаторная) энтропия. В формуле (2) вероятность $P_0^{(n)(s)}$ — функция от y и η , поэтому при заданных y и T переменной является параметр дальнего порядка η , а параметры модели суть величины $F_0(T), F_1(T), \dots, F_n(T)$.

Согласно [14] для кристалла в равновесном состоянии все возможные значения функции распределения вырождаются в два значения $n_1^{(d)}$ и $n_2^{(d)}$, соответствующие случаю равенства параметров дальнего порядка $\eta_1 = \eta_2 = \dots = \eta_m = \eta$. Если упорядочение твердого раствора A_yB_{1-y} или нестехиометрического соединения MX_y приводит к образованию упорядоченной фазы $A_{2t-1}B$ или $M_{2t}X_{2t-1}$, то вырожденные значения $n_1^{(d)}$ (вероятность обнаружения атома сорта A на узле подрешетки B или атома внедрения X на узле вакансационной подрешетки) и $n_2^{(d)}$ (вероятность обнаружения атома сорта A на узле подрешетки A или атома внедрения X на узле подрешетки атомов внедрения) равны

$$n_1^{(d)} = y - \frac{(2t-1)\eta}{2t}, \quad n_2^{(d)} = y + \frac{\eta}{2t}. \quad (3)$$

При $\eta = 0$ вероятности $n_1^{(d)} = n_2^{(d)} = y$, т. е. описывают неупорядоченное состояние. Вероятность любой фигуры (кластера), включающей в себя несколько узлов решетки, в которой происходит упорядочение, можно выразить через вероятности $n_1^{(d)}$ и $n_2^{(d)}$. Заметим, что $P_0^{(0)(s)} \equiv 0$ и $P_0^{(1)(s)} \equiv y$ [14, 107].

Конфигурационная (комбинаторная) энтропия упорядоченной фазы A_yB_{1-y} или $M_{2t}X_{2t-1}$ равна

$$\begin{aligned} S_c(y, \eta) &= -\frac{k_B}{2t} \left\{ n_1^{(d)} \ln n_1^{(d)} + (1 - n_1^{(d)}) \ln(1 - n_1^{(d)}) + \right. \\ &\quad \left. + (2t-1) [n_2^{(d)} \ln n_2^{(d)} + (1 - n_2^{(d)}) \ln(1 - n_2^{(d)})] \right\}. \end{aligned} \quad (4)$$

Легко видеть, что при $\eta = 0$ формула (4) описывает конфигурационную энтропию $S_c(y, 0)$ неупорядоченного кристалла.

С учетом (1)–(3) свободная энергия $F(y, 0, T)$ неупорядоченного ($\eta = 0$) кристалла имеет вид

$$F(y, 0, T) = N \left[\sum_n y^n F_n(T) - TS_c(y, 0) \right]. \quad (5)$$

Равновесие неупорядоченной и упорядоченной фаз определяется системой уравнений

$$\begin{aligned} \frac{\partial F(y_1, 0, T)}{\partial y_1} &= \frac{\partial F(y_2, \eta, T)}{\partial y_2}, \\ F(y_1, 0, T) - y_1 \frac{\partial F(y_1, 0, T)}{\partial y_1} &= F(y_2, \eta, T) - y_2 \frac{\partial F(y_2, \eta, T)}{\partial y_2}, \end{aligned} \quad (6)$$

где y_1 и y_2 — относительное содержание компонента А (или X) в неупорядоченной и упорядоченной фазах соответственно.

Согласно [43] после подстановки (2), (4) и (5) в систему уравнений (6) и ее преобразования с учетом (3) получим условия равновесия неупорядоченной фазы $A_y B_{1-y}$ (или $M X_y$) и упорядоченной фазы $A_{2t-1} B$ (или $M_{2t} X_{2t-1}$):

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{R(s)} y_1^{(n-1)} [n + (1-n)y_1] F_n(T) + k_B T \ln y_1 &= \\ = \sum_s \chi^{(s)} y^{(s)} \left\{ \sum_{n=0}^{R(s)} \left[P_0^{(n)(s)} + (1-y_2) \frac{\partial P_0^{(n)(s)}}{\partial y_2} \right] \times \right. & \\ \times F_n(T) - \eta \sum_{n=0}^{R(s)} \frac{\partial P_0^{(n)(s)}}{\partial \eta} F_n(T) + \frac{k_B T}{2t} \times & \\ \times \left. \left[\ln n_1^{(d)} + (2t-1) \ln n_2^{(d)} \right] \right\}_{\eta=\eta_{equil}}, & \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{n=0}^{R(s)} (1-n)y_1^n F_n(T) + k_B T \ln(1-y_1) &= \\ = \sum_s \chi^{(s)} y^{(s)} \left\{ \sum_{n=0}^{R(s)} \left[P_0^{(n)(s)} - y_2 \frac{\partial P_0^{(n)(s)}}{\partial y_2} \right] F_n(T) - \right. & \\ - \eta \sum_{n=0}^{R(s)} \frac{\partial P_0^{(n)(s)}}{\partial \eta} F_n(T) + \frac{k_B T}{2t} \left[\ln(1-n_1^{(d)}) + \right. & \\ \left. \left. + (2t-1) \ln(1-n_2^{(d)}) \right] \right\}_{\eta=\eta_{equil}}. & \end{aligned} \quad (7)$$

Аналогично можно записать условия равновесия двух упорядоченных фаз типа $A_{2t_i-1} B$ или $M_{2t_i} X_{2t_i-1}$, где $i = 1$ или 2:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^2 (-1)^i \sum_s \chi^{(s)} y^{(s)} \left\{ \sum_{n=0}^{R(s)} \left[P_{0i}^{(n)(s)} + \right. \right. & \\ \left. \left. + (1-y_i) \frac{\partial P_{0i}^{(n)(s)}}{\partial y_i} \right] F_n(T) - \eta_i \sum_{n=0}^{R(s)} \frac{\partial P_{0i}^{(n)(s)}}{\partial \eta_i} F_n(T) + \right. & \\ \left. + \frac{k_B T}{2t_i} \left[\ln n_{1,i}^{(d)} + (2t_i-1) \ln n_{2,i}^{(d)} \right] \right\}_{\eta_i=\eta_{i,equil}} & = 0, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^2 (-1)^i \sum_s \chi^{(s)} y^{(s)} \left\{ \sum_{n=0}^{R(s)} \left[P_{0i}^{(n)(s)} - y_i \frac{\partial P_{0i}^{(n)(s)}}{\partial y_i} \right] F_n(T) - \right. & \\ - \eta_i \sum_{n=0}^{R(s)} \frac{\partial P_{0i}^{(n)(s)}}{\partial \eta_i} F_n(T) + \frac{k_B T}{2t_i} \left[\ln(1-n_{1,i}^{(d)}) + \right. & \\ \left. \left. + (2t_i-1) \ln(1-n_{2,i}^{(d)}) \right] \right\}_{\eta_i=\eta_{i,equil}} & = 0. \end{aligned} \quad (8)$$

В (8) y_i , $P_{0i}^{(n)(s)}$, η_i , t_i , $n_{1,i}^{(d)}$ и $n_{2,i}^{(d)}$ — соответствующие величины для упорядоченной фазы $A_{2t_i-1} B$ (или $M_{2t_i} X_{2t_i-1}$).

Равновесное значение параметра дальнего порядка η_{equil} в упорядоченной фазе $A_{2t-1} B$ (или $M_{2t} X_{2t-1}$) можно найти из условия минимума свободной энергии этой фазы, когда достигается термодинамическое равновесие, т. е. из условия $\partial F(y, \eta, T)/\partial \eta = 0$; с учетом (2) и (4) оно имеет вид

$$\begin{aligned} \sum_s \chi^{(s)} y^{(s)} \left\{ \sum_{n=0}^{R(s)} \frac{\partial P_0^{(n)(s)}}{\partial \eta} F_n(T) - k_B T \frac{(2t-1)}{4t^2} \times \right. & \\ \times \ln \left[n_2^{(d)} \frac{1-n_1^{(d)}}{n_1^{(d)}(1-n_2^{(d)})} \right] \right\}_{\eta=\eta_{equil}} & = 0. \end{aligned} \quad (9)$$

Уравнения (7)–(9) позволяют рассчитать равновесные фазовые диаграммы двойных систем, в которых возможно упорядочение. Параметрами расчета являются коэффициенты $F_0(T)$, $F_1(T)$, ..., $F_n(T)$ разложения (5) свободной энергии неупорядоченного кристалла. Таким образом, в МФПП для расчета переходов беспорядок–порядок и порядок–порядок и равновесных структурных состояний достаточно знать свободную энергию только неупорядоченного состояния кристалла. Она может быть задана модельно или получена из экспериментальных термодинамических данных.

4. Условия равновесия для нестехиометрических соединений

4.1. Модель

нестехиометрических соединений внедрения

Неупорядоченные нестехиометрические монокарбиды MC_y и мононитриды MN_y имеют структуру типа *B1*, в которой неметаллические атомы внедрения и структурные вакансии статистически распределены по узлам неметаллической гранецентрированной (ГЦК) подрешетки. В МФПП для описания упорядочения нестехиометрических соединений MX_y со структурой типа *B1* используется последовательность $\{s\}$, включающая базисную фигуру типа *c* (базисный кластер в виде октаэдра из шести узлов неметаллической подрешетки с атомом металла в центре) и фигуры перекрытия — фигура типа *b* (связь, т.е. два соседних узла неметаллической подрешетки) и фигура типа *a* (узел неметаллической подрешетки) [2, 14, 17, 107–110]. Базисный кластер в виде октаэдра с атомом металла в центре позволяет учесть все узлы кристаллической решетки; кроме того, энергия $\varepsilon_i^{(c)}$ базисной фигуры в неявном виде включает энергии парных взаимодействий $M–M$ и $M–X$, которые в нестехиометрических соединениях внедрения являются основными.

Результаты многочисленных исследований, обобщенные в [2, 14, 95], указывают на очень малую величину энергий $\varepsilon_i^{(a)}$ и $\varepsilon_i^{(b)}$ по сравнению с ε_{M-M} и ε_{M-X} . Из этого следует, что $\varepsilon_i^{(a)}$ и $\varepsilon_i^{(b)}$ пренебрежимо малы в сравнении с $\varepsilon_i^{(c)}$, поэтому $\chi^{(a)} = \chi^{(b)} = 0$. Как показано в [14, 107], коэффициент $\chi^{(c)}$ можно найти из условия нормировки $\sum_s \chi^{(s)} y^{(s)} = 1$; для $y^{(c)} = 1$ и $\chi^{(a)} = \chi^{(b)} = 0$ коэффициент $\chi^{(c)} = 1$. Заметим, что для ГЦК твердых растворов (сплавов) только $\chi^{(a)} = 0$, тогда как $\chi^{(b)} \neq 0$ и $\chi^{(c)} \neq 0$.

Согласно [2, 14] в реальных двойных упорядочивающихся системах разложения энталпии образования (1) и свободной энергии (5) неупорядоченных нестехиометрических соединений MX_y или неупорядоченных сплавов A_yB_{1-y} ограничены членами второго порядка по концентрации y , т. е. $F_{n>2}(T) \equiv 0$. С учетом этого и значений $\chi^{(s)}$ и $y^{(s)}$ выражение (2) для свободной энергии нестехиометрических соединений принимает [107, 108] форму

$$F(y, \eta, T) = F_0(T) + yF_1(T) + P_0^{(2)}F_2(T) - TS_c(y, \eta), \quad (10)$$

где

$$P_0^{(2)} \equiv P_0^{(2)(c)} = y^2 - \frac{a^{(s)}\eta^2}{4t^2}. \quad (11)$$

Легко видеть, что при $\eta = 0$ выражение (10) с учетом (11) преобразуется к виду

$$F(y, 0, T) = F_0(T) + yF_1(T) + y^2F_2(T) - TS_c(y, 0), \quad (12)$$

где

$$S_c(y, 0) = -k_B[y \ln y + (1-y) \ln(1-y)]. \quad (13)$$

Из уравнений (10) и (12) следует, что разность $\Delta F = F(y, \eta, T) - F(y, 0, T)$ не зависит от коэффициентов $F_0(T)$ и $F_1(T)$ при линейных членах разложения (5). Если зависимости (1) энталпии и неконфигурационной энтропии неупорядоченного соединения от его состава линейны:

$$H(y, 0, T) = N[H_0(T) + yH_1(T)],$$

$$S(y, 0, T) = N[S_0(T) + yS_1(T)],$$

то свободная энергия имеет вид

$$F(y, 0, T) = N[F_0(T) + yF_1(T) - TS_c(y, 0)].$$

В общем случае $S_c(y, \eta) - S_c(y, 0) < 0$, поэтому при такой зависимости свободной энергии разность $\Delta F > 0$ и упорядоченная фаза образовываться не будет. Таким образом, в рамках использованных модельных приближений нелинейные зависимости свободной энергии $F(y, 0, T)$ (без учета конфигурационной энтропии) и энталпии образования $H(y, 0, T)$ являются необходимым условием упорядочения сильно нестехиометрических соединений [2, 14, 17, 108, 112]. Согласно [113] зависимость свободной энергии (без учета конфигурационной энтропии) неупорядоченного нестехиометрического соединения MX_y от его состава является вогнутой кривой; с учетом (12) это возможно только в случае, если $F_2(T) > 0$. Следовательно, для обсуждаемых неупорядоченных нестехиометрических соединений MX_y , свобод-

ная энергия $F(y, 0, T)$ которых имеет вид (12), энергетический параметр $F_2(T)$ всегда положителен, т.е. $F_2(T) > 0$.

Коэффициент $a^{(s)}$, входящий в уравнение (11), зависит от типа и структуры упорядоченной фазы и от формы выбранного базисного кластера. Используя понятие о сверхструктурном ближнем порядке [114, 115], можно показать, что для любой сверхструктуры

$$a^{(s)} = 1 - 2t + \frac{2t}{R^{(s)}(R^{(s)} - 1)} \sum_q R_q^{(s)} \sum_j z_{jq}^{(s)} m_{21}^{(j)}, \quad (14)$$

где $R_q^{(s)}$ — число узлов базисного кластера, имеющих окружение $\{z_{jq}^{(s)}\}$; $z_{jq}^{(s)}$ — число узлов базисного кластера s , входящих в j -ю координационную сферу произвольного узла q этого же кластера; $m_{21}^{(j)}$ — относительное число узлов неметаллической подрешетки, занятых атомами внедрения, в j -й координационной сфере, центром которой является вакансия. Суммирование по q и j в формуле (14) ведется в границах базисного кластера, причем $\sum_q R_q^{(s)} = R^{(s)}$ и $\sum_j z_{jq}^{(s)} = (R^{(s)} - 1)$.

4.2. Основные уравнения

Преобразование системы (7), выполненное в работах [43, 44] с учетом модели нестехиометрических соединений [2, 14], позволило получить систему уравнений, описывающих равновесие неупорядоченной MX_y и упорядоченной $M_{2t}X_{2t-1}$ фаз:

$$\begin{aligned} y_1(2 - y_1) + \frac{k_B T}{F_2(T)} \ln y_1 &= y_2(2 - y_2) + \frac{a^{(s)}}{4t^2} \eta_{\text{equil}}^2 + \\ &+ \frac{1}{2t} \frac{k_B T}{F_2(T)} \left[\ln n_1^{(d)} + (2t - 1) \ln n_2^{(d)} \right]_{\eta=\eta_{\text{equil}}}, \\ y_1^2 - \frac{k_B T}{F_2(T)} \ln(1 - y_1) &= y_2^2 - \frac{a^{(s)}}{4t^2} \eta_{\text{equil}}^2 - \frac{1}{2t} \frac{k_B T}{F_2(T)} \times \\ &\times \left[\ln(1 - n_1^{(d)}) + (2t - 1) \ln(1 - n_2^{(d)}) \right]_{\eta=\eta_{\text{equil}}}. \end{aligned} \quad (15)$$

Условия равновесия двух упорядоченных фаз $M_{2t_i}X_{2t_i-1}$ (где $i = 1$ или 2) имеют вид

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^2 (-1)^i \left\{ y_i(2 - y_i) + \frac{a_i^{(s)}}{4t_i^2} \eta_{i, \text{equil}}^2 + \frac{1}{2t_i} \frac{k_B T}{F_2(T)} \times \right. \\ \left. \times \left[\ln n_{1,i}^{(d)} + (2t_i - 1) \ln n_{2,i}^{(d)} \right]_{\eta_i=\eta_{i, \text{equil}}} \right\} = 0, \\ \sum_{i=1}^2 (-1)^i \left\{ y_i^2 - \frac{a_i^{(s)}}{4t_i} \eta_{i, \text{equil}}^2 - \frac{1}{2t_i} \frac{k_B T}{F_2(T)} \left[\ln(1 - n_{1,i}^{(d)}) + \right. \right. \\ \left. \left. + (2t_i - 1) \ln(1 - n_{2,i}^{(d)}) \right]_{\eta_i=\eta_{i, \text{equil}}} \right\} = 0. \end{aligned} \quad (16)$$

Решая системы уравнений (15) и (16) для всех бинарных равновесий, возможных в упорядочивающемся соединении MX_y , можно найти положение фазовых границ и построить равновесную фазовую диаграмму.

Учитывая (10), (11) и значения $\chi^{(s)}$ и $y^{(s)}$, выражение (9) для равновесного параметра дальнего порядка можно представить в виде

$$\frac{1}{\eta_{\text{equil}}} \ln \left[\frac{n_2^{(d)}(1 - n_1^{(d)})}{n_1^{(d)}(1 - n_2^{(d)})} \right]_{\eta=\eta_{\text{equil}}} = \frac{2a^{(s)}}{(2t - 1)} \frac{F_2(T)}{k_B T}. \quad (17)$$

При достижении температуры перехода беспорядок–порядок T_{trans} свободные энергии упорядоченной и неупорядоченной фаз становятся равными и $\Delta F = F(y, \eta, T) - F(y, 0, T) = 0$. Но при достижении равновесного значения η свободная энергия $F(y, \eta, T)$ минимальна, поэтому $\partial F(y, \eta, T)/\partial \eta = 0$. С учетом (10)–(12) отсюда следует, что равновесные условия перехода беспорядок–порядок определяются, как показано в [14, 108], уравнениями

$$\Delta F(y, \eta, T) = -\frac{a^{(s)} \eta^2 F_2(T)}{4t^2} - T[S_c(y, \eta) - S_c(y, 0)] = 0, \quad (18)$$

$$\frac{\partial F(y, \eta, T)}{\partial \eta} = -\frac{a^{(s)}}{2t^2} \eta F_2(T) - T \frac{\partial S_c(y, \eta)}{\partial \eta} = 0. \quad (19)$$

Аналогично равновесные условия перехода порядок–порядок [26] имеют вид

$$\Delta F(y, \eta_l, \eta_h, T) = \left[\frac{a_h^{(s)} \eta_h^2}{4t_h^2} - \frac{a_l^{(s)} \eta_l^2}{4t_l^2} \right] F_2(T) - T[S_{c,l}(y, \eta_l) - S_{c,h}(y, \eta_h)] = 0, \quad (20)$$

$$\frac{\partial F(y, \eta_l, T)}{\partial \eta_l} = -\frac{a_l^{(s)}}{2t_l^2} \eta_l F_2(T) - T \frac{\partial S_{c,l}(y, \eta_l)}{\partial \eta_l} = 0, \quad (21)$$

$$\frac{\partial F(y, \eta_h, T)}{\partial \eta_h} = -\frac{a_h^{(s)}}{2t_h^2} \eta_h F_2(T) - T \frac{\partial S_{c,h}(y, \eta_h)}{\partial \eta_h} = 0, \quad (22)$$

где индексы l и h соответствуют низкотемпературной и высокотемпературной фазам. Решением системы уравнений (18), (19) или (20)–(22) являются равновесные значения параметров дальнего порядка в точке перехода η_{trans} и температура перехода T_{trans} . Для переходов беспорядок–порядок величину η_{trans} можно определить из уравнения

$$\frac{\eta_{\text{trans}}}{2} \left[\frac{\partial S_c(y, \eta)}{\partial \eta} \right]_{\eta=\eta_{\text{trans}}} - S_c(y, \eta_{\text{trans}}) + S_c(y, 0) = 0. \quad (23)$$

В случае перехода порядок–порядок значения параметров дальнего порядка в точках перехода, т. е. значения $\eta_{\text{trans},l}$ и $\eta_{\text{trans},h}$, соответствующие низкотемпературной и высокотемпературной фазам, можно найти самосогласованным решением уравнений

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{\eta_l}{2} \frac{\partial S_{c,l}(y, \eta_l)}{\partial \eta_l} - S_{c,l}(y, \eta_l) \right\}_{\eta_l=\eta_{\text{trans},l}} = \\ & = \left\{ \frac{\eta_h}{2} \frac{\partial S_{c,h}(y, \eta_h)}{\partial \eta_h} - S_{c,h}(y, \eta_h) \right\}_{\eta_h=\eta_{\text{trans},h}}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \left\{ \frac{t_l^2}{a_l^{(s)} \eta_l} \frac{\partial S_{c,l}(y, \eta_l)}{\partial \eta_l} \right\}_{\eta_l=\eta_{\text{trans},l}} = \\ & = \left\{ \frac{t_h^2}{a_h^{(s)} \eta_h} \frac{\partial S_{c,h}(y, \eta_h)}{\partial \eta_h} \right\}_{\eta_h=\eta_{\text{trans},h}}. \end{aligned} \quad (24)$$

В уравнения (23) и (24) не входит величина $F_2(T)$, характеризующая термодинамические свойства кристалла. Это значит, что η_{trans} зависит только от состава кристалла и типа сверхструктуры, участвующей в переходе беспорядок–порядок или порядок–порядок.

Как показано в [2, 14, 29, 107–110], зависимость максимальной величины параметра дальнего порядка от состава нестехиометрического соединения MX_y при образовании в нем упорядоченной фазы типа $\text{M}_{2t} \text{X}_{2t-1}$ имеет вид

$$\eta^{\max}(y) = \begin{cases} 2t(1-y), & \text{если } y \geqslant \frac{2t-1}{2t}, \\ \frac{2ty}{2t-1}, & \text{если } y < \frac{2t-1}{2t}. \end{cases} \quad (25)$$

Определив из (23) величину η_{trans} и подставив ее в (19), найдем температуру перехода беспорядок–порядок T_{trans} . Температуру перехода порядок–порядок можно найти, определив с помощью (24) величины $\eta_{\text{trans},l}$ и $\eta_{\text{trans},h}$ и подставив их в уравнения (21) или (22) соответственно. Если превращения беспорядок–порядок или порядок–порядок являются переходами первого рода, то температура перехода равна

$$\begin{aligned} T_{\text{trans}} = & \frac{2a^{(s)}}{(2t-1)} \frac{F_2(T_{\text{trans}})}{k_B} \eta_{\text{trans}} \times \\ & \times \left\{ \ln \left[\frac{n_2^{(d)}(1-n_1^{(d)})}{n_1^{(d)}(1-n_2^{(d)})} \right] \right|_{\eta=\eta_{\text{trans}}} \}^{-1}. \end{aligned} \quad (26)$$

Заметим, что в формуле (26) выражение, стоящее в фигурных скобках, всегда положительно. Для переходов порядок–порядок значения величин a , t и η_{trans} в формуле (26) могут соответствовать любой из двух упорядоченных фаз, находящихся в равновесии.

При фазовых переходах второго рода, когда при понижении температуры от T_{trans} до T параметр дальнего порядка плавно изменяется от $\eta = 0$ до $\eta = \eta_{\text{equil}}$, формула (26) преобразуется [2] к виду

$$T_{\text{trans}} = \frac{2a^{(s)}}{2t-1} y(1-y) \frac{F_2(T_{\text{trans}})}{k_B}, \quad (27)$$

аналогичному виду формулы для температуры перехода в приближении среднего поля. Из формулы (27) следует, что при фазовых переходах второго рода зависимость температуры упорядочения от состава соединения MX_y или твердого раствора $\text{A}_y \text{B}_{1-y}$ представляет собой симметричную параболу с максимумом при $y = 1/2$.

Скачок энтропии при переходах первого рода порядок–порядок или порядок–беспорядок можно найти [47] по формуле

$$\begin{aligned} \Delta S_{\text{trans}} = & \left[\frac{a_l^{(s)} \eta_{\text{trans},l}^2}{4t_l^2} - \frac{a_h^{(s)} \eta_{\text{trans},h}^2}{4t_h^2} \right] S_2(T_{\text{trans}}) + \\ & + S_c(y, \eta_{\text{trans},h}) - S_c(y, \eta_{\text{trans},l}), \end{aligned} \quad (28)$$

где $\eta_{\text{trans},l}$ и $\eta_{\text{trans},h}$ — равновесные значения параметров дальнего порядка в точке перехода, соответствующие низкотемпературной и высокотемпературной фазам; $S_2(T) \equiv -\partial F_2(T)/\partial T$. При переходах порядок–беспорядок высокотемпературная фаза является неупорядоченной и для нее $\eta_{\text{trans},h} = 0$.

5. Равновесные фазовые диаграммы систем M–C и M–N с учетом упорядочения нестехиометрических карбидов и нитридов

5.1. Модельная равновесная фазовая диаграмма системы M–X с упорядочивающимся нестехиометрическим соединением MX_y

Согласно данным [2, 14, 17, 28, 29, 33] и результатам структурных исследований, обобщенным в разделе 2, в нестехиометрических соединениях MX_y с базисной структурой B1 с точки зрения кристаллографии возможно образование сверхструктур типа M₂X, M₃X₂, M₄X₃, M₆X₅ и M₈X₇. Детальное кристаллографическое описание этих сверхструктур M_{2t}X_{2t-1} и функций распределения атомов внедрения в них можно найти в [29]; значения коэффициентов t и $a^{(s)}$ для всех сверхструктур приведены в табл. 2. Авторы работ [14, 107, 108] показали, что для неупорядоченных нестехиометрических соединений MX_y, свободная энергия которых имеет вид (12), энергетический параметр $F_2(T)$ положителен. Поскольку T_{trans} всегда положительна, то из формул (26) и (27) следует, что коэффициент $a^{(s)}$ может быть только положительным. Таким образом, предположение о возможности образования в соединении MX_y с базисной структурой B1 тригональной (пр. гр. P $\bar{3}m1$) сверхструктуры типа M₃X₂, для которой $a^{(s)} < 0$, можно сразу отбросить. Поэтому далее при упоминании упорядоченной фазы M₃X₂ будут иметься в виду только ромбические (пр. гр. I $m\bar{3}m$ и C₂₂₂₁) и моноклинная (пр. гр. P2) сверхструктуры этого типа.

Общий вид модельной равновесной фазовой диаграммы системы M–X с упорядочивающимся нестехиометрическим соединением MX_y, в котором возможно полное замещение всех неметаллических атомов внедрения X структурными вакансиями □, т. е. y изменяется от 0 до 1, найден в [44].

Согласно результатам термодинамических расчетов [2, 26, 43, 44] и кристаллографического анализа [29] образование сверхструктур типа M₃X₂, M₄X₃, M₆X₅ и M₈X₇ — фазовый переход первого рода, тогда как сверхструктура типа M₂X может формироваться по механизму фазового перехода второго рода. Превращения одной упорядоченной фазы в другую являются переходами первого рода.

Из (26) и (27) следует, что величина T_{trans} зависит от коэффициента $2a^{(s)}/(2t - 1)$. Для сверхструктур типа M₂X (пр. гр. R $\bar{3}m$, Fd $\bar{3}m$, I $4_1/AMD$), M₃X₂ (пр. гр. I $m\bar{3}m$,

C₂₂₂₁, P2) и M₆X₅ (пр. гр. C₂/m, C₂, P₃₁) этот коэффициент наибольший и равен 0,4, а наименьшее положительное значение он имеет для тетрагональной (пр. гр. P $4/mmm$) M₂X и кубической (пр. гр. P $m\bar{3}m$) M₄X₃ сверхструктур (см. табл. 2). Из этого ясно, что для сверхструктур типа M₂X (пр. гр. R $\bar{3}m$, Fd $\bar{3}m$, I $4_1/AMD$), M₃X₂ (пр. гр. I $m\bar{3}m$, C₂₂₂₁, P2) и M₆X₅ (пр. гр. C₂/m, P₃₁, C2) температуры перехода порядок–беспорядок сравнимы по величине и на равновесной фазовой диаграмме эти сверхструктуры устойчивы в близких температурных, но различных концентрационных интервалах. Тетрагональная (пр. гр. I $4/mmm$) M₄X₃, кубическая (пр. гр. F $m\bar{3}m$, P 4_332) M₈X₇ и, особенно, тетрагональная (пр. гр. P $4/mmm$) M₂X и кубическая (пр. гр. P $m\bar{3}m$) M₄X₃ сверхструктуры могут быть устойчивы только в низкотемпературной области.

Модельная фазовая диаграмма упорядочивающегося нестехиометрического соединения MX_y ($0 < y < 1$) рассчитана и построена для интервала температур от 300 К до температуры перехода T_{trans} [26, 44]. Для нестехиометрических карбидов и нитридов в этой области температур величина $k_B T/F_2(T)$ является монотонной возрастающей функцией от T ; это позволило построить фазовую диаграмму с использованием безразмерной приведенной температуры $k_B T/F_2(T)$ (для обсуждаемых соединений приведенная температура $k_B T/F_2(T) = 0,02$ соответствует ~ 300 К). Из рассчитанной фазовой диаграммы (рис. 1) следует, что при упорядочении нестехиометрического соединения MX_y образуются упорядоченные фазы типа M₂X, M₃X₂ и M₆X₅. На фазовой диаграмме имеются также четыре двухфазные области: M₂X + M₃X₂, M₃X₂ + M₆X₅, M₆X₅ + MX_y и M₃X₂ + MX_y. В узком концентрационном интервале $0,5236 \leq y \leq 0,5255$ ($y \equiv X/M$) при приведенной температуре $k_B T/F_2(T) = 0,09981$ фаза M₆X₅ может образовываться по перитектоидной реакции M₃X₂ + MX_y \rightarrow M₆X₅ (см. рис. 1, вставка). В точке (2) перитектоидного превращения (см. рис. 1, вставка) концентрационные зависимости свободных энергий faz M₃X₂, MX_y и M₆X₅ имеют общую касательную, причем минимум свободной энергии неупорядоченной фазы MX_y соответствует большему значению y , чем минимумы свободных энергий упорядоченных faz M₃X₂ и M₆X₅.

Упорядоченные фазы типа M₂X (пр. гр. P $4/mmm$), M₄X₃ и M₈X₇ даже в низкотемпературной области (при $k_B T/F_2(T)$, близкой к 0,02) имеют малые значения параметра η_{equil} , а их свободная энергия больше свободной энергии других сверхструктур. По этой причине в

Таблица 2. Структурные характеристики возможных упорядоченных faz сильно нестехиометрических соединений MX_y с базисной структурой типа B1 (NaCl)

Тип упорядоченной фазы	Пространственная группа	$m_{21}^{(1)}$	$m_{21}^{(2)}$	t	$a^{(s)}$	$\frac{2a^{(s)}}{2t - 1}$
M ₂ X	R $\bar{3}m$, Fd $\bar{3}m$	1/2	1	1	0,2	0,4
	I $4_1/AMD$	2/3	1/3	1	0,2	0,4
	P $4/mmm$	2/3	0	1	0,067 (1/15)	0,133
M ₃ X ₂	I $m\bar{3}m$, P2	5/6	2/3	1,5	0,4	0,4
	C ₂₂₂ ₁	3/4	1	1,5	0,4	0,4
M ₄ X ₃	P $\bar{3}m1$	1/2	1	1,5	-0,2	-0,2
	P $m\bar{3}m$	1	0	2	0,2	0,133
	I $4/mmm$	1	1/3	2	0,467 (7/15)	0,311
M ₆ X ₅	C ₂ /m, P ₃ ₁ , C2	1	1	3	1,0	0,4
M ₈ X ₇	F $m\bar{3}m$, P 4_332	1	1	4	1,0	0,286

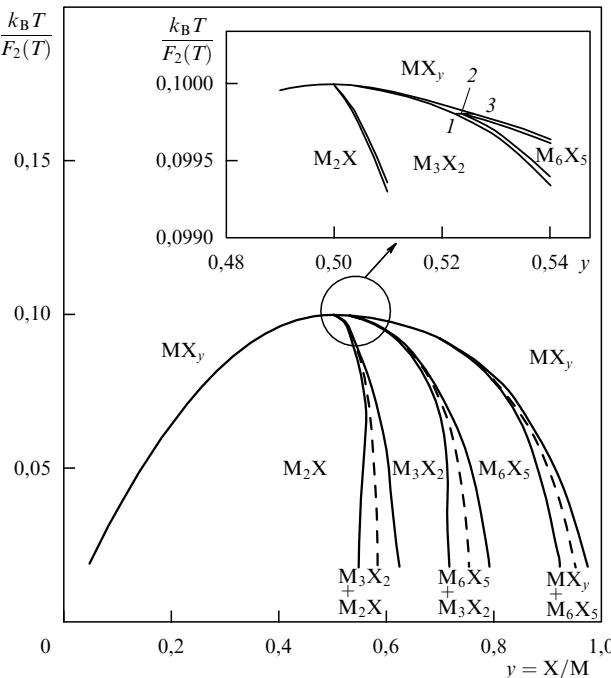


Рис. 1. Модельная равновесная фазовая диаграмма системы $M-X$, построенная [44] с учетом упорядочения атомов внедрения X и структурных вакансий \square в нестехиометрическом соединении внедрения MX_y ($MX_y\square_{1-y}$) в предположении возможности замещения всех неметаллических атомов внедрения X вакансиями \square : сплошные линии — фазовые границы, штриховые — линии фазовых переходов порядок — порядок и порядок — беспорядок первого рода; для перехода $MX_y \leftrightarrow M_2X$ второго рода фазовая граница и линия фазового перехода совпадают. На вставке показана увеличенная часть области упорядочения, где при приведенной температуре $k_B T/F_2(T) = 0,09981$ происходит перитектоидное превращение $M_3X_2 + MX_y \rightarrow M_6X_5$.

условиях равновесия упорядоченные фазы типа M_2X (пр. гр. $P4/mmm$), M_4X_3 и M_8X_7 не могут возникать в нестехиометрических соединениях MX_y с базисной структурой $B1$.

Таким образом, при упорядочении нестехиометрического соединения MX_y образуются упорядоченные фазы типа M_2X , M_3X_2 и M_6X_5 . На рисунке 2 приведены зависимости параметров η_{trans} и η_{max} от состава нестехиометрического соединения MX_y при образовании в нем по механизму фазовых переходов первого рода сверхструктур типа M_3X_2 и M_6X_5 .

При расчете упорядочения в реальных нестехиометрических соединениях необходимо дополнительно учитывать краевые (граничные) условия равновесия. Например, в системе $V-C$ верхней границе области гомогенности неупорядоченного кубического карбида ванадия VC_y соответствует $VC_{0,875}$ (для всех других карбидов и нитридов со структурой $B1$ верхней границей области гомогенности является соединение, по составу близкое или совпадающее с $MX_{1,00}$). Именно граничный эффект является причиной того, что только в карбиде ванадия образуется кубическая упорядоченная фаза V_8C_7 (пр. гр. $P4_{1}32$ или $P4_{3}32$). В других карбидах и нитридах равновесная кубическая упорядоченная фаза типа M_8X_7 не образуется.

В реальных нестехиометрических соединениях MX_y полное замещение неметаллических атомов вакансиями

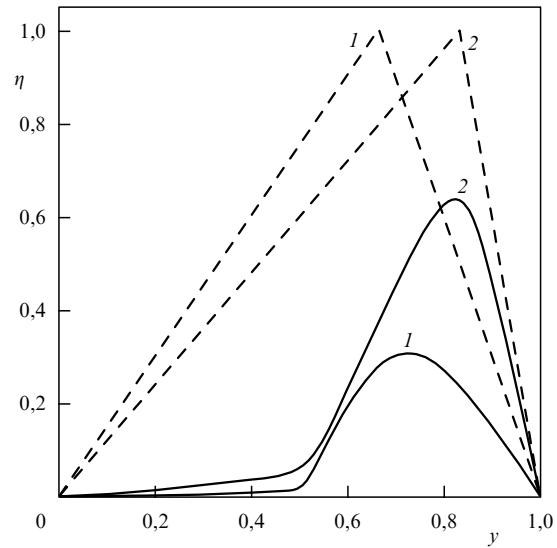


Рис. 2. Зависимость равновесного параметра дальнего порядка в точке перехода η_{trans} (—) и максимального значения параметра дальнего порядка η_{max} (...) от состава соединения MX_y при образовании упорядоченных фаз типа M_3X_2 (1) и M_6X_5 (2).

невозможно, так как симметрия кристаллической решетки металла M отличается от симметрии металлической подрешетки нестехиометрического соединения [2, 14]; наконец, в системе $M-X$ могут существовать и другие (кроме MX_y) соединения. Например, переходные металлы V группы образуют с углеродом и азотом не только кубические карбиды и нитриды MX_y со структурой $B1$, но и соединения M_2X_y с гексагональной структурой. В связи с этим при построении фазовых диаграмм реальных систем $M-X$ наряду с упорядочением нужно дополнительно рассчитывать равновесия с металлом M или соединением M_2X_y ($M_2X(\text{comp})$).

Равновесие между металлом M и упорядоченной фазой M_2X_{2t-1} , т.е. положение фазовой границы между двухфазной областью $(M + M_2X_{2t-1})$ и упорядоченной фазой M_2X_{2t-1} описывается [44] выражением

$$F_M(T) = F_0(T) - y^2 F_2(T) + \frac{a^{(s)}}{4t^2} \eta_{\text{equil}}^2 F_2(T) + \frac{k_B T}{2t} \left[\ln(1 - n_1^{(d)}) + (2t - 1) \ln(1 - n_2^{(d)}) \right]_{\eta=\eta_{\text{equil}}}, \quad (29)$$

где $F_M(T)$ — свободная энергия металла M .

Равновесие между упорядоченной фазой M_2X_{2t-1} и соединением MX_{y_b} (y_b — максимальное относительное содержание неметаллических атомов X на верхней границе области гомогенности) описывается [26] уравнением

$$F_{MX_{y_b}(\text{comp})}(T) = F_0(T) + y_b F_1(T) + \\ + y(2y_b - y) F_2(T) + \frac{a^{(s)}}{4t^2} \eta_{\text{equil}}^2 F_2(T) + \\ + \frac{k_B T}{2t} \left\{ \ln \left[(n_1^{(d)})^{y_b} (1 - n_1^{(d)})^{(1-y_b)} \right] + \right. \\ \left. + (2t - 1) \ln \left[(n_2^{(d)})^{y_b} (1 - n_2^{(d)})^{(1-y_b)} \right] \right\}_{\eta=\eta_{\text{equil}}}. \quad (30)$$

В соответствии с (30) положение нижней границы области гомогенности упорядоченной фазы $M_{2t}X_{2t-1}$, которая находится в равновесии с соединением $M_2X(\text{comp})$ (или $MX_{0.5}(\text{comp})$, т.е. $y_b = 0.5$), можно рассчитать по уравнению

$$\begin{aligned} 0.5F_{M_2X(\text{comp})}(T) &= F_0(T) + 0.5F_1(T) + y(1-y)F_2(T) + \\ &+ \frac{a^{(s)}}{4t^2}\eta_{\text{equil}}^2 F_2(T) + \frac{k_B T}{4t} \left\{ \ln \left[n_1^{(\text{d})} (1 - n_1^{(\text{d})}) \right] + \right. \\ &\left. + (2t-1) \ln \left[n_2^{(\text{d})} (1 - n_2^{(\text{d})}) \right] \right\}_{\eta=\eta_{\text{equil}}}, \end{aligned} \quad (31)$$

где $F_{M_2X(\text{comp})}$ — свободная энергия низшего гексагонального карбида или нитрида. В неупорядоченном состоя-

нии, когда $\eta = 0$, уравнения (29) и (31) описывают положение нижней границы области гомогенности неупорядоченного нестехиометрического соединения MX_y . Таким образом, эти уравнения позволяют рассчитать равновесие нестехиометрического соединения MX_y , которое может находиться в состоянии с любой степенью дальнего порядка от η_{max} до 0.

Численные значения энергетических параметров $F_0(T)$, $F_1(T)$ и $F_2(T)$ (табл. 3), необходимые для расчета фазовых диаграмм, были получены [2, 26, 43] путем разложения свободной энергии (без учета вклада от конфигурационной энтропии) неупорядоченных соединений MC_y и MN_y в степенной ряд второго порядка по y ; каждый энергетический параметр $F(T)$ был представлен

Таблица 3. Коэффициенты полиномов (32), описывающих параметры $F_0(T)$, $F_1(T)$ и $F_2(T)$ свободной энергии $F(y, 0, T)$ неупорядоченных нестехиометрических соединений MX_y и свободные энергии $F(T)$ металлов М и низших гексагональных карбидов и нитридов M_2X

Фаза	Параметры свободной энергии	Коэффициент				
		f_0 , кДж моль $^{-1}$	$f_1 \times 10^2$, кДж (моль К) $^{-1}$	$f_2 \times 10^6$, кДж (моль К 2) $^{-1}$	f_3 , кДж К моль $^{-1}$	$f_4 \times 10^2$, кДж (моль К) $^{-1}$
TiC_y	$F_0(298-1500 \text{ K})$	32,61	3,16	-9,67	-3026	-1,20
	$F_1(298-1500 \text{ K})$	-327,29	7,15	3,09	3164	-0,62
	$F_2(298-1500 \text{ K})$	83,36	12,77	—	—	-1,91
α -Ti	$F(298-1150)$	-7,02	12,00	-5,28	—	2,20
β -Ti	$F(1150-2000 \text{ K})$	-6,91	18,05	—	—	-3,14
ZrC_y	$F_0(298-1500 \text{ K})$	87,93	-39,28	-30,38	-7357	4,46
	$F_1(298-1500 \text{ K})$	-421,72	66,07	40,84	7614	-9,01
	$F_2(298-1500 \text{ K})$	111,60	0,80	-13,50	—	—
α -Zr	$F(298-1140 \text{ K})$	-9,93	15,60	-2,34	182	-2,86
β -Zr	$F(1140-2200 \text{ K})$	-4,90	16,19	—	—	-3,04
HfC_y	$F_0(298-1500 \text{ K})$	139,03	-83,59	-119,49	-11001	11,17
	$F_1(298-1500 \text{ K})$	-487,59	108,80	243,25	12257	-16,42
	$F_2(298-1500 \text{ K})$	90,18	7,54	-126,54	—	—
α -Hf	$F(298-2500 \text{ K})$	-7,58	11,37	-1,09	—	-2,56
VC_y	$F_0(298-2000 \text{ K})$	97,09	145,0	-11,84	-208	-26,95
	$F_1(298-2000 \text{ K})$	-437,49	-86,23	11,75	932	18,29
	$F_2(298-2000 \text{ K})$	211,36	267,21	0	0	-42,47
β -V ₂ C	$F(298-1600 \text{ K})$	-180,96	513,67	-1,70	1290	-83,12
V_8C_7	$F(298-1400 \text{ K})$	-123,89	274,13	-1,56	608	-43,46
NbC_y	$F_0(298-1800 \text{ K})$	13,98	6,87	-8,00	1390	-1,21
	$F_1(298-1800 \text{ K})$	-284,99	18,89	4,40	-3186	-3,26
	$F_2(298-1800 \text{ K})$	128,74	1,40	—	2246	—
β -Nb ₂ C	$F(298-2500 \text{ K})$	-218,35	38,69	-6,28	429	-6,65
TaC_y	$F_0(298-1800 \text{ K})$	41,34	17,57	3,04	893	-3,13
	$F_1(298-1800 \text{ K})$	-330,78	4,12	-10,48	-2325	-0,69
	$F_2(298-1800 \text{ K})$	144,40	-0,036	1,80	1500	—
α -Ta ₂ C	$F(298-2500 \text{ K})$	-220,93	37,26	-6,97	429	-6,65
TiN_y	$F_0(298-2200 \text{ K})$	-6,00	20,09	-8,40	—	-3,02
	$F_1(298-2200 \text{ K})$	-421,42	5,76	-8,20	—	-0,94
	$F_2(298-2200 \text{ K})$	94,48	-2,49	18,80	—	—
ϵ -Ti ₂ N	$F(500-1350 \text{ K})$	-1067,24	707,07	306,89	127931	-96,45

многочленом

$$F(T) = f_0 + f_1 T + f_2 T^2 + f_3 T^{-1} + f_4 T \ln T. \quad (32)$$

Свободные энергии неупорядоченных карбидов TiC_y , ZrC_y , HfC_y , VC_y , NbC_y , TaC_y и нитрида TiN_y найдены [2, 26, 43, 52] на основе экспериментальных термодинамических данных [51, 93, 95, 116–122]. Температурные зависимости свободной энергии металлов $\alpha\text{-Ti}$, $\beta\text{-Ti}$, $\alpha\text{-Zr}$, $\beta\text{-Zr}$, $\alpha\text{-Hf}$ и низших карбидов $\beta\text{-Nb}_2\text{C}$, $\beta\text{-V}_2\text{C}$ и $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$, находящихся в равновесии с нестехиометрическими соединениями MX_y , также были представлены многочленами (32), полученными на основе данных [120–125]. В литературе отсутствуют экспериментальные термодинамические данные, характеризующие тетрагональный нитрид $\varepsilon\text{-Ti}_2\text{N}$, не имеющий области гомогенности. Поэтому температурную зависимость его свободной энергии нашли как модельный параметр на основе сведений о положении фазовой границы между TiN_y и двухфазной областью $(\varepsilon\text{-Ti}_2\text{N} + \text{TiN}_y)$, приведенных в [126, 127]. Значения коэффициентов f_0 – f_4 для всех фаз, принимаемых во внимание при расчете фазовых диаграмм с учетом упорядочения нестехиометрических соединений, приведены в табл. 3.

5.2. Фазовые диаграммы систем Ti-C , Zr-C и Hf-C

5.2.1. Система Ti-C . В системе Ti-C существует только одно соединение, способное к упорядочению, — кубический карбид титана TiC_y . На нижней границе области гомогенности карбид титана находится в равновесии с металлическим $\alpha\text{-Ti}$ (при $T < 1150$ К) или $\beta\text{-Ti}$ (при $T > 1150$ К). Согласно [40] при 1900 К $> T > 1000$ К нижней границе области гомогенности неупорядоченной фазы TiC_y соответствует карбид $\text{TiC}_{0,32}$ – $\text{TiC}_{0,37}$. Экспериментальное положение нижней границы области гомогенности точно неизвестно; по разным оценкам, при 1900 К оно соответствует $\text{TiC}_{0,48}$ [93] или $\text{TiC}_{0,47}$ [90, 128]. Согласно расчету [129] при 1900 К на нижней границе области гомогенности карбид титана имеет состав $\text{TiC}_{0,52}$. По данным [90, 93, 129] при уменьшении температуры нижняя граница области гомогенности неупорядоченного карбида TiC_y смещается в сторону увеличения y , т.е. в сторону карбида с большим содержанием углерода, несколько быстрее, чем это следует из расчета [40].

На рисунке 3 для температур 600 и 1200 К приведены зависимости свободной энергии неупорядоченной и кристаллографически возможных упорядоченных фаз от содержания углерода y в карбиде титана. При 600 К в разных концентрационных интервалах наименьшую свободную энергию имеют упорядоченные фазы Ti_2C , Ti_3C_2 и Ti_6C_5 , а также неупорядоченный карбид TiC_y (при $y > 0,94$) (соответственно кривые 2, 3, 4 и 1 на рис. 3). Упорядоченные тетрагональная фаза Ti_4C_3 (пр. гр. $I4/mmm$) и кубические фазы Ti_8C_7 имеют более высокие свободные энергии (кривые 5 и 6 на рис. 3) и в равновесных условиях образоваться не могут. Образование кубической (пр. гр. $Pm3m$) фазы Ti_4C_3 и тетрагональной (пр. гр. $P4/mmm$) фазы Ti_2C при 600 К вообще невозможно, так как для них температура перехода $T_{\text{trans}} < 300$ К; по этой причине на рис. 3 отсутствуют соответствующие этим фазам кривые свободной энергии. При температуре 1000 К и выше во всей области гомогенности карбида титана может существовать только неупорядоченная фаза TiC_y .

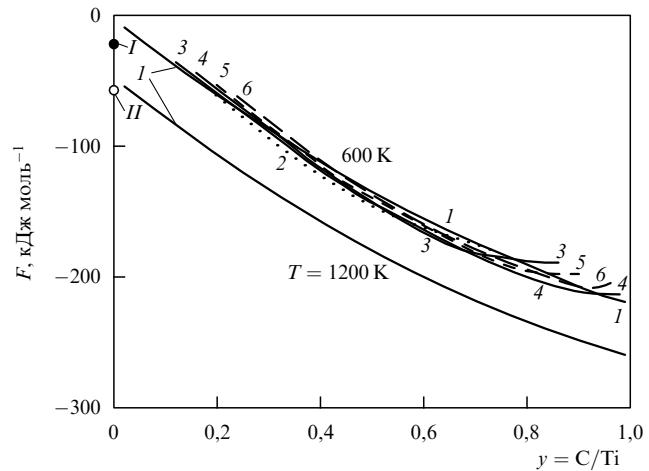


Рис. 3. Сравнение свободных энергий неупорядоченной и возможных упорядоченных фаз карбида титана при 600 и 1200 К: 1 — неупорядоченный карбид титана TiC_y ; 2 — упорядоченная фаза типа Ti_2C ; 3 — упорядоченная фаза типа Ti_3C_2 ; 4 — упорядоченная фаза типа Ti_6C_5 ; 5 — упорядоченная фаза типа Ti_4C_3 ; 6 — упорядоченная фаза типа Ti_8C_7 ; точки I и II соответствуют свободной энергии $\alpha\text{-Ti}$ при 600 и $\beta\text{-Ti}$ при 1200 К.

Точки I и II, нанесенные на рис. 3 при $y = 0$, соответствуют свободной энергии $\alpha\text{-Ti}$ при 600 К и $\beta\text{-Ti}$ при 1200 К. Касательная к свободной энергии $F(y, 600 \text{ K})$, проходящая через точку I, определяет свободную энергию и ширину двухфазной области, граничащей с металлическим титаном. Из рисунка 3 видно, что при 600 К на границе с металлическим титаном преобладает двухфазная смесь ($\alpha\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{C}$).

Низкотемпературная часть фазовой диаграммы системы Ti-C (рис. 4) была рассчитана методом функционала параметров порядка [40]; положение фазовых

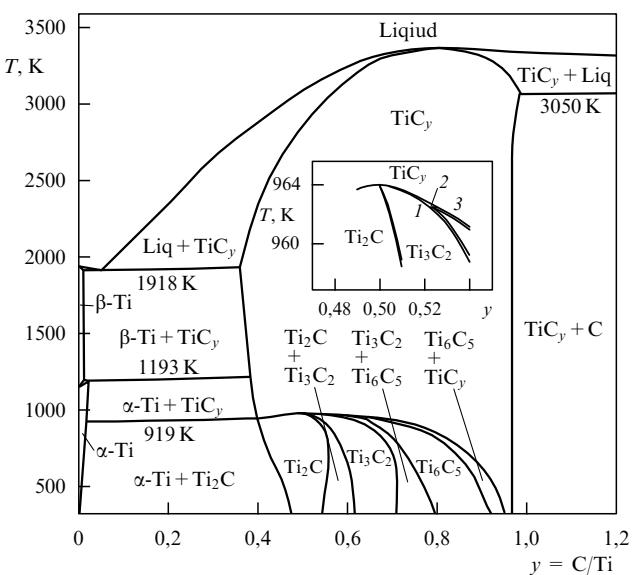


Рис. 4. Равновесная фазовая диаграмма системы Ti-C с учетом атомного упорядочения нестехиометрического кубического карбида титана TiC_y . На вставке показана увеличенная часть области упорядочения, где при температуре 963 К происходит перитектоидное превращение $\text{Ti}_3\text{C}_2 + \text{TiC}_y \rightarrow \text{Ti}_6\text{C}_5$; координаты $y = \text{C/Ti}$ точек 1, 2 и 3 равны 0,5236, 0,524 и 0,5255 соответственно.

границ за пределами области упорядочения показано в соответствии с [90, 93].

Благодаря широкой области гомогенности карбида TiC_y при упорядочении в условиях термодинамического равновесия образуются фазы типа Ti_2C , Ti_3C_2 и Ti_6C_5 (см. рис. 4). По расчету упорядоченная фаза Ti_2C образуется по переходу второго рода с $T_{trans} = 920 - 950$ К. Область гомогенности фазы Ti_2C достаточно широка ($TiC_{0,42} - TiC_{0,56}$ при 700 К и $TiC_{0,40} - TiC_{0,54}$ при 800 К) и ограничена слева и справа двухфазными областями (α - $Ti + Ti_2C$) и ($Ti_2C + Ti_3C_2$). Упорядоченные фазы Ti_3C_2 и Ti_6C_5 имеют сравнимые по ширине области гомогенности ($TiC_{0,59} - TiC_{0,71}$ для Ti_3C_2 и $TiC_{0,74} - TiC_{0,87}$ для Ti_6C_5 при 700 К). Их образование происходит как фазовый переход первого рода. Переходами первого рода являются также все превращения порядок – порядок в карбиде титана. Рассчитанные значения T_{trans} , ΔS_{trans} и теплоты фазового перехода ΔH_{trans} для всех возможных в карбиде титана превращений порядок – порядок и порядок – беспорядок первого рода приведены в табл. 4. В целом упорядочение в карбиде титана TiC_y происходит при $T < 1000$ К.

Сравним фазовую диаграмму системы $Ti - C$ (см. рис. 4) с результатами экспериментальных работ. По разным данным в карбиде TiC_y в области $0,5 \leq y \leq 0,65$ при $T < 1100$ К образуется упорядоченная фаза Ti_2C с кубической (пр.гр. $Fd\bar{3}m$) [34, 35, 130 – 132] или тригональной (пр.гр. $R\bar{3}m$) [36, 37] симметрией. Сообщения о

тригональной фазе Ti_2C (Ti_6C_{3+x}) с пространственной группой $P3_121$ являются результатом заблуждения [133] и последующего некритического повторения этой ошибки в других работах; мы не будем их цитировать, чтобы не распространять неверные сведения. Действительно, на основе базисной структуры $B1$ такая тригональная (пр. гр. $P3_121$) фаза типа M_2C с периодами элементарной ячейки $a = b = a_{B1}/\sqrt{2}$ ($a = \{1/2 \ 1/2 \ 0\}_{B1}$) и $c = 3\sqrt{2}a_{B1}$ ($c = \{2 \ 2 \ 2\}_{B1}$) принципиально невозможна, так как частично совмещаются узлы металлической и неметаллической подрешеток.

Из анализа структурных экспериментов [34 – 38, 130 – 135] следует, что кубическая (пр.гр. $Fd\bar{3}m$) сверхструктура Ti_2C обнаруживается, как правило, в отожженных образцах TiC_y с $y < 0,55 - 0,56$, а в отожженном карбиде TiC_y с $0,58 \leq y \leq 0,65$ обычно наблюдают тригональное упорядочение. Следует заметить, что в порошковом дифракционном эксперименте дифрактограммы кубической (пр.гр. $Fd\bar{3}m$) и тригональной (пр.гр. $R\bar{3}m$) упорядоченных фаз Ti_2C содержат одинаковый набор сверхструктурных отражений [29] и могут быть разделены только при наличии тригональных искажений в фазе с пр.гр. $R\bar{3}m$ и с учетом направлений статических атомных смещений. Это могло быть причиной того, что в ранних работах [35, 130 – 132], где обсуждалась только кубическая модель упорядочения [34], даже в отожженном карбиде TiC_y ($y \geq 0,59$) наблюдаемые сверхструктурные отражения относили к кубической фазе Ti_2C . В более поздних

Таблица 4. Термодинамические характеристики фазовых переходов порядок – порядок и порядок – беспорядок в нестехиометрическом карбиде титана TiC_y

y	Ti ₂ C – Ti ₃ C ₂			Ti ₃ C ₂ – Ti ₆ C ₅			Ti ₆ C ₅ – TiC _y		
	T_{trans} , К	ΔS_{trans} , Дж (моль К) ⁻¹	ΔH_{trans} , кДж моль ⁻¹	T_{trans} , К	ΔS_{trans} , Дж (моль К) ⁻¹	ΔH_{trans} , кДж моль ⁻¹	T_{trans} , К	ΔS_{trans} , Дж (моль К) ⁻¹	ΔH_{trans} , кДж моль ⁻¹
0,52	948	0,09	0,08	—	—	—	—	—	—
0,53	926	0,15	0,14	961	0,003	0,003	962	0,02	0,02
0,54	893	0,25	0,22	959	0,013	0,013	961	0,03	0,03
0,55	853	0,28	0,24	956	0,03	0,03	960	0,04	0,04
0,56	795	0,32	0,25	951	0,05	0,05	959	0,06	0,05
0,58	460	0,29	0,13	940	0,12	0,12	955	0,10	0,09
0,60	—	—	—	924	0,19	0,18	949	0,15	0,14
0,62	—	—	—	902	0,29	0,26	942	0,22	0,21
0,63	—	—	—	891	0,35	0,31	938	0,26	0,24
0,64	—	—	—	877	0,41	0,36	934	0,30	0,28
0,65	—	—	—	860	0,48	0,42	929	0,35	0,32
0,66	—	—	—	841	0,56	0,47	924	0,40	0,37
0,68	—	—	—	794	0,74	0,59	912	0,50	0,46
0,70	—	—	—	733	0,91	0,66	898	0,62	0,56
0,72	—	—	—	639	0,99	0,63	882	0,75	0,67
0,73	—	—	—	566	1,00	0,57	874	0,82	0,72
0,74	—	—	—	472	0,90	0,42	864	0,90	0,78
0,75	—	—	—	320	0,69	0,22	854	0,97	0,83
0,76	—	—	—	—	—	—	843	1,05	0,88
0,78	—	—	—	—	—	—	818	1,20	0,98
0,80	—	—	—	—	—	—	789	1,34	1,06
0,82	—	—	—	—	—	—	755	1,46	1,10
0,83	—	—	—	—	—	—	728	1,49	1,08
0,84	—	—	—	—	—	—	713	1,49	1,07
0,85	—	—	—	—	—	—	689	1,48	1,02
0,86	—	—	—	—	—	—	662	1,43	0,95
0,88	—	—	—	—	—	—	601	1,27	0,76
0,90	—	—	—	—	—	—	528	1,05	0,55
0,92	—	—	—	—	—	—	444	0,82	0,36
0,94	—	—	—	—	—	—	348	0,58	0,20
0,95	—	—	—	—	—	—	294	0,46	0,14

исследованиях [36–38, 134, 135] показано, что в TiC_y ($y \geq 0,6$) основной упорядоченной фазой является тригональная фаза Ti_2C .

В области $\text{TiC}_{0,60}–\text{TiC}_{0,70}$ предполагается существование упорядоченной фазы Ti_3C_2 . Имеются несколько экспериментальных свидетельств, подтверждающих ее существование:

- наличие сверхструктурных рефлексов (2/3 2/3 0), наблюдавшихся в [38] при изучении отожженного монокристалла $\text{TiC}_{0,61}$ методом упругого рассеяния нейтронов;

- слабые сверхструктурные отражения с дифракционным вектором $|\mathbf{q}| \approx 2,03$, характерным для ромбической (пр.гр. $C22_1$) фазы Ti_3C_2 , наблюдали на рентгенограмме отожженного карбида $\text{TiC}_{0,70}$ [136];

- обусловленные близким порядком в $\text{TiC}_{0,76}$ диффузные максимумы рассеяния нейтронов, по положению соответствующие отражениям (2/3 2/3 0), найдены авторами работы [137];

- оценка параметров близкого порядка [36] в монокристалле $\text{TiC}_{0,64}$ из данных по диффузному рассеянию нейтронов показала, что наилучшее согласие теории и эксперимента достигается, если отожженный карбид $\text{TiC}_{0,64}$ содержит две упорядоченные фазы Ti_2C и Ti_3C_2 .

Существование тригональной упорядоченной фазы Ti_2C и ромбической упорядоченной фазы Ti_3C_2 следует также из расчетов фазовой диаграммы системы $\text{Ti}–\text{C}$, выполненных [36, 138] методом Монте-Карло для области составов $\text{TiC}_{0,57}–\text{TiC}_{0,70}$ (рис. 5). В [139] авторы показали, что близкий порядок и переходы порядок–беспорядок в нестехиометрических карбирах и нитридах можно описать с помощью гамильтониана Изинга на неметаллической ГЦК подрешетке. В этом случае гамильтониан определяется как сумма эффективных энергий парных взаимодействий V_n между узлами неметаллической подрешетки, являющимися n -ми соседями. В

[36, 138, 140] энергии парных взаимодействий V_n в неметаллической подрешетке карбидов $\text{TiC}_{0,76}$ и $\text{TiC}_{0,65}$ были вычислены не только для первых (V_1) и вторых (V_2) соседей, но и для более удаленных узлов, расположенных друг относительно друга в третьей (V_3) и четвертой (V_4) координационных сферах. Энергии парных взаимодействий были рассчитаны на основе данных [140] высокотемпературного эксперимента по диффузному рассеянию нейтронов тремя методами: в приближении среднего поля [97, 141, 142], обратным методом Монте-Карло [143] и методом вариации кластеров [100, 102, 144, 145]. Наилучшее совпадение с экспериментом было достигнуто при расчете фазовой диаграммы методом Монте-Карло. Согласно [36, 140] образование упорядоченной ромбической фазы Ti_3C_2 является фазовым переходом первого рода. Этот вывод подтверждается результатами расчета [40] упорядочения в TiC_y методом функционала параметров порядка.

Некоторое различие во взаимном положении упорядоченных фаз Ti_2C и Ti_3C_2 на фазовых диаграммах системы $\text{Ti}–\text{C}$, рассчитанных методом функционала параметров порядка [40] (см. рис. 4) и методом Монте-Карло [36, 138] (см. рис. 5), обусловлено следующим. В расчете с помощью МФПП свободная энергия упорядочивающегося соединения является функцией его состава и параметров дальнего порядка, тогда как в расчете методом Монте-Карло энергии межатомных взаимодействий получены из данных по параметрам близкого порядка. Очевидно, что наблюдаемые небольшие различия в результатах расчета могут быть уменьшены, если в каждом методе будут одновременно учтены параметры как дальнего, так и близкого порядка. Однако до сих пор задача одновременного учета дальнего и близкого порядка в теории фазовых превращений типа упорядочения не решена.

В целом, экспериментальные и теоретические исследования [34–38, 130–138, 140] подтверждают результаты расчета фазовой диаграммы системы $\text{Ti}–\text{C}$ [40] (см. рис. 4), согласно которым в нестехиометрическом карбиде титана возможно образование упорядоченных фаз Ti_2C и Ti_3C_2 при температуре ниже 1000 К. Существование упорядоченной фазы Ti_2C при температуре выше 2150 К, как предположительно показано на фазовой диаграмме системы $\text{Ti}–\text{C}$ в работе [128], более чем сомнительно. По расчетам [40] в карбиде TiC_y ($0,78 < y < 0,88$) возможно также образование упорядоченной фазы Ti_6C_5 , которая относится к общему для всех нестехиометрических соединений внедрения типу упорядоченных фаз M_6X_5 . Недавно авторы [146] обнаружили в тонких пленках $\text{Ti}–\text{C}$ упорядоченную фазу Ti_6C_5 с гексагональной симметрией. Пленки были получены электронно-лучевым распылением спеченного карбида $\text{TiC}_{0,9}$, магнетронным распылением титана и углерода, лазерным распылением титана и графита или карбида $\text{TiC}_{0,9}$. Согласно [146] упорядоченной фазе Ti_6C_5 соответствует неупорядоченный карбид $\text{TiC}_{0,83}$. Однако найденные в [146] параметры решетки гексагональной упорядоченной фазы соответствуют неупорядоченному карбиду TiC_y с периодом базисной кубической решетки $a_0 = 0,4319$ нм; по наиболее надежным данным такой период имеет карбид $\text{TiC}_{0,68–0,70}$, а для неупорядоченного карбида $\text{TiC}_{0,83}$ период $a_0 = 0,4326$ нм. Заниженная величина периода кубического карбида титана в пленке может быть обусловлена примесью кислорода.

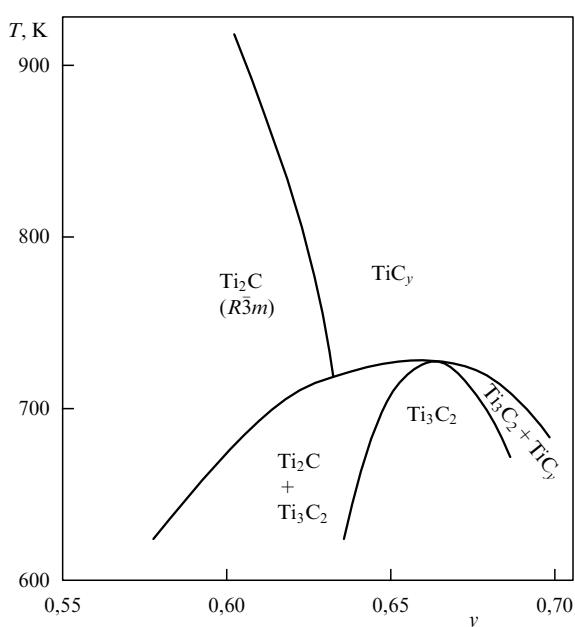


Рис. 5. Часть фазовой диаграммы системы $\text{Ti}–\text{C}$, рассчитанной методом Монте-Карло с учетом упорядочения нестехиометрического карбида титана TiC_y в области $\text{TiC}_{0,57}–\text{TiC}_{0,70}$ [36, 138].

Рассчитанные в [40] температуры перехода беспорядок – порядок для фаз Ti_3C_2 и Ti_6C_5 не превышают 950 К. Заметим, что на рассчитанной фазовой диаграмме системы Ti–C при $y < 0,5$ существует широкая двухфазная область ($(\alpha\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{C})$ при $T < 919$ К и $(\alpha\text{-Ti} + \text{TiC}_y)$ при $T > 919$ К) (см. рис. 4), которой нет на модельной фазовой диаграмме (см. рис. 1). Наличие этой двухфазной области обусловлено учетом граничных условий равновесия. В нестехиометрическом карбиде титана TiC_y полное замещение атомов углерода структурными вакансиями невозможно, так как титан и карбид титана имеют кристаллические решетки с разной симметрией (металлический $\alpha\text{-Ti}$ имеет ГПУ структуру, а нестехиометрический карбид титана TiC_y — кубическую структуру типа $B1$). В результате нижняя граница области гомогенности карбида титана соответствует (в зависимости от температуры) $\text{TiC}_{0,4-0,5}$ и при меньшем содержании углерода в равновесии находится двухфазная смесь титана и карбида титана. Модельная фазовая диаграмма (см. рис. 1) построена для идеального случая полного замещения атомов внедрения и структурных вакансий, который возможен при одинаковой симметрии металла и нестехиометрического соединения; в этом случае двухфазная область отсутствует. Одноковая симметрия кристаллических решеток переходного металла и нестехиометрического соединения этого металла реализуется только в системе Th–C при температуре выше 1500 К, и в этой системе действительно отсутствует двухфазная область между торием и карбидом тория.

Представляет интерес выполненное в самое последнее время исследование упорядочения в карбиде TiC_y [39]. На основе данных по структуре и электросопротивлению отожженных и закаленных образцов TiC_y в [39] показано, что кубическая (пр.гр. $Fd\bar{3}m$) упорядоченная фаза Ti_2C имеет область гомогенности от $\text{TiC}_{0,49-0,51}$ до $\text{TiC}_{0,54-0,55}$, а тригональная (пр.гр. $R\bar{3}m$) сверхструктура Ti_2C образуется в области $\text{TiC}_{0,55-0,59}$. Интервал $\text{TiC}_{0,59-0,63}$ соответствует двухфазной области (Ti_2C (пр.гр. $R\bar{3}m$) + Ti_3C_2 (пр.гр. $C2\bar{2}\bar{2}_1$)). Область существования ромбической (пр.гр. $C\bar{2}\bar{2}\bar{1}$) упорядоченной фазы Ti_3C_2 достаточно узка и не превышает $\text{TiC}_{0,63-0,67}$. Наименьшая температура отжига, использованная в работе [39], была 770 К. Поскольку даже в результате такого низкотемпературного отжига карбидов $\text{TiC}_{0,83}$ и $\text{TiC}_{0,85}$ не удалось обнаружить упорядоченную фазу типа Ti_6C_5 , авторы [39] предположили, что для нее температура перехода меньше 770 К. Построенный в [39] участок равновесной фазовой диаграммы системы Ti–C, где происходит упорядочение нестехиометрического карбida титана TiC_y , показан на рис. 6.

Из рисунка 6 видно, что в области $0,54 \leq y \leq 0,57$ возможен последовательный переход неупорядоченный (пр.гр. $Fm\bar{3}m$) карбид $\text{TiC}_y \xrightarrow{990 \pm 20 \text{ K}}$ кубическая (пр.гр. $Fd\bar{3}m$) упорядоченная фаза $\text{Ti}_2\text{C} \xrightarrow{960 \pm 20 \text{ K}}$ тригональная (пр.гр. $R\bar{3}m$) упорядоченная фаза Ti_2C . Ромбическая упорядоченная фаза Ti_3C_2 образуется, скорее всего, по перитектоидному превращению $\text{Ti}_2\text{C} + \text{TiC}_y \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2$ при температуре 990 ± 10 К в области $0,61 \leq y \leq 0,63$. Из построенной части фазовой диаграммы системы Ti–C (см. рис. 6) следует, что упорядоченную фазу Ti_2C с кубической или тригональной симметрией можно наблюдать в широком интервале составов нестехиометрического карбida титана — от $\text{TiC}_{0,40}$ до $\text{TiC}_{0,63}$, но

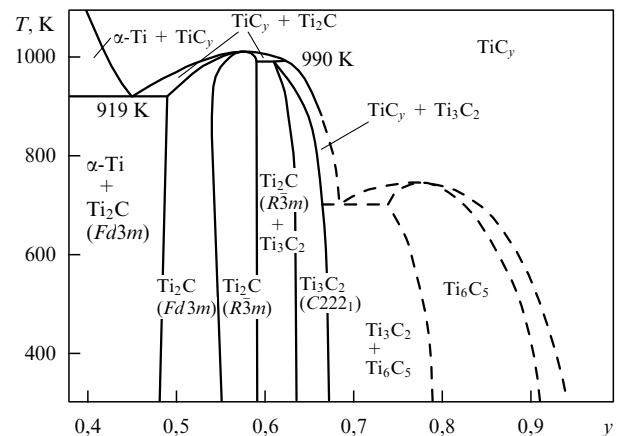


Рис. 6. Низкотемпературная часть равновесной фазовой диаграммы системы Ti–C [39]. Образование ромбической упорядоченной фазы Ti_3C_2 происходит при температуре 990 ± 10 К как перитектоидное превращение $\text{Ti}_2\text{C} + \text{TiC}_y \rightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2$; область фазовых равновесий с участием упорядоченной фазы Ti_6C_5 показана условно.

лишь интервал $\text{TiC}_{0,49-0,50}-\text{TiC}_{0,58-0,59}$ является однодоминантной областью существования упорядоченной фазы Ti_2C . Область, где возможно образование упорядоченной фазы типа Ti_6C_5 , показана условно, так как экспериментально ее существование не подтверждено. Наличие гистерезиса на температурных зависимостях электросопротивления (рис. 7) указывает на то, что превращения $\text{TiC}_y \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{C}$ и $\text{TiC}_y \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2$ являются фазовыми переходами первого рода с $T_{\text{trans}} = 980-1000$ К [39]. Это хорошо согласуется с $T_{\text{trans}} \approx 1000$ К, найденной для карбida $\text{TiC}_{0,55}$ при измерении электросопротивления [147].

Измерения теплопроводности карбидов $\text{TiC}_{0,54}$, $\text{TiC}_{0,58}$ и $\text{TiC}_{0,62}$ [148] показали, что при температуре перехода T_{trans} наблюдается резкий скачок теплопроводности, связанный с равновесным превращением порядок – беспорядок.

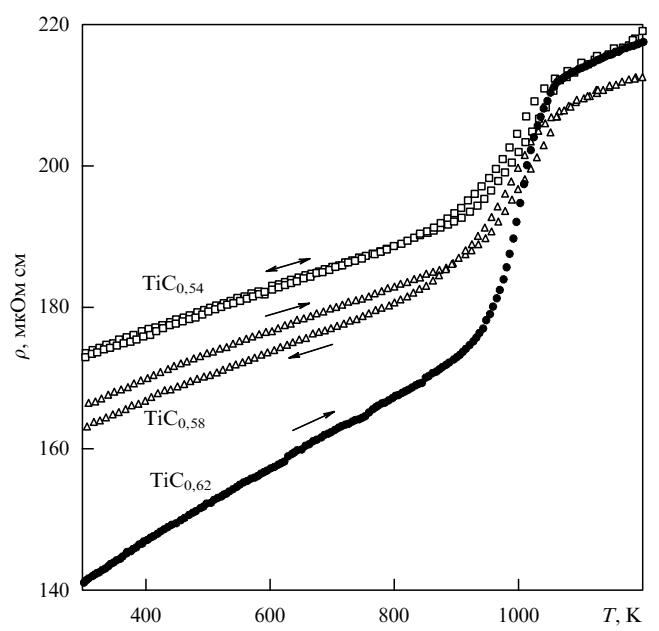


Рис. 7. Обратимое изменение электросопротивления ρ упорядоченных карбидов $\text{TiC}_{0,54}$, $\text{TiC}_{0,58}$ и $\text{TiC}_{0,62}$ при нагреве, переходе порядок \leftrightarrow беспорядок и охлаждении [39].

Пик теплоемкости в окрестности T_{trans} имеет скорее симметричную (рис. 8), а не λ -форму; симметричность пика более характерна для перехода первого, а не второго рода. Кроме того, при охлаждении наблюдается слабый гистерезис теплоемкости, что также подтверждает близость перехода к первому роду. Согласно [148] обратимое превращение порядок–беспорядок Ti_2C (пр.гр. $Fd\bar{3}m$) $\leftrightarrow \text{TiC}_{0,54}$ можно рассматривать как слабый фазовый переход первого рода с малой скрытой теплотой превращения, а превращение $\text{Ti}_3\text{C}_2 \leftrightarrow \text{TiC}_y$ является обычным переходом первого рода. На рисунке 8 показано изменение энталпии $H_T^0 - H_{298}^0$ и теплоемкости $C_p(T)$ нестехиометрического карбида $\text{TiC}_{0,62}$ в области фазового перехода: видно, что при температуре перехода T_{trans} на кривой энталпии $H_T^0 - H_{298}^0$ наблюдается скачок. Согласно [148] температуры T_{trans} и теплоты ΔH_{trans} фазовых превращений Ti_2C (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) $\leftrightarrow \text{TiC}_{0,54}$, Ti_2C (пр.гр. $R\bar{3}m$) $\leftrightarrow \text{TiC}_{0,58}$ и Ti_3C_2 (пр.гр. $C222_1$) $\leftrightarrow \text{TiC}_{0,62}$ равны 1000, 980 и 970 К и $1,5 \pm 0,2$, $1,5 \pm 0,2$ и $1,8 \pm 0,2$ кДж моль $^{-1}$ соответственно. По данным [149–151] температуры переходов беспорядок–порядок для карбидов $\text{TiC}_{0,49}$, $\text{TiC}_{0,55}$, $\text{TiC}_{0,60}$ и $\text{TiC}_{0,63}$ несколько выше и равны 1040–1070 К.

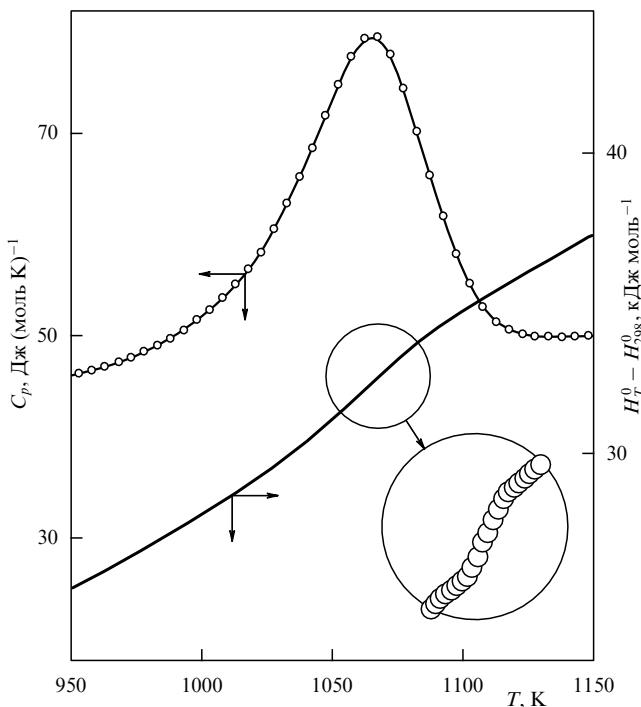


Рис. 8. Изменение теплоемкости $C_p(T)$ и энталпии $H_T^0 - H_{298}^0$ нестехиометрического карбида $\text{TiC}_{0,62}$ в области обратимого фазового превращения порядок–беспорядок Ti_3C_2 (пр.гр. $C222_1$) $\leftrightarrow \text{TiC}_{0,62}$: $T_{\text{trans}} = 970 \pm 10$ К и $\Delta H_{\text{trans}} = 1,8 \pm 0,2$ кДж моль $^{-1}$ [148].

Таким образом, экспериментально упорядочение карбида титана TiC_y в областях $0,52 \leq y \leq 0,55$, $0,56 \leq y \leq 0,58$ и $0,62 \leq y < 0,68$ при $T < 1000$ К приводит к образованию кубической (пр.гр. $Fd\bar{3}m$) и тригональной (пр.гр. $R\bar{3}m$) упорядоченных фаз Ti_2C и ромбической (пр.гр. $C222_1$) упорядоченной фазы Ti_3C_2 соответственно. Это согласуется с фазовой диаграммой системы $\text{Ti}-\text{C}$ (см. рис. 4), рассчитанной в [40] методом функциона-

нала параметров порядка (заметим, что для сверхструктур типа Ti_2C МФПП дает общую область существования (от $\text{TiC}_{0,46}$ до $\text{TiC}_{0,58}$) без разделения на кубическую и тригональную фазы).

Помимо нестехиометрического кубического карбида титана TiC_y в системе $\text{Ti}-\text{C}$ существует соединение Ti_8C_{12} [152]. Оно было открыто в 1992 г. и явилось первым соединением нового класса молекулярных кластеров, названных металлокарбонами (metallocarbohedrenes). Подробное описание металлокарбонов M_8C_{12} дано в обзоре [153]. Молекула Ti_8C_{12} имеет почти сферическую форму слабо искаженного пентагондодекаэдра. В ее вершинах расположены атомы металла и углерода, причем каждый атом титана связан с тремя атомами углерода, а каждый атом углерода связан с ближайшим атомом углерода и двумя атомами титана. Длины связей $\text{Ti}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{C}$ в Ti_8C_{12} различаются примерно на 40 % и равны 1,99 и 1,39 нм соответственно, однако атомы углерода и титана находятся на почти одинаковом расстоянии от центра кластера. Структура металлокарбонов M_8C_{12} является высокосимметричной — ее точечная группа симметрии включает 24 элемента симметрии кубической группы. В силу высокой симметрии молекулы металлокарбонов должны быть весьма стабильны.

Кластеры Ti_8C_{12} были получены методом плазмохимического газофазного синтеза с использованием лазерного нагрева металла и углеводородной (метан, этилен, пропилен, бензол и т.д.) плазмы. Молекулярные кластеры M_8C_{12} ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}, \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) образуются при большой мощности лазерного нагрева плазмы с высоким содержанием углеводородов [152–157], тогда как обычный плазмохимический синтез позволяет получать только частицы кубического карбида MC_y . Атомы в металлокарбонах M_8C_{12} образуют сильные связи, например, энергия связи, приходящаяся на один атом молекулы Ti_8C_{12} , составляет $6,1\text{--}6,7$ эВ атом $^{-1}$, а для карбида TiC со структурой типа $B1$ эта величина лишь немного больше и равна $7,2$ эВ атом $^{-1}$ [158]. На фазовой диаграмме системы $\text{Ti}-\text{C}$ (см. рис. 4) соединение Ti_8C_{12} не показано, так как находится за пределами обсуждаемой области упорядочения.

5.2.2. Система $\text{Zr}-\text{C}$. Система $\text{Zr}-\text{C}$ содержит только одно соединение, в неметаллической подрешетке которого может происходить упорядочение — нестехиометрический карбид циркония ZrC_y с широкой областью гомогенности и структурой типа $B1$. Фазовая диаграмма системы $\text{Zr}-\text{C}$ (рис. 9) очень близка к диаграмме системы $\text{Ti}-\text{C}$. Согласно расчетам [2, 43–46] в этой системе в условиях термодинамического равновесия при $T < 1200$ К в разных концентрационных интервалах образуются упорядоченные фазы Zr_2C , Zr_3C_2 и Zr_6C_5 . Превращение беспорядок–порядок $\text{ZrC}_y-\text{Zr}_2\text{C}$ может происходить как фазовый переход второго рода, тогда как все остальные превращения, связанные с упорядочением нестехиометрического карбида циркония ($\text{Zr}_2\text{C} \rightarrow \text{Zr}_3\text{C}_2$, $\text{Zr}_3\text{C}_2 \rightarrow \text{Zr}_6\text{C}_5$ и $\text{Zr}_6\text{C}_5 \rightarrow \text{ZrC}_y$) являются переходами первого рода. Непосредственное превращение беспорядок–порядок $\text{ZrC}_y \rightarrow \text{Zr}_3\text{C}_2$ возможно в узкой области составов $\text{ZrC}_{0,505}\text{--}\text{ZrC}_{0,522}$ при $T = 1217$ К (см. рис. 9). При другом содержании углерода в карбиде ZrC_y сверхструктура Zr_3C_2 может формироваться только в результате переходов порядок–порядок

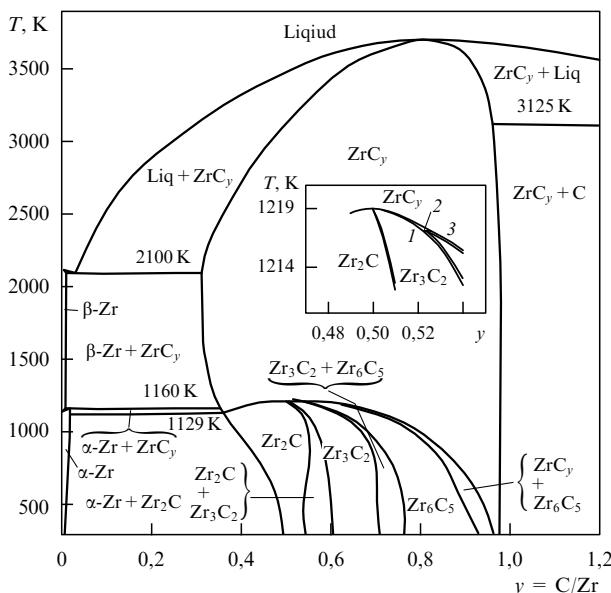


Рис. 9. Равновесная фазовая диаграмма системы Zr–C с учетом атомного упорядочения нестехиометрического кубического карбива циркония ZrC_y. На вставке показана увеличенная часть области упорядочения, где при температуре 1216,7 К происходит перитектоидное превращение Zr₃C₂ + ZrC_y → Zr₆C₅; координаты $y = C/Zr$ точек 1, 2 и 3 равны 0,5236, 0,524 и 0,5255 соответственно.

Zr₂C → Zr₃C₂ или Zr₆C₅ → Zr₃C₂. Заметим также, что в области упорядочения карбива циркония при $T = 1216,7$ К и $y = 0,524$ существует перитектоидное превращение Zr₃C₂ + ZrC_y → Zr₆C₅ (см. вставку на рис. 9).

Экспериментально в карбиде циркония вблизи нижней границы области гомогенности в интервале ZrC_{0,63}–ZrC_{0,74} наблюдались кубическая (пр.гр. Fd3m) [34, 35] и тригональная (пр.гр. R̄3m) [41] упорядоченные фазы, которые можно отождествить со сверхструктурой Zr₂C. Для карбива ZrC_{0,63} температура перехода в кубическую (пр.гр. Fd3m) упорядоченную фазу составляет 1170 К [35], что хорошо согласуется с рассчитанной фазовой диаграммой системы Zr–C (см. рис. 9). Изучение электросопротивления карбива ZrC_{0,70} в интервале температур от 300 до 1500 К [42] показало, что при нагреве и охлаждении со скоростью 2 К мин⁻¹ наблюдается слабый скачок электросопротивления при температуре 1330–1350 К. Согласно [42] этот скачок соответствует происходящему при охлаждении переходу из высокотемпературного неупорядоченного состояния в низкотемпературное упорядоченное; упорядоченная фаза имеет кубическую структуру с удвоенным (по сравнению с неупорядоченным карбидом) периодом решетки. Пространственная группа и тип структуры упорядоченного карбива циркония в [42] не определены. Высказано предположение, что упорядоченная фаза карбива циркония имеет структуру типа карбива тория ThC_{0,76} [159], образуется в области ZrC_{0,69}–ZrC_{0,77} и ее стехиометрический состав соответствует карбиду ZrC_{0,75}. Утверждение о стехиометрическом составе ZrC_{0,75} упорядоченной фазы вызывает сомнение.

Согласно [36, 39] в системе Ti–C, которая подобна системе Zr–C, образуется сверхструктура типа M₃X₂. С учетом этого можно ожидать, что в системе Zr–C также образуется упорядоченная фаза Zr₃C₂. Для обнаружения

теоретически предсказываемых [43, 44] упорядоченных фаз Zr₃C₂ и Zr₆C₅ нестехиометрического карбива ZrC_y необходимы тщательные структурные исследования упорядочения этого соединения.

Значения T_{trans} , ΔS_{trans} и ΔH_{trans} , рассчитанные для фазовых переходов первого рода Zr₂C–Zr₃C₂, Zr₃C₂–Zr₆C₅ и Zr₆C₅–ZrC_y, связанных с упорядочением ZrC_y, можно найти в работе [26]. Заметим, что для карбива циркония ZrC_y при $y \approx 0,52$ –0,54 температуры переходов порядок–порядок и порядок–беспорядок примерно на 250 К выше, чем для аналогичных переходов в карбиде титана; при $y \leq 0,6$ температуры переходов в карбиде ZrC_y примерно на 100 К выше, чем в карбиде TiC_y. Теплоты переходов порядок–порядок и порядок–беспорядок в карбиде циркония в среднем на 20–25 % больше, чем в карбиде титана.

В 1992 г. в системе Zr–C получено соединение Zr₈C₁₂ [154, 155]. Оно не имеет области гомогенности, входит в группу металлокарбонов M₈C₁₂ и по строению аналогично молекулярному кластеру Ti₈C₁₂, описанному в разделе 5.2.1, посвященном системе Ti–C.

5.2.3. Система Hf–C. В неупорядоченном состоянии в системе Hf–C существует только одно соединение, на основе которого происходит упорядочение, — имеющий достаточно широкую область гомогенности нестехиометрический карбид HfC_y со структурой типа B1 (NaCl). Согласно [46, 47] при упорядочении карбива гафния в условиях термодинамического равновесия образуются фазы Hf₃C₂ и Hf₆C₅ (рис. 10). Упорядоченная фаза типа M₂C в карбиде гафния не образуется, так как по содержанию углерода она лежит за нижней границей области гомогенности неупорядоченного карбива HfC_y. Согласно [2, 14, 28, 160] на нижней границе области

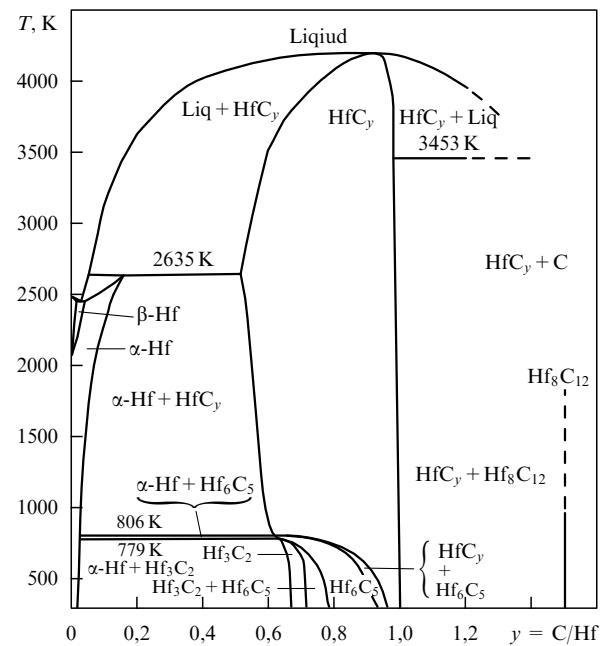


Рис. 10. Равновесная фазовая диаграмма системы Hf–C с учетом атомного упорядочения нестехиометрического кубического карбива гафния HfC_y. Соединение Hf₈C₁₂ не имеет области гомогенности и не является упорядоченной фазой карбива HfC_y. Положение фазовых границ вне области упорядочения при $y < 1,2$ показано в соответствии с [94].

гомогенности карбид гафния имеет состав $\text{HfC}_{0,54}$ – $\text{HfC}_{0,56}$, а по расчету [47] при 1000 К нижней границе области гомогенности неупорядоченного кубического карбида гафния соответствует $\text{HfC}_{0,54}$. Фазовая диаграмма системы Hf–C (см. рис. 10) включает также новое, недавно открытое [154, 155] соединение Hf_8C_{12} , которое входит в группу металлокарбонов M_8C_{12} .

Расчет фазовой диаграммы системы Hf–C показал, что основной упорядоченной фазой нестехиометрического карбида гафния является фаза Hf_6C_5 с широкой областью гомогенности; фаза Hf_3C_2 имеет более узкую область гомогенности $\text{HfC}_{0,65}$ – $\text{HfC}_{0,70}$, является низкотемпературной по отношению к фазе Hf_6C_5 и может образовываться только в результате последовательного превращения $\text{HfC}_y \rightarrow \text{Hf}_6\text{C}_5 \rightarrow \text{Hf}_3\text{C}_2$ (см. рис. 10). Образование фаз Hf_3C_2 и Hf_6C_5 происходит как переход первого рода и сопровождается тепловым эффектом ΔH_{trans} . Значения T_{trans} , ΔS_{trans} и ΔH_{trans} для фазовых превращений, связанных с упорядочением нестехиометрического кубического карбида гафния HfC_y , приведены в табл. 5.

Как видно из рис. 10, упорядоченные фазы карбида гафния образуются при температуре ниже 800 К. При $T < 800$ К скорость диффузии мала и экспериментальное достижение равновесного упорядоченного состояния в системе Hf–C с помощью длительного отжига крайне затруднено. По-видимому, длительное отсутствие в литературе каких-либо экспериментальных сведений об упорядочении карбида гафния является следствием трудности достижения равновесного неупорядоченного состояния и практической невозможности изучения структуры упорядоченных фаз методами рентгеновской или нейтронной дифракции. Действительно, в рентгеновском эксперименте относительная интенсивность возможных сверх-

структурных отражений очень мала из-за большого различия амплитуд рассеяния атомов гафния и углерода; в нейтронографическом эксперименте сильное поглощение нейtronов массивными ядрами гафния приводит к значительному снижению общей интенсивности дифракционного спектра, в результате чего сверхструктурные рефлексы почти невозможно определить. ЯМР для исследования распределения атомов в кристаллической решетке HfC_y неприменим, так как наиболее распространенные изотопы гафния ^{180}Hf , ^{176}Hf и ^{174}Hf и углерода ^{12}C имеют ядра с нулевым спином, не обладающие магнитным моментом.

Совсем недавно появилось первое экспериментальное исследование упорядочения в карбиде гафния HfC_y методом магнитной восприимчивости [48, 161, 162]. Из результатов [161] следует, что фаза типа Hf_3C_2 образуется в более широкой области составов по сравнению с рассчитанной в [46, 47]: от HfC_y (где $0,62 < y < 0,71$) до $\text{HfC}_{0,78}$, тогда как область существования фазы Hf_6C_5 не шире, чем $0,80 < y < 0,87$. Происходит ли образование фазы Hf_3C_2 через промежуточную фазу Hf_6C_5 или непосредственно из HfC_y , по результатам [161] сказать нельзя, так как интервал температур между двумя последовательными измерениями χ слишком велик, а точность измерений χ недостаточна для того, чтобы зафиксировать промежуточную фазу с температурным интервалом существования не более 30–50 К (от ~ 760 до 806 К (см. рис. 10)). Измеренные в [48, 161, 162] температуры равновесного перехода беспорядок–порядок HfC_y – Hf_3C_2 для карбидов $\text{HfC}_{0,71}$ и $\text{HfC}_{0,78}$ равны 870–890 и 970–1000 К. Это примерно на 100–110 и 220–230 К выше, чем рассчитанные [46] температуры перехода беспорядок–порядок для $\text{HfC}_{0,71}$ и $\text{HfC}_{0,78}$.

Таблица 5. Термодинамические характеристики фазовых переходов порядок–порядок и порядок–беспорядок в нестехиометрическом карбиде гафния HfC_y

y	Hf_3C_2 – Hf_6C_5			Hf_6C_5 – HfC_y		
	T_{trans} , К	ΔS_{trans} , Дж (моль К) $^{-1}$	ΔH_{trans} , кДж моль $^{-1}$	T_{trans} , К	ΔS_{trans} , Дж (моль К) $^{-1}$	ΔH_{trans} , кДж моль $^{-1}$
0,62	—	—	—	805	0,44	0,36
0,63	—	—	—	803	0,52	0,42
0,64	775	0,77	0,59	801	0,60	0,48
0,65	767	0,89	0,68	799	0,69	0,55
0,66	758	1,02	0,77	797	0,78	0,62
0,68	734	1,28	0,94	792	0,98	0,77
0,70	700	1,46	1,02	785	1,19	0,94
0,72	641	1,47	0,94	778	1,42	1,11
0,73	589	1,37	0,81	774	1,54	1,19
0,74	511	1,11	0,57	769	1,67	1,28
0,75	363	0,73	0,26	764	1,79	1,37
0,76	—	—	—	759	1,91	1,45
0,78	—	—	—	747	2,14	1,60
0,80	—	—	—	731	2,33	1,70
0,82	—	—	—	712	2,44	1,73
0,83	—	—	—	697	2,42	1,69
0,84	—	—	—	688	2,40	1,65
0,85	—	—	—	673	2,31	1,55
0,86	—	—	—	656	2,18	1,43
0,88	—	—	—	614	1,81	1,11
0,90	—	—	—	559	1,38	0,77
0,92	—	—	—	486	0,98	0,47
0,94	—	—	—	392	0,63	0,25
0,95	—	—	—	335	0,49	0,17

Исследование магнитной восприимчивости нестехиометрического карбида HfC_y и расчет параметров ближнего порядка [48, 161] подтверждают образование упорядоченных фаз типа Hf_3C_2 и Hf_6C_5 . Согласно данным [48, 161, 162] основной упорядоченной фазой карбида гафния является Hf_3C_2 , образующаяся по механизму фазового перехода первого рода.

5.3. Фазовые диаграммы систем V–C, Nb–C и Ta–C

5.3.1. Система V–C. Система V–C — одна из самых изученных. Однако на ее фазовой диаграмме [96] в части, касающейся упорядочения, по существу повторены оценочные данные [55], а в работе [163] упорядочение вообще не обсуждается и на фазовой диаграмме системы V–C не отражено. Основная трудность в построении фазовой диаграммы системы V–C состоит в том, что верхней границей области гомогенности неупорядоченного кубического карбида ванадия VC_y является карбид $\text{VC}_{0,875}$, а не соединение $\text{MC}_{1,0}$ стехиометрического состава, как в карбидах других переходных металлов. Необычное положение верхней границы области гомогенности карбида VC_y обусловливает краевой эффект, который проявляется в образовании упорядоченной фазы типа M_8C_7 , не существующей в других карбидах.

В последнее время появились экспериментальные результаты по температурам и теплотам фазовых превращений $\text{V}_6\text{C}_5 \leftrightarrow \text{VC}_y \leftrightarrow \text{V}_8\text{C}_7 \leftrightarrow \text{VC}_y$ [51, 52], что позволило [164, 165] учсть упорядочение карбида VC_y на фазовой диаграмме системы V–C.

Фазовые равновесия в области упорядочения нестехиометрического кубического карбида VC_y были рассчитаны методом функционала параметров порядка [2].

В первом варианте расчета было принято, что упорядоченная фаза V_8C_7 не имеет области гомогенности. Действительно, однофазные образцы с кубической сверхструктурой V_8C_7 образуются только при составе карбида $\text{VC}_{0.87-0.875}$, а при меньшей концентрации углерода ($0.83 < y < 0.875$) в образцах с упорядоченной фазой V_8C_7 всегда содержится фаза V_6C_5 , имеющая широкую область гомогенности [51, 52, 58, 166]. Кроме того, по данным [121, 167, 168] температура перехода $\text{V}_8\text{C}_7 \leftrightarrow \text{VC}_y$ в пределах ошибок измерений практически не зависит от состава карбида VC_y . Для учета специфики упорядоченной фазы $\text{V}_8\text{C}_7(\text{VC}_{0,875})$, не имеющей области гомогенности, ее свободная энергия была представлена не в стандартной форме (12), а в виде

$$F_{\text{V}_8\text{C}_7(\text{VC}_{0,875})}(T) = F(T) - TS_c + \frac{\Delta H_{\text{trans}}}{T_{\text{trans}}}(T - T_{\text{trans}}), \quad (33)$$

где $F(T) = F_0(T) + xF_1(T) + x^2F_2(T)$ при $x = 0,875$ (параметры $F_0(T)$, $F_1(T)$ и $F_2(T)$ те же самые, что для неупорядоченного карбида VC_y); $S_c = 3,132 \times 10^{-3} \text{ кДж моль}^{-1}$ — конфигурационная энтропия карбида $\text{VC}_{0,875}$; $\Delta H_{\text{trans}} = 3 \text{ кДж моль}^{-1}$ и $T_{\text{trans}} = 1380 \text{ К}$ — теплота и температура перехода $\text{V}_8\text{C}_7 \rightarrow \text{VC}_{0,875}$, оцененные на основе экспериментальных данных [51, 52, 121, 167].

Фазовую границу, разделяющую область гомогенности неупорядоченного карбида VC_y и двухфазную область $(\text{VC}_y + \text{V}_8\text{C}_7)$, находили по уравнению

$$F_{\text{V}_8\text{C}_7(\text{VC}_{0,875})}(T) = F(y, 0, T) - (y - y_b) \frac{\partial F(y, 0, T)}{\partial y}, \quad (34)$$

где $y_b = 0,875$ и

$$\begin{aligned} F(y, 0, T) - (y - y_b) \frac{\partial F(y, 0, T)}{\partial y} = \\ = F_0(T) + y_b F_1(T) + y(2y_b - y) F_2(T) + \\ + k_B T \left[\ln(1 - y) + y_b \ln \frac{y}{1 - y} \right]. \end{aligned} \quad (35)$$

Аналогично, положение фазовой границы между областью гомогенности упорядоченной фазы $\text{V}_{2t}\text{C}_{2t-1}$ (V_6C_5) и двухфазной областью $(\text{V}_{2t}\text{C}_{2t-1} + \text{V}_8\text{C}_7)$ описывается уравнением

$$F_{\text{V}_8\text{C}_7(\text{VC}_{0,875})}(T) = F(y, \eta, T) - (y - y_b) \frac{\partial F(y, \eta, T)}{\partial y}, \quad (36)$$

где $y_b = 0,875$ и

$$\begin{aligned} F(y, \eta, T) - (y - y_b) \frac{\partial F(y, \eta, T)}{\partial y} = \\ = F_0(T) + y_b F_1(T) + y(2y_b - y) F_2(T) + \\ + \frac{a^{(s)}}{4t^2} \eta_{\text{equil}}^2 F_2(T) + \frac{k_B T}{2t} \left\{ \ln \left[n_1^{y_b} (1 - n_1)^{1-y_b} \right] + \right. \\ \left. + (2t - 1) \ln \left[n_2^{y_b} (1 - n_2)^{1-y_b} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (37)$$

В уравнении (37) величины n_1 , n_2 , η_{equil} , t , $a^{(s)}$ относятся к фазе $\text{V}_{2t}\text{C}_{2t-1}$ (V_6C_5).

Фазовые равновесия с участием низшего гексагонального карбида $\beta\text{-V}_2\text{C}$ (V_2C_y) рассчитаны без учета его области гомогенности, т. е. при фиксированном содержании углерода $y = 0,5$. Расчет проводился по уравнению (31).

Фазовая диаграмма системы V–C показана на рис. 11. Из расчета [165] следует, что в результате упорядочения нестехиометрического кубического карбида VC_y в разных температурных и концентрационных интервалах могут образоваться три упорядоченные фазы — V_3C_2 , V_6C_5 и V_8C_7 .

Основной упорядоченной фазой карбида ванадия является фаза V_6C_5 , которая образуется при температуре ниже 1485 К и при 1100 К имеет область гомогенности от $\text{VC}_{0,745}$ до $\text{VC}_{0,831}$. Эта фаза может наблюдаться также на двухфазных участках, благодаря чему она существует почти во всей области гомогенности карбида VC_y (см. рис. 11). Упорядоченная фаза V_8C_7 образуется при более низкой температуре 1380 К и при 1330 К может наблюдаться вместе с V_6C_5 в двухфазной области от $\text{VC}_{0,83}$ до $\text{VC}_{0,875}$; это хорошо согласуется с экспериментальными результатами [58, 167, 169]. При понижении температуры ширина двухфазной области ($\text{V}_6\text{C}_5 + \text{V}_8\text{C}_7$), где существует упорядоченная фаза V_8C_7 , сокращается. Упорядоченные фазы V_6C_5 и V_8C_7 образуют эвтектику с $T_e = 1331$ К и $y_e = 0,852$; это очень близко к оценке [59], согласно которой $T_e \approx 1300$ К и $y_e \approx 0,852$. Из расчета следует также, что в равновесных условиях в карбиде ванадия при температуре 1155 К и ниже по перитектоидной реакции $\text{V}_2\text{C}_y + \text{V}_6\text{C}_5 \rightarrow \text{V}_3\text{C}_2$ может возникать упорядоченная фаза V_3C_2 с узкой областью гомогенности (от $\text{VC}_{0,667}$ до $\text{VC}_{0,710}$ при 800 К); экспериментально эту фазу до настоящего времени не наблюдали. Согласно расчету область существования упорядоченной фазы V_3C_2 близка к концентрационному интервалу, в котором реально наблюдается ромбическая фаза $\zeta\text{-V}_4\text{C}_{3-x}$. При расчете упорядочения карбида VC_y

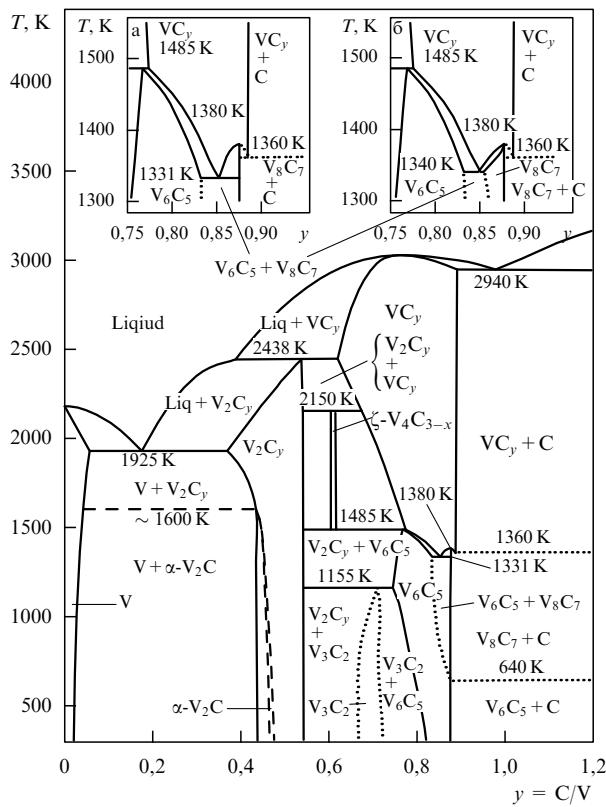


Рис. 11. Равновесная фазовая диаграмма системы V–C, построенная в [165] с учетом атомного упорядочения нестехиометрического кубического карбида ванадия VC_y (фазовые границы за пределами области упорядочения показаны в соответствии с [96, 172], положение фазы $\zeta\text{-}V_4C_{3-x}$ дано согласно [170]): V_8C_7 , V_6C_5 и V_3C_2 — упорядоченные фазы кубического карбида VC_y , $\alpha\text{-}V_2C$ — упорядоченная фаза низшего гексагонального карбида V_2C_y ($\beta\text{-}V_2C$): (а) увеличенная часть области упорядочения вблизи верхней границы области гомогенности карбида VC_y (рассчитано в предположении отсутствия области гомогенности фазы V_8C_7); (б) часть области упорядочения карбида VC_y , рассчитанная в предположении узкой области гомогенности фазы V_8C_7 .

существование $\zeta\text{-}V_4C_{3-x}$ не учитывалось, так как ее термодинамические характеристики неизвестны. Если свободная энергия ζ -фазы при $T < 1150$ К меньше, чем свободная энергия упорядоченной фазы V_3C_2 , то фаза V_3C_2 не может существовать. С учетом этого область существования упорядоченной фазы V_3C_2 показана предположительно.

Положение фазы $\zeta\text{-}V_4C_{3-x}$ дано в соответствии с последними экспериментальными данными [170]; ранее область ее существования показывалась только предположительно. Эта фаза содержит 37,9 ат.-% углерода и имеет очень узкую (около 0,4 ат.-% С) область гомогенности $VC_{0,605}\text{--}VC_{0,615}$. Минимальная температура, при которой ее удалось зафиксировать в результате 78-часового отжига, составляет 1540 К [170]. Это близко к рассчитанной максимальной температуре перехода беспорядок–порядок $VC_y\text{--}V_6C_5$, равной 1485 К и принятой за нижнюю температурную границу существования фазы $\zeta\text{-}V_4C_{3-x}$. Температура перитектоидного разложения ζ -фазы при нагреве равна 2150 К.

В области гомогенности низшего карбида V_2C_y ($\beta\text{-}V_2C$) образуется упорядоченная ромбическая фаза $\alpha\text{-}V_2C$ [171]. Точная температура упорядочения не-

известна; согласно [96, 172] она ниже 1870 К. При измерении магнитной восприимчивости упорядоченного карбида $\alpha\text{-}V_2C$ в интервале 300–1300 К зафиксировать структурный фазовый переход $\alpha\text{-}V_2C \rightarrow V_2C_y$ ($\beta\text{-}V_2C$) не удалось вплоть до 1300 К [173]. С учетом [172, 173] температура перехода порядок–беспорядок $\alpha\text{-}V_2C \rightarrow V_2C_y$ ($\beta\text{-}V_2C$) на фазовой диаграмме системы V–C предположительно принята равной ~1600 К (см. рис. 11). В 1992 г. в системе V–C найдено новое соединение V_8C_{12} [154]. На построенной фазовой диаграмме системы V–C это соединение не показано, так как находится за пределами рассматриваемой области составов.

Как ясно из фазовой диаграммы системы V–C (см. рис. 11), все превращения беспорядок–порядок в карбиде ванадия VC_y являются фазовыми переходами первого рода. Такой же вывод сделан в [51, 52], где изучено изменение теплоемкости карбидов $VC_{0,79}$, $VC_{0,83}$ и $VC_{0,87}$ при нагреве и охлаждении; типичная зависимость $C_p(T)$ приведена на рис. 12. Действительно, наличие на зависимостях $C_p(T)$ карбидов $VC_{0,79}$, $VC_{0,83}$ и $VC_{0,87}$ скачков в области обратимых равновесных переходов беспорядок–порядок, а также симметричная (см. рис. 12), а не λ -форма пика подтверждают, что превращения $V_6C_5 \leftrightarrow VC_y$ и $V_8C_7 \leftrightarrow VC_{0,875}$ являются фазовыми переходами первого рода. Кроме того, при охлаждении наблюдается слабый гистерезис теплоемкости (см. рис. 12), указывающий на близость перехода к первому роду.

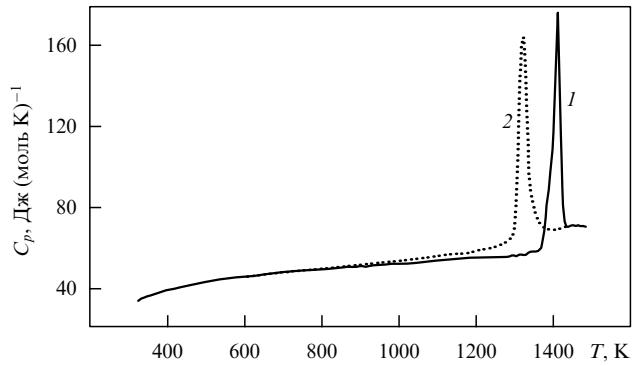


Рис. 12. Теплоемкость C_p отожженного карбида ванадия $VC_{0,87}$ при нагреве (1) и охлаждении (2). Симметричная форма пиков и гистерезис теплоемкости в области температуры перехода порядок–беспорядок свидетельствуют о первом роде фазового перехода [52].

Рассчитанные значения T_{trans} , ΔS_{trans} и ΔH_{trans} для фазовых превращений, связанных с упорядочением нестехиометрического карбида ванадия VC_y , приведены в табл. 6. Для сравнения в табл. 6 приведены экспериментальные данные [51, 52] по T_{trans} и ΔH_{trans} . Для карбида $VC_{0,79}$ рассчитанные температура T_{trans} и теплота ΔH_{trans} перехода $V_6C_5 \rightarrow VC_{0,79}$ равны 1450 К и 2,84 кДж моль $^{-1}$; экспериментальное значение ΔH_{trans} (см. табл. 6) несколько меньше, так как в карбиде $VC_{0,79}$, судя по калориметрическим измерениям [51], образуется небольшое количество фазы $\zeta\text{-}V_4C_{3-x}$.

Для выяснения вида фазовой диаграммы системы V–C, если фаза V_8C_7 имеет небольшую область гомогенности, был выполнен дополнительный модельный расчет. В этом варианте расчета свободная энергия упорядоченной фазы V_8C_7 представлена в виде

Таблица 6. Температуры T_{trans} (К), энтропии ΔS_{trans} (Дж (моль К) $^{-1}$) и теплоты ΔH_{trans} (кДж моль $^{-1}$) фазовых переходов порядок – порядок и порядок – беспорядок в нестехиометрическом карбиде ванадия VC_y

y	$\text{V}_3\text{C}_2 - \text{V}_6\text{C}_5$ (расчет [52, 165])			$\text{V}_6\text{C}_5 - \text{VC}_y$				$\text{V}_8\text{C}_7 - \text{VC}_y$				
	T_{trans}	ΔS_{trans}	ΔH_{trans}	T_{trans}		ΔH_{trans}		T_{trans}		ΔS_{trans} (Расчет [52, 165])	ΔH_{trans}	
				Расчет [52, 165]	Экспери- мент [51, 52]	Расчет [52, 165]	Экспери- мент [51, 52]	Расчет [52, 165]	Экспери- мент [51, 52]		Расчет [52, 165]	Экспери- мент [51, 52]
0,73	1138	1,38	1,57	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,74	993	1,17	1,16	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,75	728	0,82	0,60	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,76	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,77	—	—	—	1481	—	1,75	2,59	—	—	—	—	—
0,78	—	—	—	1466	—	1,85	2,72	—	—	—	—	—
0,79	—	—	—	1450	1430 ± 5	1,96	2,84	$2,16 \pm 0,1$	—	—	—	—
0,80	—	—	—	1433	—	2,05	2,94	—	—	—	—	—
0,81	—	—	—	1413	—	2,13	3,01	—	—	—	—	—
0,82	—	—	—	1391	—	2,19	3,04	—	—	—	—	—
0,83	—	—	—	1366	1442 ± 5	2,21	3,02	$1,26 \pm 0,1^*$	—	1334 ± 5	—	$0,70 \pm 0,1^*$
0,84	—	—	—	1338	—	2,20	2,95	—	—	—	—	—
0,85	—	—	—	1307	—	2,15	2,81	—	—	—	—	—
0,86	—	—	—	1272	—	2,06	2,62	—	—	—	—	—
0,87	—	—	—	—	—	—	—	—	1355 ± 5	—	—	$2,30 \pm 0,1$
0,875	—	—	—	—	—	—	—	1380	—	2,17	3,00	—

* В [51] для превращения в карбиде $\text{VC}_{0,83}$, происходящего при охлаждении, приведен общий тепловой эффект $\Delta H_{\text{trans}} = 2,11 \text{ кДж моль}^{-1}$, включающий тепловые эффекты двух превращений $\text{VC}_{0,83} \rightarrow \text{V}_6\text{C}_5$ ($\Delta H_{\text{trans}} \approx 1,37 \text{ кДж моль}^{-1}$) и $\text{VC}_{0,83} \rightarrow \text{V}_8\text{C}_7$ ($\Delta H_{\text{trans}} \approx 0,75 \text{ кДж моль}^{-1}$).

$$F_{\text{V}_8\text{C}_7(\text{VC}_{0,875})}(T) = F(T) - TS_c + \frac{\Delta H_{\text{trans}}(y)}{T_{\text{trans}}(y)} [T - T_{\text{trans}}^{\max}(a + by + cy^2)], \quad (38)$$

где $F(T) = F_0(T) + xF_1(T) + x^2F_2(T)$ при $x = 0,875$ (параметры $F_0(T)$, $F_1(T)$ и $F_2(T)$ те же самые, что для неупорядоченного карбида VC_y); $S_c = 3,132 \times 10^{-3} \text{ кДж моль}^{-1}$ — конфигурационная энтропия карбида $\text{VC}_{0,875}$; $\Delta H_{\text{trans}}(y)/T_{\text{trans}}(y) \equiv \Delta S_{\text{trans}} = 2,174 \text{ Дж (моль К)}^{-1}$; $T_{\text{trans}}^{\max} = 1380 \text{ К}$ — максимальная температура перехода $\text{V}_8\text{C}_7 \rightarrow \text{VC}_y$, соответствующая карбиду $\text{VC}_{0,875}$; $a = 40,7455$, $b = -93,367$ и $c = 54,793$.

Фазовые границы двухфазной области ($\text{VC}_y + \text{V}_8\text{C}_7$) при наличии у фазы V_8C_7 области гомогенности рассчитывали с помощью уравнений

$$y_1^2 F_2(T) - k_B T(1 - y_1) = y_2^2 F_2(T) - k_B T \ln(1 - y_2) - \Delta S_{\text{trans}} [T - (a - cy_2^2) T_{\text{trans}}^{\max}],$$

$$y_1(2 - y_1) F_2(T) + k_B T \ln y_1 = y_2(2 - y_2) F_2(T) + k_B T \ln y_2 + \Delta S_{\text{trans}} [T - (a + b + 2cy_2 - cy_2^2) T_{\text{trans}}^{\max}]. \quad (39)$$

Фазовые границы двухфазной области ($\text{V}_6\text{C}_5 + \text{V}_8\text{C}_7$) в случае, если фаза V_8C_7 имеет область гомогенности, определяли аналогично по уравнениям

$$y_1^2 F_2(t) - \frac{a^{(s)}}{4t^2} \eta_{\text{equil}}^2 F_2(T) - \frac{k_B T}{2t} [\ln(1 - n_1^{(d)}) + (2t - 1) \ln(1 - n_2^{(d)})]_{\eta=\eta_{\text{equil}}} = y_2^2 F_2(T) - k_B T \ln(1 - y_2) - \Delta S_{\text{trans}} [T - (a - cy_2^2) T_{\text{trans}}^{\max}],$$

$$y_1(2 - y_1) F_2(T) + \frac{a^{(s)}}{4t^2} \eta_{\text{equil}}^2 F_2(T) + \frac{k_B T}{2t} [\ln n_1^{(d)} + (2t - 1) \ln n_2^{(d)}]_{\eta=\eta_{\text{equil}}} = y_2(2 - y_2) F_2(T) + k_B T \ln y_2 + \Delta S_{\text{trans}} [T - (a + b + 2cy_2 - cy_2^2) T_{\text{trans}}^{\max}]. \quad (40)$$

В уравнениях (40) параметры n_1 , n_2 , t , η_{equil} , $a^{(s)}$ относятся к упорядоченной фазе V_6C_5 .

Участок фазовой диаграммы системы V–C, рассчитанный с учетом области гомогенности фазы V_8C_7 , показан на рис. 11 (вставка б). Согласно расчету область гомогенности фазы V_8C_7 очень узкая: ее максимальная ширина составляет от $\text{VC}_{0,852}$ до $\text{VC}_{0,875}$ при 1340 К. Уменьшение температуры ниже 1340 К сопровождается сужением области гомогенности фазы V_8C_7 . Фазы V_6C_5 и V_8C_7 при температуре 1340 К образуют эвтектику с $y_e \approx 0,8476$. Двухфазная область ($\text{V}_6\text{C}_5 + \text{V}_8\text{C}_7$), существующая при $T < 1340 \text{ К}$, почти в 2 раза уже, чем в первом варианте расчета. В остальном фазовая диаграмма системы V–C не изменилась. Для окончательного решения вопроса об отсутствии или наличии области гомогенности фазы V_8C_7 необходимы очень тщательные экспериментальные исследования структуры карбида ванадия в узком интервале составов $\text{VC}_{0,85} - \text{VC}_{0,875}$.

В целом, выполненный расчет показал, что при упорядочении карбида ванадия образуются три фазы: моноклинная или тригональная упорядоченная фаза V_6C_5 , имеющая область гомогенности $\text{VC}_{0,75} - \text{VC}_{0,83}$ (при 1100 К); кубическая упорядоченная фаза V_8C_7 , которая может наблюдаться вместе с V_6C_5 в двухфазной области; упорядоченная фаза V_3C_2 , возникающая при $T < 1150 \text{ К}$ и имеющая очень узкую область гомогенности. Температуры превращений $\text{V}_6\text{C}_5 \leftrightarrow \text{VC}_y$ и

$\text{V}_8\text{C}_7 \leftrightarrow \text{VC}_{0,875}$ составляют 1400–1450 и 1360–1380 К соответственно.

5.3.2. Система Nb–C. Первый вариант фазовой диаграммы системы Nb–C, на которой предположительно показана упорядоченная фаза Nb_6C_5 , был предложен авторами работы [174]. Более точная и правильная фазовая диаграмма системы Nb–C построена в [26, 27] на основе расчетов [43].

В системе Nb–C кроме кубического карбида NbC_y с широкой областью гомогенности существует низший гексагональный карбид $\beta\text{-Nb}_2\text{C}$ с узкой областью гомогенности, наличием которой при расчетах [43–46] пренебрегали. Рассчитанная фазовая диаграмма системы Nb–C, в которой наблюдается упорядочение нестехиометрического кубического карбида NbC_y , приведена на рис. 13; положение фазовых границ за пределами области упорядочения показано в соответствии с [94, 175].

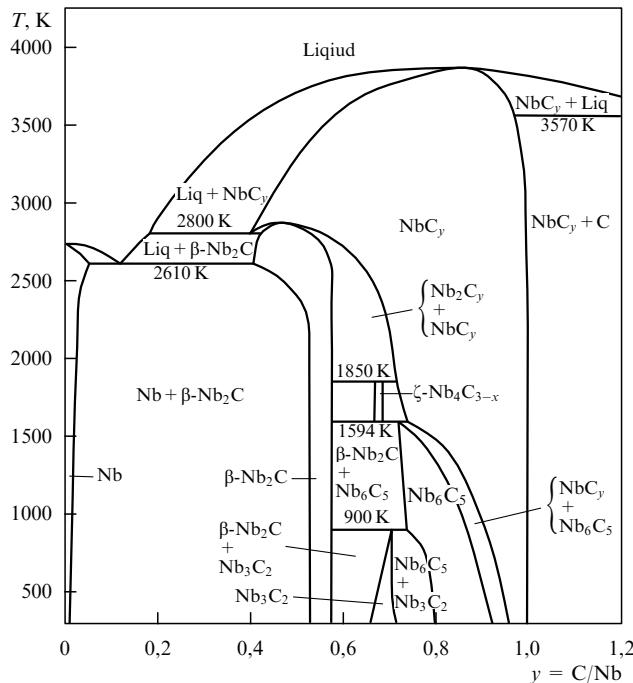


Рис. 13. Равновесная фазовая диаграмма системы Nb–C с учетом атомного упорядочения нестехиометрического кубического карбида ниобия NbC_y : Nb_3C_2 и Nb_6C_5 — упорядоченные фазы карбида NbC_y . Положение ромбодрической фазы $\zeta\text{-Nb}_4\text{C}_3$, не являющейся упорядоченной фазой карбида NbC_y , показано в соответствии со [170].

Как видно из рис. 13, при температуре ниже 900 К в условиях термодинамического равновесия существует упорядоченная фаза Nb_3C_2 с очень узкой областью гомогенности ($0,67 < y < 0,71$ при 400 К). Экспериментально упорядоченную фазу типа M_3C_2 в карбиде ниобия до сих пор не наблюдали. Зафиксировать эту низкотемпературную упорядоченную фазу весьма сложно, так как при $T < 900$ К диффузионная подвижность атомов мала и для достижения термодинамически равновесного структурного состояния требуется длительный отжиг образцов NbC_y ; кроме того, нестехиометрический карбид NbC_y по своему составу должен точно соответствовать концентрационной области существования сверхструктуры Nb_3C_2 .

Основной упорядоченной фазой карбида ниобия является фаза Nb_6C_5 , образующаяся в результате перехода беспорядок – порядок при $T < 1594$ К и обладающая достаточно широкой областью существования: при $T = 800$ К упорядоченная фаза Nb_6C_5 имеет область гомогенности $0,80 \leq y \leq 0,88$. Результаты расчета для фазы Nb_6C_5 хорошо согласуются с экспериментом [54, 63, 67–69, 176]. Экспериментальная температура T_{trans} для карбида $\text{NbC}_{0,83}$ равна 1304 К [67–69]. При $T > 800$ К рассчитанная область существования сверхструктуры Nb_6C_5 несколько шире, чем полученная экспериментально [14, 63, 67–69]. Упорядоченную фазу Nb_6C_5 наблюдали также авторы работ [62, 64–66, 70].

Превращение неупорядоченной фазы NbC_y в упорядоченную фазу Nb_6C_5 при температуре перехода T_{trans} сопровождается скачкообразным увеличением параметра дальнего порядка η от 0 до η_{trans} , что свидетельствует о первом роде перехода беспорядок – порядок. При понижении температуры от T_{trans} до 0 К степень дальнего порядка в карбиде постепенно увеличивается от η_{trans} и при 300 К почти достигает $\eta_{\text{max}}(y)$ (рис. 14). При температуре переходов $\text{Nb}_3\text{C}_2\text{-Nb}_6\text{C}_5$ и $\text{Nb}_6\text{C}_5\text{-NbC}_y$ на температурной зависимости свободной энергии $F(T)$ наблюдается излом, а на температурных зависимостях энталпии и энтропии — явно выраженные скачки, характерные для фазовых переходов первого рода. Рассчитанные значения T_{trans} , ΔS_{trans} и ΔH_{trans} для фазовых превращений, связанных с упорядочением нестехиометрического кубического карбида ниобия NbC_y , приведены в табл. 7.

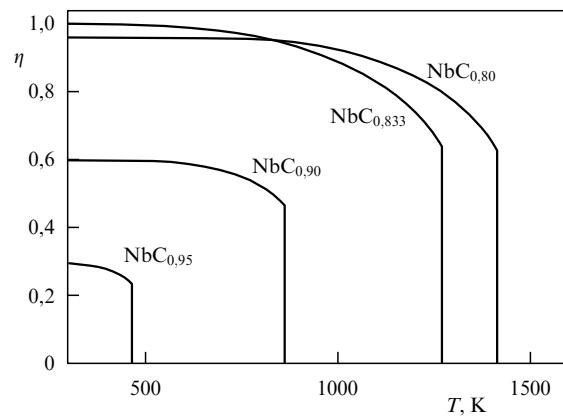


Рис. 14. Скачок и температурная зависимость параметра дальнего порядка η при образовании в карбиде ниобия NbC_y упорядоченной фазы Nb_6C_5 [14].

Рассчитанные значения температур перехода хорошо согласуются со значениями T_{trans} , найденными экспериментально методом дифференциального термического анализа [65, 67]. По расчету для карбидов $\text{NbC}_{0,81}$ и $\text{NbC}_{0,83}$ температуры перехода $\text{Nb}_6\text{C}_5\text{-NbC}_y$ равны 1375 и 1288 К, а экспериментальные значения T_{trans} составляют 1258 ± 10 и 1304 ± 10 К. Согласно [176, 177] экспериментальные значения T_{trans} для перехода порядок – беспорядок $\text{Nb}_6\text{C}_5\text{-NbC}_{0,83}$ равны 1298 ± 25 и 1303 ± 50 К соответственно. Нейтронографическое исследование [178] показало, что для карбида $\text{NbC}_{0,83}$ температуры T_{trans} превращений порядок – беспорядок и беспорядок – порядок составляют 1298 ± 5 и 1273 ± 10 К.

Таблица 7. Термодинамические характеристики фазовых переходов порядок–порядок и порядок–беспорядок в нестехиометрических карбидах ниобия и tantalа NbC_y и TaC_y

y	$\text{Nb}_3\text{C}_2 - \text{Nb}_6\text{C}_5$			$\text{Nb}_6\text{C}_5 - \text{NbC}_y$			$\text{Ta}_6\text{C}_5 - \text{TaC}_y$		
	T_{trans} , К	ΔS_{trans} , Дж (моль К) $^{-1}$	ΔH_{trans} , кДж моль $^{-1}$	T_{trans} , К	ΔS_{trans} , Дж (моль К) $^{-1}$	ΔH_{trans} , кДж моль $^{-1}$	T_{trans} , К	ΔS_{trans} , Дж (моль К) $^{-1}$	ΔH_{trans} , кДж моль $^{-1}$
0,74	761	0,81	0,62	—	—	—	—	—	—
0,75	505	0,67	0,34	1575	0,70	1,10	—	—	—
0,76	—	—	—	1547	0,76	1,17	—	—	—
0,78	—	—	—	1485	0,88	1,31	—	—	—
0,80	—	—	—	1415	1,01	1,42	1399	1,10	1,54
0,82	—	—	—	1333	1,11	1,48	1325	1,22	1,61
0,83	—	—	—	1272	1,16	1,47	1270	1,26	1,60
0,84	—	—	—	1239	1,17	1,45	1239	1,28	1,58
0,85	—	—	—	1186	1,18	1,40	1190	1,28	1,52
0,86	—	—	—	1129	1,16	1,31	1137	1,26	1,43
0,88	—	—	—	1004	1,07	1,07	1020	1,15	1,17
0,90	—	—	—	864	0,92	0,79	887	0,98	0,87
0,92	—	—	—	711	0,75	0,53	738	0,79	0,58
0,94	—	—	—	549	0,56	0,31	576	0,58	0,34
0,95	—	—	—	463	0,47	0,22	489	0,49	0,24

Карбид ниобия NbC_y — первое нестехиометрическое соединение, в котором превращения беспорядок–порядок были зафиксированы [179] с помощью измерения магнитной восприимчивости (рис. 15).

На фазовой диаграмме системы Nb–C (см. рис. 13) с использованием данных [170] показано положение фазы $\zeta\text{-Nb}_4\text{C}_{3-x}$, существующей при температуре от 1600 до 1850 К. Область гомогенности $\zeta\text{-Nb}_4\text{C}_{3-x}$ от 40,1 до 40,7 ат. % углерода. Ромбоэдрический карбид $\zeta\text{-Nb}_4\text{C}_3$ [180] не является упорядоченной фазой нестехиометрического карбида ниобия NbC_y . Заметим, что рассчитанная концентрационная область существования упорядо-

ченной фазы Nb_3C_2 близка к тому концентрационному интервалу, в котором реально наблюдается фаза $\zeta\text{-Nb}_4\text{C}_{3-x}$. При расчете упорядочения карбида NbC_y существование фазы $\zeta\text{-Nb}_4\text{C}_{3-x}$ не учитывалось, так как ее термодинамические характеристики неизвестны.

В системе Nb–C (как и в системах Ti–C, Zr–C, Hf–C) методом газофазного синтеза с использованием лазерного нагрева синтезировано также новое самостоятельное соединение Nb_8C_{12} [157], являющееся молекулярным кластером и входящее в группу металлокарбонов M_8C_{12} . Оно устойчиво при температуре ниже 1500 К; на фазовой диаграмме системы Nb–C (см. рис. 13) соединение Nb_8C_{12} не показано, так как лежит при $y = \text{C/Nb} > 1,2$.

Как уже отмечалось, неупорядоченное состояние сильно нестехиометрических карбидов может легко сохраняться как метастабильное при температуре ниже T_{trans} . Анализ разности $\Delta C_p(T)$ теплоемкостей нестехиометрического соединения в равновесном упорядоченном и закаленном неравновесном неупорядоченном состояниях [181, 182] показал, что величина $\Delta C_p(T)$ при изменении температуры может менять знак. На рисунке 16 приведены рассчитанные [2, 181] температурные зависимости $C_p(T)$ для равновесного упорядоченного и закаленного неупорядоченного карбида $\text{NbC}_{0,85}$ (при $T < T_{\text{trans}} = 1186$ К) и равновесного упорядоченного карбида этого же состава при $T > T_{\text{trans}}$. При 300 К разность $\Delta C_p > 0$, однако с ростом температуры она уменьшается и при $900 \text{ K} < T < T_{\text{trans}}$ является уже отрицательной. Видно, что при достижении T_{trans} теплоемкость терпит разрыв, что свидетельствует о первом роде фазового перехода порядок–беспорядок.

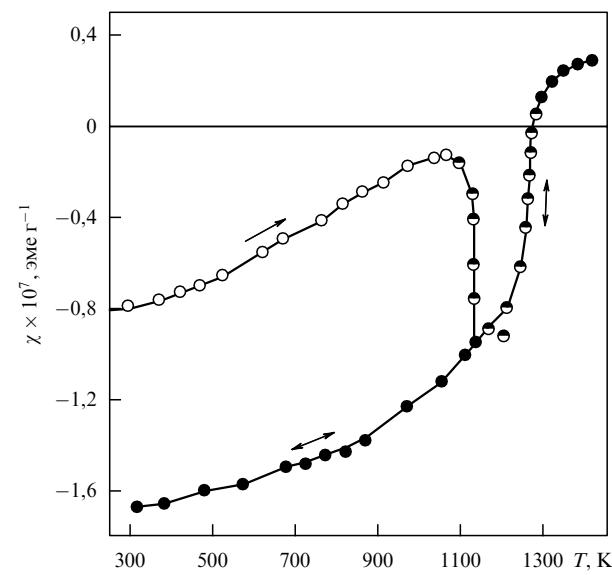


Рис. 15. Влияние упорядочения на магнитную восприимчивость χ карбида ниобия $\text{NbC}_{0,83}$ [179]: \circ — неупорядоченное состояние; \bullet — упорядоченное состояние, \odot — переходное состояние. Резкое необратимое падение χ при $T = 1120$ К является следствием перехода из неравновесного закаленного неупорядоченного состояния в равновесное упорядоченное. Скачкообразное обратимое изменение χ при $T \approx 1300$ К соответствует равновесному обратимому превращению порядок–беспорядок.

5.3.3. Система Ta–C. Нестехиометрический карбид tantalа TaC_y — сложный объект для экспериментального исследования упорядочения, поэтому теоретическое построение фазовой диаграммы системы Ta–C с учетом упорядочения карбида TaC_y , выполненное в [43–46], представляет значительный интерес. В этой системе наряду с кубическим карбида TaC_y , имеющим широкую область гомогенности, существует низший гексаго-

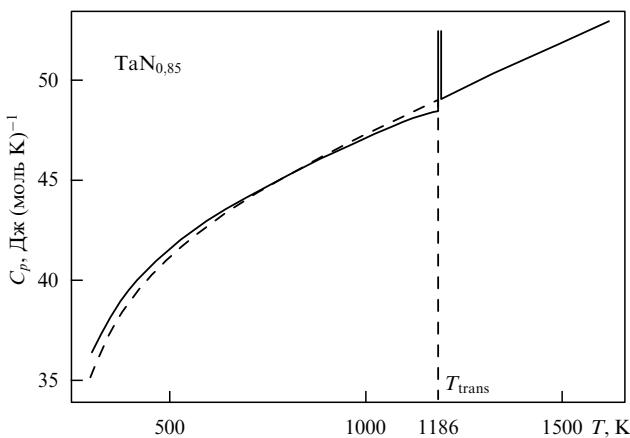


Рис. 16. Теплоемкость нестехиометрического карбида ниобия $\text{NbC}_{0.85}$ в равновесном упорядоченном (—) и закаленном неравновесном неупорядоченном (---) состояниях при $T < T_{\text{trans}} = 1186$ К и в равновесном неупорядоченном состоянии при $T > T_{\text{trans}}$ [2, 182].

нальный карбид $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}_y$ с узкой областью гомогенности. Поскольку в литературе имеются термодинамические характеристики только для стехиометрического состава низшего карбида тантала, т.е. для $\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$, то при расчете фазовых равновесий с участием этого соединения использовали уравнение (31).

Как уже отмечалось, в общем случае в нестехиометрическом соединении MX_y могут образовываться (с точки зрения кристаллографии) упорядоченные фазы типа M_2X , M_3X_2 , M_4X_3 , M_6X_5 и M_8X_7 . Чтобы определить, образование каких упорядоченных фаз действительно возможно в карбиде тантала TaC_y , для температур 700 и 1600 К были рассчитаны свободные энергии неупорядоченного карбида TaC_y и возможных упорядоченных фаз Ta_2C , Ta_3C_2 , Ta_4C_3 , Ta_6C_5 и Ta_8C_7 (рис. 17) с использованием уравнений (3), (4), (10)–(13) и (17).

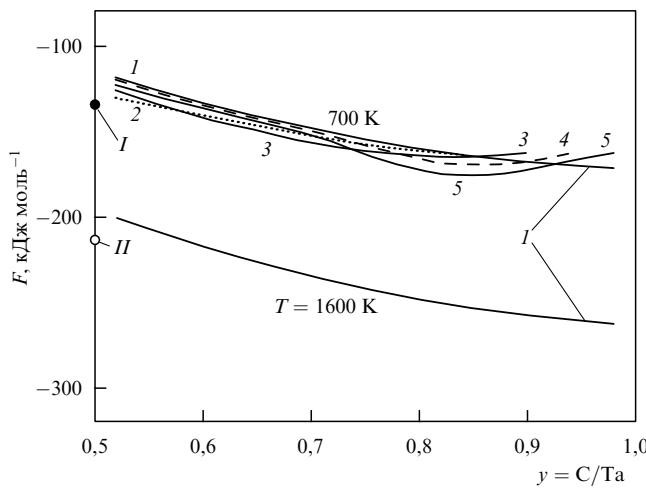


Рис. 17. Сравнение свободных энергий неупорядоченной и возможных упорядоченных фаз карбида тантала при 700 и 1600 К: 1 — неупорядоченный карбид тантала TaC_y ; 2 — упорядоченная фаза типа Ta_2C ; 3 — упорядоченная фаза типа Ta_3C_2 ; 4 — упорядоченная фаза типа Ta_8C_7 ; 5 — упорядоченная фаза типа Ta_6C_5 ; точки I и II соответствуют свободной энергии $0.5F_{\alpha\text{-Ta}_2\text{C}}$ при 700 и 1600 К соответственно.

Упорядоченная фаза Ta_4C_3 при 700 К существовать не может, так как в интервале $0.5 \leq y \leq 1.0$ ее температура перехода $T_{\text{trans}} < 600$ К. При $T = 700$ К в разных концентрационных интервалах наименьшей свободной энергией обладают упорядоченные фазы Ta_2C , Ta_3C_2 и Ta_6C_5 и неупорядоченный карбид TaC_y (при $y > 0.96$). Свободная энергия возможной упорядоченной фазы Ta_8C_7 во всем интервале $0.5 \leq y \leq 1.0$ больше свободной энергии других упорядоченных фаз. При температуре выше 1430 К во всей области гомогенности карбида тантала возможно существование только неупорядоченной фазы.

На оси ординат рис. 17 при $y = 0.5$ нанесены точки I и II, соответствующие свободной энергии $0.5F_{\alpha\text{-Ta}_2\text{C}}$ при 700 и 1600 К. При 700 К касательная к свободной энергии $F(y, 700 \text{ K})$, проходящая через точку I, будет определять ширину возможной двухфазной области ($\alpha\text{-Ta}_2\text{C} + \text{Ta}_2\text{C}_{2-1}$ или $\alpha\text{-Ta}_2\text{C} + \text{TaC}_y$) и свободную энергию двухфазной смеси. Легко видеть, что при 700 К наименьшую свободную энергию имеет двухфазная смесь ($\alpha\text{-Ta}_2\text{C} + \text{Ta}_6\text{C}_5$), поэтому упорядоченные фазы типа Ta_2C и Ta_3C_2 существовать не могут.

Равновесная фазовая диаграмма системы Та–С, рассчитанная с учетом атомного упорядочения нестехиометрического кубического карбида тантала TaC_y , приведена на рис. 18. Положение фазовых границ вне области упорядочения дано в соответствии с [93]. Положение ромбоэдрической фазы $\zeta\text{-Ta}_4\text{C}_{3-x}$ [180] на рис. 18 показано согласно [170]. Эта ζ -фаза не является упорядоченной фазой карбида TaC_y , имеет узкую область гомогенности (содержание углерода от 38,2 до 39,0 ат.%) и появляется при температуре ниже 2450 К [170]. Свободная энергия $\zeta\text{-Ta}_4\text{C}_{3-x}$ неизвестна, поэтому при расчете фазовой диаграммы системы Та–С существование этой

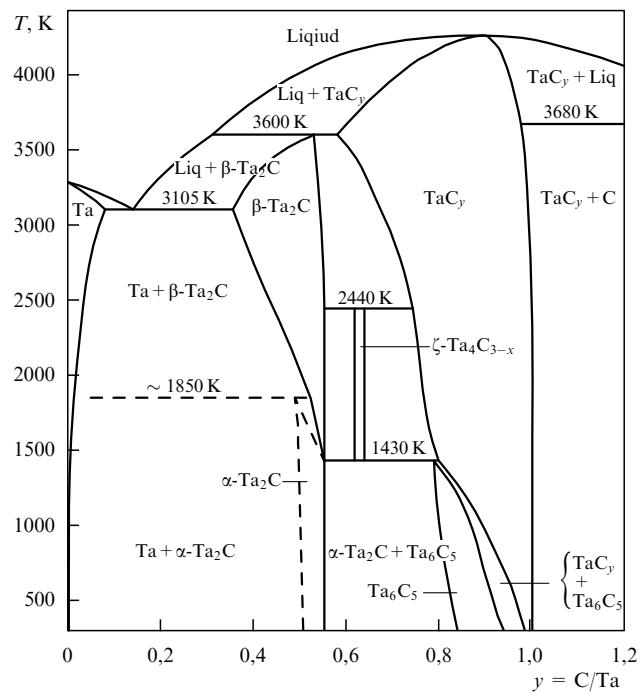


Рис. 18. Равновесная фазовая диаграмма системы Та–С с учетом атомного упорядочения нестехиометрического кубического карбида тантала TaC_y [76]. Положение ромбоэдрической фазы $\zeta\text{-Ta}_4\text{C}_3$ дано в соответствии со [170]; эта фаза не является упорядоченной фазой карбида TaC_y и образуется при температуре ниже 2450 К.

фазы не учитывалось. Недавно [154, 155] в системе Ta – C синтезировано новое соединение Ta_8C_{12} , являющееся молекулярным кластером и принадлежащее к группе металлокарбонов M_8C_{12} ($M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr$). Относительное содержание углерода в соединении Ta_8C_{12} ($y = 1,5$) лежит за пределами рассматриваемой части диаграммы, поэтому на фазовой диаграмме системы Ta – C (см. рис. 18) оно не показано.

Как видно из рис. 18, единственной упорядоченной фазой нестехиометрического карбида тантала является фаза Ta_6C_5 . Она имеет более узкую область гомогенности, чем аналогичная упорядоченная фаза Nb_6C_5 . При исследовании карбида $TaC_{0,83}$ методом дифракции электронов [176] обнаружена диффузная полоса, геометрия которой соответствует упорядочению типа M_6C_5 с очень малой степенью порядка. Наиболее полно и по существу впервые структура упорядоченного карбида тантала была изучена нейтронографическим методом в работах [74–76, 183]. Эти исследования показали, что в нестехиометрическом карбиде тантала TaC_y в результате длительного медленного отжига при температуре от 1600 до 750 К образуется несоразмерная упорядоченная фаза, близкая к известным сверхструктурам типа M_6C_5 . Исследования магнитной восприимчивости [72, 73] также подтвердили образование в карбиде тантала упорядоченной фазы типа M_6C_5 ; для карбидов $TaC_{0,83}$ и $TaC_{0,85}$ найденные из измерений магнитной восприимчивости значения T_{trans} перехода Ta_6C_5 – TaC_y равны 1110 и 1130 К.

Рассчитанные значения T_{trans} , ΔS_{trans} и ΔH_{trans} для фазовых превращений, связанных с упорядочением нестехиометрического кубического карбида TaC_y , приведены в табл. 7.

Измерения теплоемкости нестехиометрического карбида тантала в области температур 80–300 К обнару-

жили, что упорядоченные карбиды имеют более высокую теплоемкость, чем неупорядоченные карбиды с тем же содержанием углерода [181, 182]. На рисунке 19 показаны изменения свободной энергии F , энталпии H , энтропии S и теплоемкости C_p карбида тантала $TaC_{0,83}$ вблизи температуры перехода порядок – беспорядок Ta_6C_5 – $TaC_{0,83}$. При температуре перехода $T_{trans} = 1284$ К свободная энергия испытывает излом, на температурных зависимостях энталпии и энтропии наблюдаются скачки, а температурная зависимость теплоемкости терпит разрыв, что характерно для фазовых переходов первого рода.

5.4. Система Ti – N

В системе Ti – N существуют два стабильных соединения: нестехиометрический нитрид титана TiN_y с базисной структурой типа $B1$ ($NaCl$), который имеет широкую область гомогенности (от $TiN_{0,38}$ до $TiN_{1,00}$ при $T \geq 1350$ К), и низший тетрагональный (пр.гр. $P4_2/ntm$) нитрид ϵ - Ti_2N , практически не имеющий области гомогенности и не являющийся соединением внедрения. Нитрид ϵ - Ti_2N существует только при температуре ниже 1300–1350 К [126]. В работе [184] показано, что нитрид ϵ - Ti_2N образуется на границе двух фаз — α - Ti и TiN_y , причем непосредственное фазовое превращение нестехиометрического кубического нитрида $TiN_{0,50}$ в фазу ϵ - Ti_2N невозможно. Авторы работ [185–188] обнаружили в системе Ti – N еще две новые (по-видимому, метастабильные) высокотемпературные фазы: η - Ti_3N_{2-x} и ζ - Ti_4N_{3-x} . Обе фазы являются тригональными (ромбоэдрическими), имеют пространственную группу $R\bar{3}m$ и существуют в узких температурных интервалах 1335–1374 и 1344–1570 К соответственно [187]. Фаза ζ - Ti_4N_{3-x} изоструктурна ζ -карбидам ванадия, ниobia и тантала. Необходимо особо отметить, что фазы η - Ti_3N_{2-x} и ζ - Ti_4N_{3-x} не имеют областей гомогенности и не являются упорядоченными фазами кубического нитрида титана TiN_y .

Расчет [47] показал, что при упорядочении кубического нитрида TiN_y в разных температурных и концентрационных интервалах образуются фазы Ti_2N , Ti_3N_2 и Ti_6N_5 (рис. 20). Положение фазовых границ вне области упорядочения показано в соответствии со [126]; положение фаз η - Ti_3N_{2-x} и ζ - Ti_4N_{3-x} дано согласно [184, 185, 187]. Упорядоченная фаза Ti_2N имеет узкую область гомогенности ($TiN_{0,51}$ – $TiN_{0,53}$ при 1000 К и $TiN_{0,52}$ – $TiN_{0,57}$ при 800 К); слева и справа от фазы Ti_2N находятся двухфазные области (ϵ - Ti_2N + Ti_2N) и (Ti_2N + Ti_3N_2) соответственно. Непосредственное превращение беспорядок – порядок TiN_y – Ti_2N возможно только для нитрида $TiN_{0,51}$, температура перехода $TiN_{0,51}$ – Ti_2N равна ~ 1068 К. Упорядоченная фаза Ti_2N с более высоким содержанием азота $y > 0,51$ образуется при понижении температуры в результате последовательных превращений $TiN_{0,511-0,524} \rightarrow Ti_3N_2 \rightarrow Ti_2N$ и $TiN_{0,525-0,570} \rightarrow Ti_6N_5 \rightarrow Ti_3N_2 \rightarrow Ti_2N$. По результатам расчета основной упорядоченной фазой кубического нитрида титана TiN_y является фаза Ti_6N_5 ; она образуется непосредственно в результате перехода беспорядок – порядок TiN_y – Ti_6N_5 первого рода. Заметим также, что в области упорядочения нестехиометрического нитрида титана TiN_y при $T = 1073,4$ К и $y = 0,524$ существует перитектоидное превращение $Ti_3N_2 + TiN_y \rightarrow Ti_6N_5$ (см. вставку на рис. 20). Превращение TiN_y – Ti_2N – фазовый переход

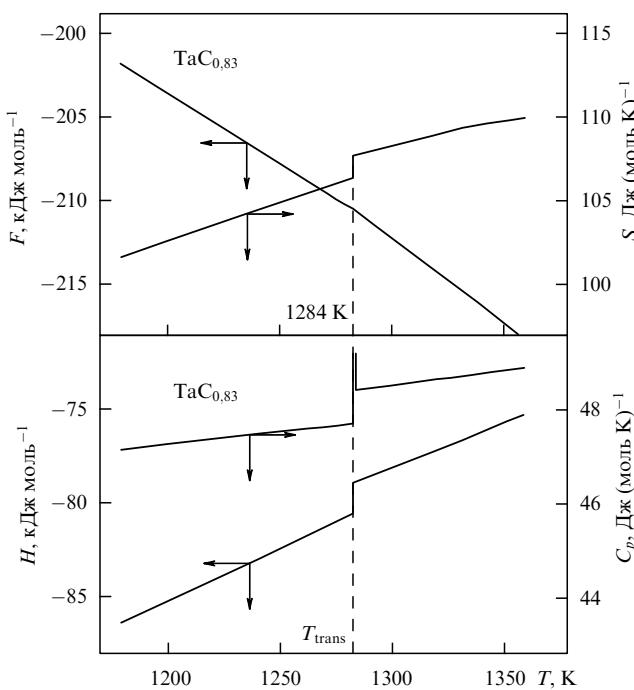


Рис. 19. Изменение свободной энергии F , энтропии S , энталпии H и теплоемкости C_p нестехиометрического карбида тантала $TaC_{0,83}$ при переходе порядок – беспорядок при $T_{trans} = 1284$ К [2, 182].

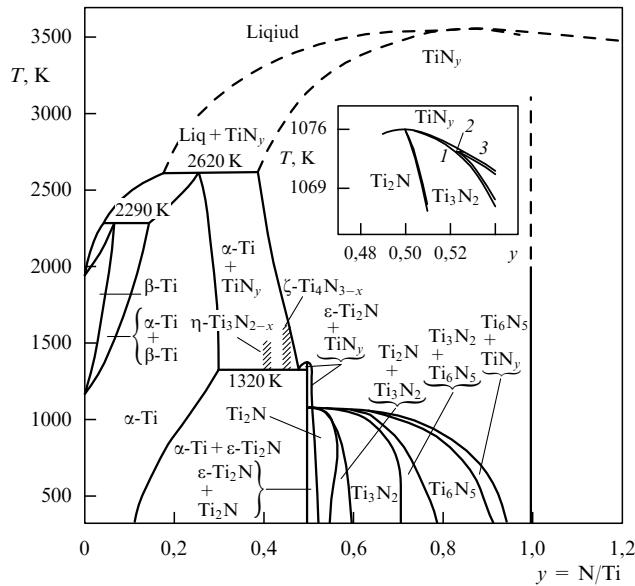


Рис. 20. Равновесная фазовая диаграмма системы Ti–N с учетом атомного упорядочения нестехиометрического кубического нитрида титана TiNy . На вставке показана увеличенная часть области упорядочения, где при температуре 1073,4 К происходит перитектоидное превращение $\text{Ti}_3\text{N}_2 + \text{TiNy} \rightarrow \text{Ti}_6\text{N}_5$; координаты $y = \text{N}/\text{Ti}$ точек 1, 2 и 3 равны 0,5236, 0,524 и 0,5255 соответственно. Высокотемпературные тригональные фазы η - $\text{Ti}_3\text{N}_{2-x}$ и ζ - $\text{Ti}_4\text{N}_{3-x}$ не являются упорядоченными фазами нестехиометрического нитрида титана TiNy и устойчивы при $T > 1300$ К.

второго рода, все другие переходы беспорядок – порядок и порядок – порядок являются фазовыми переходами первого рода. Значения T_{trans} , ΔS_{trans} и ΔH_{trans} для фазовых переходов беспорядок – порядок и порядок – порядок первого рода приведены в [26].

Образование в нитриде TiNy упорядоченной тетрагональной (пр. гр. $I4_1/\text{amd}$) фазы Ti_2N (δ' - $\text{TiN}_{0,50}$) экспериментально установлено авторами работы [78] и позднее подтверждено в работах [79, 81, 189]. Согласно [189] температура перехода $\text{Ti}_2\text{N} - \text{TiN}_{0,50}$ равна 1070–1140 К и этот переход является фазовым превращением первого рода. По данным [85] упорядоченная фаза Ti_2N не имеет области гомогенности и по содержанию азота соответствует составу $\text{TiN}_{0,51}$; переход от неупорядоченного кубического нитрида TiNy к упорядоченной фазе Ti_2N происходит в интервале $\text{TiN}_{0,5} - \text{TiN}_{0,6}$ при температуре 1070 ± 10 К. Ниже этой температуры (при $\sim 1000 - 1070$ К) слева и справа от упорядоченной фазы, имеющей состав $\text{TiN}_{0,51}$, находятся двухфазные области (ϵ - $\text{Ti}_2\text{N} + \text{Ti}_2\text{N}$) и ($\text{Ti}_2\text{N} + \text{TiNy}$). По данным [84] о термическом разложении упорядоченная фаза Ti_2N существует при температуре не выше 1140–1180 К.

Из результатов расчета [40, 47] фазовой диаграммы системы Ti–N следует, что упорядоченная фаза Ti_2N имеет небольшую область гомогенности, а наличие двухфазной области ($\text{Ti}_2\text{N} + \text{TiNy}$) при 1000 К возможно лишь в том случае, если не удалось достичь равновесного состояния, при котором существуют еще две упорядоченные фазы нитрида титана — Ti_3N_2 и Ti_6N_5 . Экспериментально упорядоченную фазу Ti_6N_5 до сих пор не наблюдали. Однако образование сверхструктуры Ti_6N_5 следует также из расчетов [86, 138], выполненных методами Монте-Карло и вариации кластеров (рис. 21).

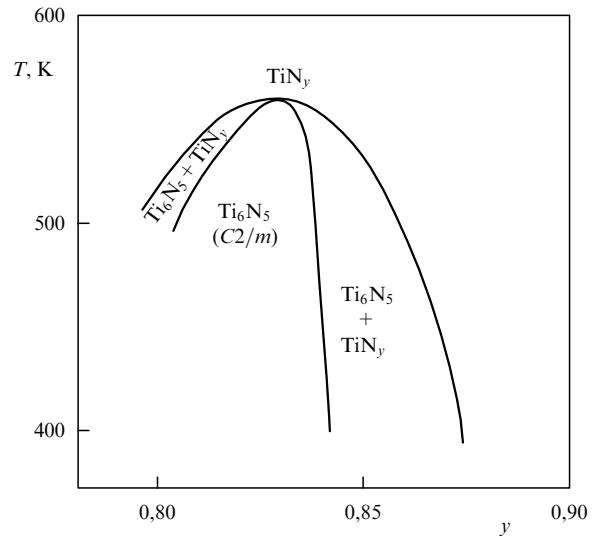


Рис. 21. Часть фазовой диаграммы системы Ti–N, рассчитанной методом Монте-Карло с учетом упорядочения нестехиометрического нитрида титана TiNy в области $\text{TiN}_{0,80} - \text{TiN}_{0,87}$ [86, 138].

Согласно [138] температура перехода $\text{Ti}_6\text{N}_5 - \text{TiN}_{0,83}$ составляет ~ 560 К; по-видимому, это значение T_{trans} занижено. Интересно, что при расчете [86, 138] фазовой диаграммы системы Ti–N была найдена такая структура упорядоченной фазы Ti_6N_5 , размещение атомов в которой полностью идентично моноклинной (пр.гр. $C2/m$) сверхструктуре Nb_6C_5 [65–69].

6. Фазовые диаграммы псевдобинарных систем

Важная особенность сильно нестехиометрических соединений — образование ими твердых растворов путем взаимного замещения атомов металла, или неметалла, или тех и других одновременно. Степень взаимной растворимости нестехиометрических соединений меняется в широких пределах и зависит от особенностей их кристаллического и электронного строения и от внешних условий. Распределение взаимозамещающих компонентов в решетке твердых растворов может быть статистическим или упорядоченным.

Атомное упорядочение в кристаллической решетке твердого тела является изобарическим процессом, поэтому для термодинамического анализа упорядочения обычно используют свободную энергию F . Действительно, для твердых тел давление $p = 0$, и в этом случае внутренняя (конфигурационная) энергия E решетки совпадает с энталпийей H кристалла, так как $H = E + pV = E$ ($pV = 0$ при $p = 0$), а изобарный потенциал (свободная энергия Гиббса G) совпадает со свободной энергией F , так как $G = F + pV = F$. Для термодинамического анализа равновесий с учетом возможного изменения агрегатного состояния (например, плавления или кристаллизации) используют непосредственно свободную энергию Гиббса.

Экспериментальные исследования диаграмм состояния псевдобинарных систем, образованных нестехиометрическими соединениями, очень трудоемки. Определить опытным путем положение ликвидуса в системе, образованной соединениями с температурами плавления

3000 К и более, или найти в этой же системе скрытую твердофазную область распада почти невозможно. Вместе с тем расчет позволяет достаточно полно выяснить вид диаграммы состояния, если известны зависимости параметров, описывающих взаимодействие в системе, от состава и температуры. Системы на основе нестехиометрических соединений не подчиняются моделям идеальных или регулярных растворов, поэтому для расчета их фазовых диаграмм была предложена модель субрегулярных растворов, учитывающая зависимости энергий взаимообмена в различных фазах от состава и температуры [190–193].

При постоянном давлении свободную энергию Гиббса j -й фазы в многокомпонентной системе можно записать в виде

$$\Delta G_j(\{x_i\}, T) = \sum_i x_i \Delta G_j(x_i = 1, T) + RT \sum_i x_i \ln x_i + G_j^e(\{x_i\}, T), \quad (41)$$

где x_i — концентрация i -го компонента в j -й фазе, $\Delta G_j(x_i = 1, T)$ — свободные энергии компонентов системы, $G_j^e(\{x_i\}, T)$ — избыточная свободная энергия смешения j -й фазы. Условия фазового равновесия инвариантны относительно добавления к свободной энергии смешения

$$\Delta G_j^{\text{mix}} = \sum_i x_i \Delta G_j(x_i = 1, T) + RT \sum_i x_i \ln x_i$$

любой линейной функции от состава, поэтому фазовые равновесия можно описывать соотношением свободных энергий смешения фаз, находящихся в равновесии.

Степень отклонения системы от идеальности определяется величиной избыточной свободной энергии смешения $G_j^e = B_j(\{x_i\}, T) \prod x_i^{(j)}$, где $B_j(\{x_i\}, T)$ — энергия взаимообмена в j -й фазе, т.е. энергетический параметр, характеризующий взаимодействие компонентов в j -й фазе и являющийся функцией состава и температуры. В бинарной системе А–В под энергией взаимообмена понимается разность энергий парных взаимодействий разноименных (ϵ_{AB}) и одноименных (ϵ_{AA} и ϵ_{BB}) атомов, т.е. величина $B = N_A [\epsilon_{AB} - (\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB})/2]$. В модели идеальных растворов энергия взаимообмена $B_j = 0$, поэтому избыточная свободная энергия смешения идеального раствора G_j^e равна нулю. В модели регулярных растворов энергия взаимообмена $B_j = \text{const}$, т.е. не равна нулю и является постоянной, не зависящей от температуры и состава величиной. В соответствии с этим в модели регулярных растворов избыточная энергия смешения бинарного твердого раствора равна $G_j^e = x_A x_B B_j$. Наконец, в более сложной модели субрегулярных растворов энергия взаимообмена B_j зависит от температуры и состава твердого раствора, поэтому для бинарного раствора избыточная свободная энергия смешения имеет вид $G_j^e = x_A x_B B_j(x_A, x_B, T)$.

Для расчета фазовых границ в модели субрегулярных растворов необходимо знать энергии взаимообмена всех фаз, находящихся в равновесии. Согласно [194], энергия взаимообмена жидкой фазы $B_l = e_0 + e_p$ является суммой параметра электронного взаимодействия e_0 и параметра внутреннего давления e_p ; энергия взаимообмена твердой фазы включает в себя помимо параметров e_0 и e_p параметр электронного взаимодействия в твердой фазе

e_1 и параметр упругих искажений кристаллической решетки e_2 , т.е. $B_s = e_0 + e_p + e_1 + e_2$.

В модели субрегулярных растворов [192] при расчете параметров взаимодействия в псевдобинарных карбидных системах за величину, характеризующую прочность межатомных связей, принимают энергию (энталпию) атомизации E^{at} , т.е. энергию, необходимую для разделения соединения на атомы и их удаления друг от друга на бесконечно большое расстояние (иначе говоря, энергию, затрачиваемую на перевод соединения из стандартного состояния в атомарный газ). Для нестехиометрического соединения MX_y энергия атомизации $E^{\text{at}}(y) = \Delta H_{\text{s,M}}^0 + y \Delta H_{\text{s,X}}^0 - \Delta H_{\text{f,298}}^0(y)$ [195–197], где ΔH_{s}^0 — теплоты испарения компонентов, а $\Delta H_{\text{f,298}}^0(y)$ — энталпия образования соединения MX_y . Согласно [198–200], в этом случае параметр внутреннего давления e_p с учетом изменения объема системы в зависимости от состава и температуры можно представить в виде

$$e_p = \left[\sum_{i=1}^n x_i V_i(T) \right] \left\{ \sum_{i=1}^n \frac{E_i^{\text{at}}}{V_i(T)} - n \left[\prod_{i=1}^n \frac{E_i^{\text{at}}}{V_i(T)} \right]^{1/n} \right\}. \quad (42)$$

Параметр внутреннего давления в жидкой фазе e_p связан с разницей энергий сцепления атомов в компонентах жидкого раствора и с разницей молярных (атомных — в случае элементов) объемов этих компонентов. Параметр e_p всегда положителен и характеризует степень несмешиваемости компонентов раствора в жидком состоянии.

Параметр электронного взаимодействия для жидкой фазы e_0 определяется как

$$e_0 = \left[\sum_{i=1}^n x_i V_i(T) \right] \left\{ \prod_{i=1}^n \left[\left(\frac{E_i^{\text{at}}}{V_i(T)} \right)^{1/2} - \left(\frac{\sum E_i^{\text{at}}}{\sum V_i(T)} \right)^{1/2} \right] \right\}^{2/n}. \quad (43)$$

Из выражения (43) видно, что в двухкомпонентных системах (двойных или псевдобинарных) параметр e_0 всегда отрицателен.

Энергия взаимообмена твердой фазы включает помимо параметров e_0 и e_p параметр электронного взаимодействия e_1 и параметр упругих искажений e_2 . В жидкости упругие искажения отсутствуют, поэтому величиной, непосредственно связанной с переходом твердое–жидкость, может быть только параметр e_1 , отрицательный по знаку, как и параметр e_0 . Параметры электронного взаимодействия e_0 и e_1 обусловлены перераспределением зарядов между разноименными атомами и их кулоновским взаимодействием. Параметр e_1 рассчитывается по формуле

$$e_1 = -\frac{1}{C_n^2} \left[\sum_{i=1}^n x_i V_i(T) \right] \left\{ \sum_{i,k=1}^{k=n, i=n-1} \left| \frac{\Delta H_i}{V_i(T)} - \frac{\Delta H_k}{V_k(T)} \right| \right\}. \quad (44)$$

Параметр упругих искажений кристаллической решетки e_2 характеризует деформацию решетки твердого раствора и возникающие в ней напряжения, обусловленные разницей молярных объемов и модулей упругости компонентов твердого раствора. Параметр e_2 вносит, как правило, наибольший положительный вклад в общую энергию системы и потому является ответственным за распад в твердом состоянии. Параметр e_2

рассчитывается по формуле

$$e_2 = \frac{1}{3} \left[\sum_{i=1}^n x_i \frac{G_i(T)}{V_i(T)} \right] \left\{ \sum_{i=1}^n [V_i(T)]^2 - n \left[\prod_{i=1}^n V_i(T) \right]^{2/n} \right\}. \quad (45)$$

В формулах (42) – (45) x_i — концентрация i -го компонента (в молярных долях); n — число компонентов фазы; $V_i(T) = V_i(300)[1 + 3\alpha_i(T - 300)]$ — молярный (для элементов — атомный) объем i -го компонента при температуре T ; $V_i(300)$ и α_i — молярный объем i -го компонента при 300 К и средний коэффициент термического линейного расширения i -го компонента; $E_i^{\text{ат}}$ — энергия атомизации i -го компонента (для элементов энергия атомизации совпадает с теплотой испарения); ΔH_i — теплота плавления i -го компонента; $G_i(T) = G_i(300)[1 - \beta_i(T - 300)]$, $G_i(300)$ — модули сдвига i -го компонента при температуре T и 300 К; β_i — средний температурный коэффициент модуля сдвига i -го компонента.

Параметры электронного взаимодействия e_0 и e_1 отрицательны по знаку и описывают связующую часть энергии взаимообмена, а положительные параметры e_p и e_2 — антисвязующую часть этой энергии. В зависимости от соотношения между связующими и антисвязующими параметрами энергия взаимообмена может быть положительной, нулевой (в случае идеальных растворов) или отрицательной. В свою очередь, разные по знаку и абсолютному значению энергии взаимообмена обуславливают разнообразные виды фазовых диаграмм — фазовые диаграммы с полной взаимной растворимостью компонентов в жидком и твердом состояниях, диаграммы с областями распада в жидком или твердом состояниях, диаграммы с эвтектикой.

Условия равновесия фаз j_1 и j_2 определяются обычной системой уравнений вида

$$\frac{\partial \Delta G_{j_1}}{\partial x_i} = \frac{\partial \Delta G_{j_2}}{\partial x_i}, \quad (46)$$

записанных для всех компонентов этих фаз. Рассмотрим эти условия применительно к двухкомпонентной системе.

В модели субрегулярных растворов свободная энергия (41) для двухкомпонентной системы приобретает вид

$$\begin{aligned} \Delta G_j(x, T) &= (1 - x_j)\Delta G_j(0, T) + x_j\Delta G_j(1, T) + \\ &+ RT[x_j \ln x_j + (1 - x_j) \ln(1 - x_j)] + \\ &+ \Delta G_j^e(x, T), \end{aligned} \quad (47)$$

где x_j — содержание второго компонента в j -й фазе; $\Delta G_j(0, T)$ и $\Delta G_j(1, T)$ — свободные энергии исходных компонентов системы; $\Delta G_j^e(x, T) = x_j(1 - x_j)B_j(x, T)$ — избыточная энергия смешения j -й фазы. В частном случае равновесия твердой и жидкой фаз, имеющих свободные энергии (47), условия равновесия (46) после ряда преобразований можно записать в виде уравнений для расчета положения ликвидуса и солидуса:

$$\begin{aligned} RT \ln(1 - x_l) + x_l^2 B_l(x_l, T) - x_l^2(1 - x_l) \frac{\partial B_l(x_l, T)}{\partial x_l} = \\ = RT \ln(1 - x_s) + x_s^2 B_s(x_s, T) - \\ - x_s^2(1 - x_s) \frac{\partial B_s(x_s, T)}{\partial x_s} + \Delta H_2 \frac{T - T_1}{T_1}, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} RT \ln x_l + (1 - x_l)^2 B_l(x_l, T) + x_l(1 - x_l)^2 \frac{\partial B_l(x_l, T)}{\partial x_l} = \\ = RT \ln x_s + (1 - x_s)^2 B_s(x_s, T) + \\ + x_s(1 - x_s)^2 \frac{\partial B_s(x_s, T)}{\partial x_s} + \Delta H_2 \frac{T - T_2}{T_2}, \end{aligned} \quad (48a)$$

где x_l, x_s — содержание второго компонента в жидкой и твердой фазах соответственно.

При описании в субрегулярном приближении распада твердых растворов предполагается, что при диффузионном распаде переход от одной фазы к другой происходит как фазовый переход второго рода без скачка энтропии и образующиеся при распаде фазы с содержанием второго компонента x_1 и x_2 имеют равные энергии взаимообмена $B_1(x_1, T) = B_2(x_2, T) = B_s(x, T)$. В этом случае система уравнений (48a) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} RT \ln(1 - x_1) + x_1^2 B_s - x_1^2(1 - x_1) \frac{\partial B_s}{\partial x_1} = \\ = RT \ln(1 - x_2) + x_2^2 B_s - x_2^2(1 - x_2) \frac{\partial B_s}{\partial x_2}, \\ RT \ln x_1 + (1 - x_1)^2 B_s + x_1(1 - x_1)^2 \frac{\partial B_s}{\partial x_1} = \\ = RT \ln x_2 + (1 - x_2)^2 B_s + x_2(1 - x_2)^2 \frac{\partial B_s}{\partial x_2}. \end{aligned} \quad (48b)$$

В [201, 202] исследованы особенности описания распада бинарных твердых растворов с помощью модели субрегулярных растворов. Рассмотрим систему с концентрацией второго компонента в твердой фазе, равной x ; согласно [2, 190] в системах на основе нестехиометрических соединений энергия взаимообмена $B(x_i) = B_0 + xB_1$. С учетом этого в модели субрегулярных растворов избыточная свободная энергия смешения в твердой фазе имеет вид $G^e = x(1 - x)(B_0 + xB_1)$, а свободная энергия смешения твердой фазы $G(x)$ равна

$$\begin{aligned} G(x) &= x(1 - x)(B_0 + xB_1) + \\ &+ RT[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)]. \end{aligned} \quad (49)$$

Для теоретического анализа зависимости свободной энергии твердой фазы от значения параметров B_0 и B_1 более удобно использовать выражение (49) в виде

$$\begin{aligned} G^*(x) &= x(1 - x)(b_0 + xb_1) + \\ &+ T_r[x \ln x + (1 - x) \ln(1 - x)], \end{aligned} \quad (50)$$

где $G^*(x) = G(x)/RT^*$, $b_0 = B_0/RT^*$, $b_1 = B_1/RT^*$ и $T_r = T/T^*$ являются безразмерными величинами.

На рисунке 22 показано, каким образом меняется концентрационная зависимость свободной энергии смешения $G^*(x)$ твердой фазы при изменении температуры и фиксированных значениях параметров b_0 и b_1 . При достаточно высокой температуре ($T_r > 0,6$) кривая свободной энергии имеет один минимум, что соответствует однофазному состоянию псевдобинарной системы, т.е. неограниченной взаимной растворимости компонентов. Появление на кривой $G^*(x)$ при $T_r < 0,6$ второго минимума означает, что в этой области температур происходит распад гомогенного твердого раствора на две отличающиеся по составу фазы. Как видно из рис. 22, в модели субрегулярных растворов ($b_1 \neq 0$) зависимости $G^*(x)$ асимметричны, тогда как в приближении регуляр-

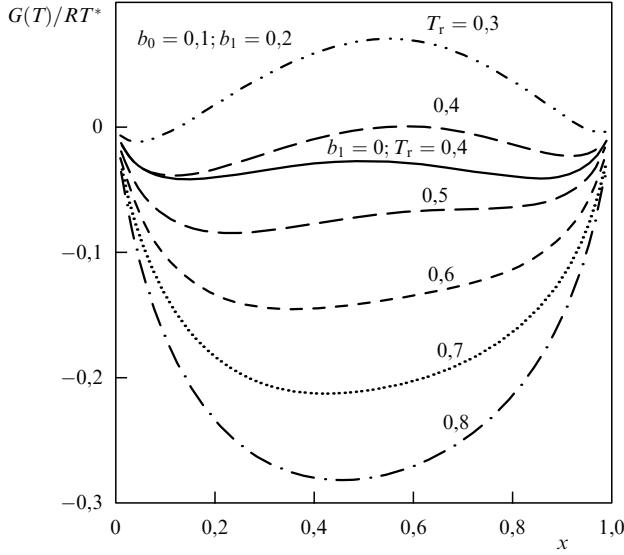


Рис. 22. Изотермы свободной энергии смешения $G^*(x) = G(x)/RT^*$ бинарной системы в модели субрегулярных растворов при фиксированных значениях параметров $b_0 = 1$ и $b_1 = 0,2$, построенные для температур $T_r = T/T^*$ от 0,3 до 0,8. Для сравнения сплошной линией показана зависимость $G^*(x)$, рассчитанная при $T_r = 0,4$ в приближении регулярных растворов ($b_1 \equiv 0$) [202].

ных растворов ($b_1 \equiv 0$) кривые $G^*(x)$ симметричны относительно $x = 0,5$. Заметим, что симметричность зависимостей свободной энергии смешения $G^*(x)$ обуславливает и симметричность границ областей распада на фазовой диаграмме, что далеко от реальности и указывает на ограниченную применимость регулярного приближения.

Условия равновесия фаз 1 и 2, на которые распадается твердый раствор, определяются двумя уравнениями $\partial G_1(x)/\partial x = 0$ и $\partial G_2(x)/\partial x = 0$. С учетом $B(x_i) = B_0 + x_i B_1$ после стандартных преобразований этих уравнений или уравнений (48) условия равновесия можно записать следующим образом:

$$\begin{aligned} RT \ln(1-x_1) + x_1^2(B_0 + x_1 B_1) - x_1^2(1-x_1)B_1 &= \\ = RT \ln(1-x_2) + x_2^2(B_0 + x_2 B_1) - x_2^2(1-x_2)B_1, & \\ RT \ln x_1 + (1-x_1)^2(B_0 + x_1 B_1) + x_1(1-x_1)^2B_1 &= \\ = RT \ln x_2 + (1-x_2)^2(B_0 + x_2 B_1) + x_2(1-x_2)^2B_1, & \end{aligned} \quad (51)$$

где x_1 и x_2 — содержание второго компонента в фазах 1 и 2, на которые распадается твердый раствор. Решение системы уравнений (51) дает положение границ областей распада. Результаты модельного расчета при различных соотношениях параметров b_0 и b_1 показывают, что границы областей распада асимметричны, причем вершина купола распада смещена влево или вправо в зависимости от соотношения между параметрами b_0 и b_1 (рис. 23): $x_{\max} < 0,5$, если $b_0/b_1 < 0$, и $x_{\max} > 0,5$, если $b_0/b_1 > 0$ (x_{\max} — состав твердого раствора, соответствующий вершине купола распада).

Условиями критической смешиваемости являются равенства нулю второй и третьей производных свобод-

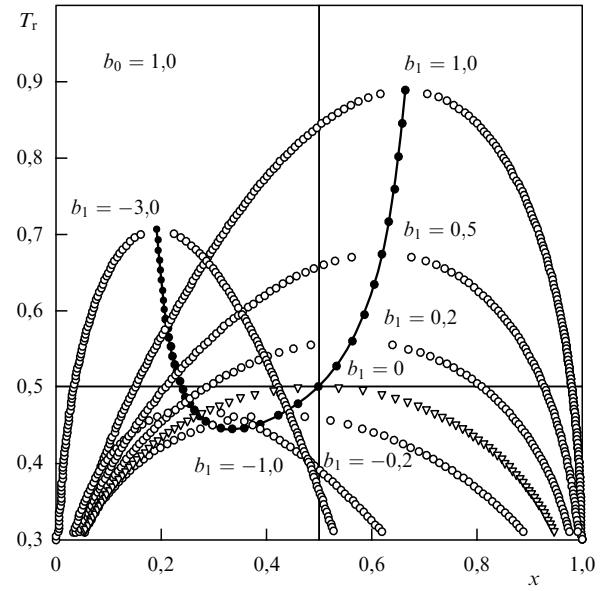


Рис. 23. Положение областей распада на фазовой диаграмме бинарной системы при $b_0 = 1$ и различных значениях параметра b_1 ; (●) смещение положения вершины купола распада при изменении b_0/b_1 от $-1/3$ до $+1$ (или при $-3 \leq b_1 \leq 1$ и $b_0 = 1$); для сравнения показаны границы областей распада, рассчитанные в регулярном приближении (∇) при $b_0 = 1$ и $b_1 \equiv 0$ (или при $b_0/b_1 \equiv 0$) [201, 202].

ной энергии смешения по составу:

$$\frac{\partial G^2(x)}{\partial x^2} = 0, \quad \frac{\partial G^3(x)}{\partial x^3} = 0, \quad (52)$$

откуда можно найти максимальную температуру распада твердого раствора, т. е. температуру несмешиваемости T_{decomp}^{\max} , выше которой компоненты образуют неограниченные твердые растворы, а ниже появляется область несмешиваемости. Эти же уравнения позволяют определить состав твердого раствора x_{\max} , соответствующий вершине купола распада. Решая систему уравнений (52) с учетом формулы (49), получаем

$$T_{\text{decomp}}^{\max} = 6B_1 x_{\max}^2 \frac{(1-x_{\max})^2}{(2x_{\max}-1)R}, \quad (53)$$

$$x_{\max} = \frac{1}{9} \left\{ 4 - \frac{B_0}{B_1} \pm \left[7 + \frac{B_0}{B_1} + \left(\frac{B_0}{B_1} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}. \quad (54)$$

Физический смысл имеют те решения уравнений (53) и (54), для которых $T_{\text{decomp}}^{\max} \geq 0$ и $1 \geq x_{\max} \geq 0$. Из анализа уравнений (53) и (54) следует, что

$$T_{\text{decomp}}^{\max} \geq 0 \text{ при}$$

$$\begin{cases} 0 \leq x_{\max} < 0,5, \quad B_1 < 0 \text{ и} \\ x_{\max} = \frac{1}{9} \left\{ 4 - \frac{B_0}{B_1} - \left[7 + \frac{B_0}{B_1} + \left(\frac{B_0}{B_1} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}, \\ 0,5 < x_{\max} \leq 1,0, \quad B_1 > 0 \text{ и} \\ x_{\max} = \frac{1}{9} \left\{ 4 - \frac{B_0}{B_1} + \left[7 + \frac{B_0}{B_1} + \left(\frac{B_0}{B_1} \right)^2 \right]^{1/2} \right\}. \end{cases} \quad (55)$$

Анализ уравнения (54) показывает, что предельные значения x_{\max} , равные 1 и 0, достигаются при $B_0/B_1 = -2$ и $B_0/B_1 = 1$ соответственно (заметим, что $B_0/B_1 \equiv b_0/b_1$). Предельным значениям $x_{\max} = 0$ (при $B_1 < 0$) и $x_{\max} = 1$ (при $B_1 > 0$) соответствует $T_{\text{decomp}}^{\max} \equiv 0$, т.е. вырождение области распада. При $B_0/B_1 \rightarrow \pm\infty$ величина x_{\max} асимптотически стремится к 0,5 (рис. 24). Легко понять, что $B_0/B_1 \rightarrow \pm\infty$ реализуется, если в пределе $B_1 = 0$, что эквивалентно регулярному приближению, для которого $x_{\max} \equiv 0,5$. Таким образом, приближение регулярных растворов — частный случай модели субрегулярных растворов, когда $B_1 = 0$.

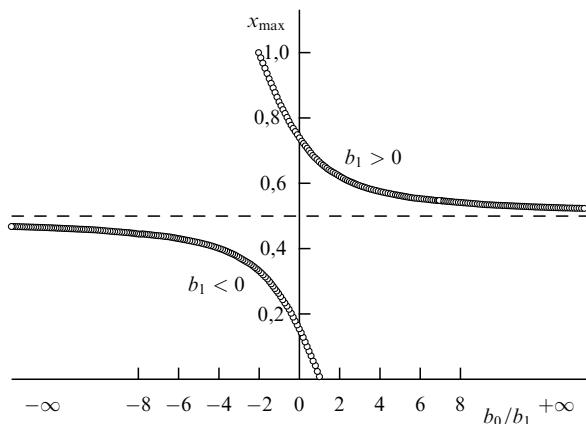


Рис. 24. Зависимость x_{\max} (состав твердого раствора, соответствующий вершине купола распада) от отношения параметров $b_0/b_1 \equiv B_0/B_1$: верхняя ветвь соответствует положительному значению параметра b_1 ($b_1 > 0$), а нижняя ветвь — отрицательному ($b_1 < 0$) [202].

Зависимость максимальной температуры распада твердого раствора $T_r^{\max} = T_{\text{decomp}}^{\max}/T^*$ от x_{\max} приведена на рис. 25. Эту зависимость можно разделить на три области. Левая область соответствует отрицательным значениям параметров $b_0 < 0$, $b_1 < 0$ и $b_0/b_1 > 0$ (на рис. 25 левая ветвь построена при $b_0 = -1$ и b_1 , изменяющемся от -7 до -1). При $b_0 < 0$, $b_1 < 0$ и $b_0/b_1 > 0$ величина x_{\max} меняется в интервале от 0 до $(4 - \sqrt{7})/9 \approx 0,150$. Значение $x_{\max} = 0,150$ асимптотически достигается при $b_0/b_1 \rightarrow 0$, т.е. при $b_0 = 0$. Средняя ветвь зависимости T_r^{\max} от x_{\max} соответствует положительным значениям параметра $b_0 > 0$, тогда как параметр b_1 может быть как положительным, так и отрицательным (на рис. 25 эта ветвь построена при $b_0 = 1$ и b_1 , меняющемся от -3 до $+3$). Анализ показывает, что при $b_0 = \text{const} > 0$ и прочих равных условиях наименьшее значение $T_{\text{decomp}}^{\max} = -8B_1/9R \equiv 4B_0/9R$ достигается, когда $B_1 < 0$ и $B_0/B_1 \equiv b_0/b_1 = -2$, чему соответствует $x_{\max} = 1/3$. Для средней ветви $(4 - \sqrt{7})/9 < x_{\max} < (4 + \sqrt{7})/9$; крайние значения x_{\max} , равные 0,150 и $(4 + \sqrt{7})/9 \approx 0,738$, асимптотически достигаются, когда $b_0 = 0$ и $b_1 < 0$ или когда $b_0 = 0$ и $b_1 > 0$. Наконец, правая ветвь зависимости T_r^{\max} от x_{\max} соответствует отрицательным значениям параметра $b_0 < 0$ и положительным значениям параметра $b_1 > 0$, т.е. $b_0/b_1 < 0$ (на рис. 25 правая ветвь построена при $b_0 = -1$ и b_1 , меняющемся от $4,5$ до $0,5$).

Элементы или соединения, образующие ту или иную фазу, могут иметь разную кристаллическую структуру.

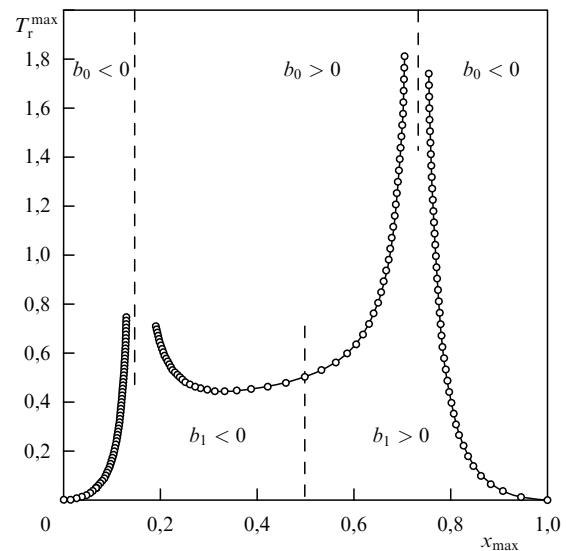


Рис. 25. Зависимость максимальной температуры распада твердого раствора $T_r^{\max} = T_{\text{decomp}}^{\max}/T^*$ от x_{\max} : левая ветвь соответствует $b_0 < 0$ и $b_1 < 0$, $0 \leq x_{\max} < 0,150$; средняя ветвь соответствует положительным значениям $b_0 > 0$, параметр b_1 может принимать любые положительные и отрицательные значения, $0,150 < x_{\max} < 0,738$; правая ветвь соответствует $b_0 < 0$ и $b_1 > 0$, $0,738 < x_{\max} \leq 1$ [201, 202].

Это различие необходимо учитывать при расчете всех параметров взаимодействия с помощью приведения объемов. Для этого кристаллическая структура одного из компонентов, участвующих в рассматриваемом фазовом равновесии, выбирается в качестве базисной и параметры элементарных ячеек других компонентов приводятся к этой структуре. Приведение проводится так, чтобы площади поверхностей приведенной и неприведенной элементарных ячеек были одинаковы, а углы и отношения периодов приведенной ячейки были такими же, как в элементарной ячейке базисной структуры. С учетом этого вычисляются периоды и объем приведенной элементарной ячейки $V_i^{\text{red},c}$, а также приведенный молярный объем $V_i^{\text{red}} = N_A V_i^{\text{red},c}/z$, необходимый для расчета энергетических параметров e_p , e_0 , e_1 и e_2 (z — число формульных единиц в элементарной ячейке). Если элементарная ячейка базисной структуры имеет углы α , β , γ и отношения периодов $a/c = m$ и $b/c = n$, а площадь поверхности неприведенной элементарной ячейки равна S , то

$$a_{\text{red}} = \left(\frac{mnS}{\sin \alpha + m \sin \beta + n \sin \gamma} \right)^{1/2} \quad (56)$$

и

$$V_i^{\text{red}} = \frac{N_A a_{\text{red}}^3 \sin \alpha \sin \beta \sin \gamma}{mnz}. \quad (57)$$

Выбор базисной кристаллической структуры является произвольным, так как приведение молярных объемов компонентов к любой одной и той же кристаллической структуре обеспечивает одинаковое соотношение между приведенными объемами V_i^{red} , т.е.

$$V_1 : V_2^{\text{red}(1)} : \dots : V_n^{\text{red}(1)} = V_1^{\text{red}(2)} : V_2 : \dots : V_n^{\text{red}(2)} = \dots \\ \dots = V_1^{\text{red}(i)} : V_2^{\text{red}(i)} : \dots : V_i : \dots : V_n^{\text{red}(i)}.$$

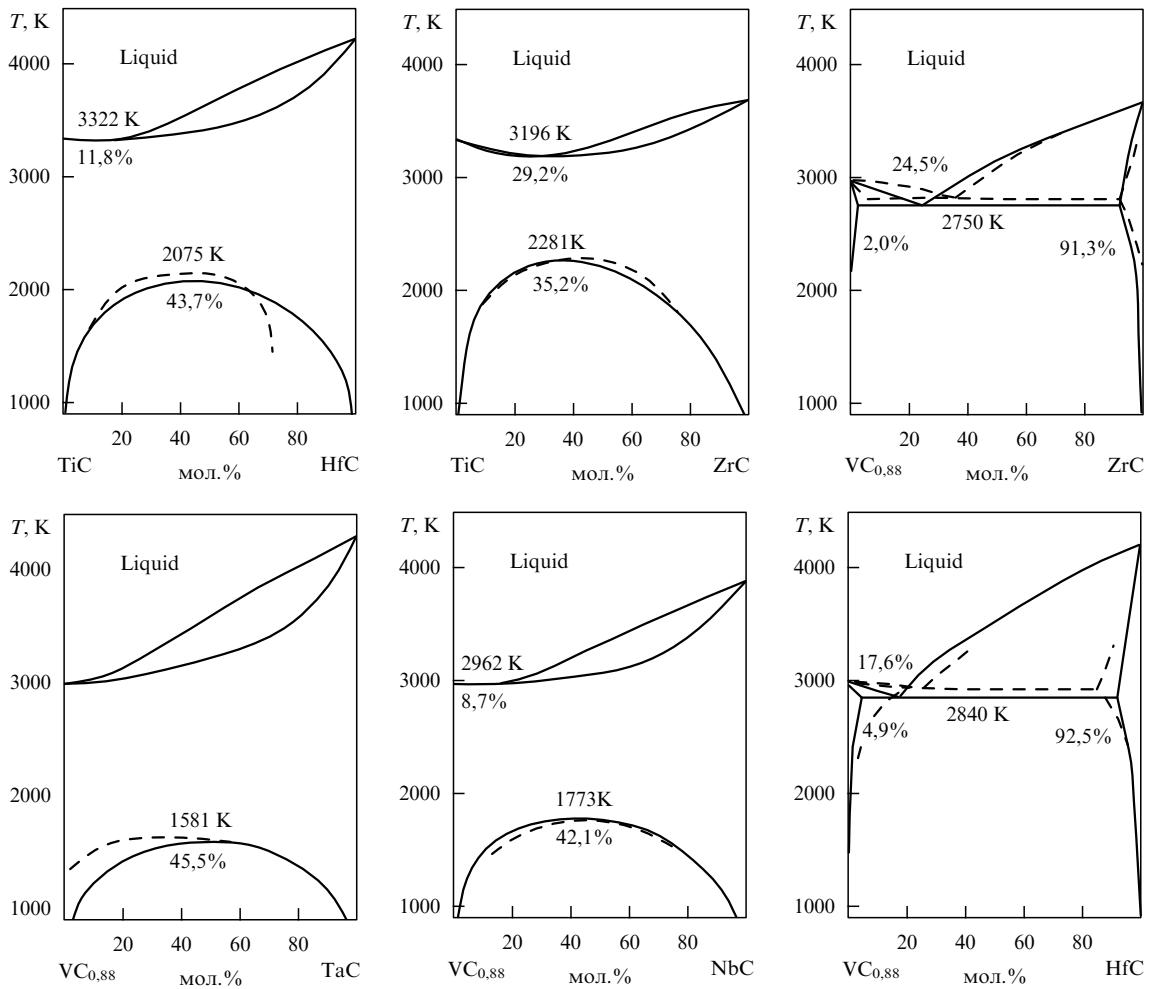


Рис. 26. Фазовые диаграммы псевдобинарных карбидных систем $\text{TiC}-\text{HfC}$, $\text{TiC}-\text{ZrC}$, $\text{VC}_{0,88}-\text{ZrC}$, $\text{VC}_{0,88}-\text{TaC}$, $\text{VC}_{0,88}-\text{NbC}$, $\text{VC}_{0,88}-\text{HfC}$ (сплошная линия — расчет [190, 193, 203]; штриховая — данные [204, 205]).

Отсюда ясно, что абсолютное значение энергетических параметров взаимодействия и энергии взаимообмена не зависит от того, к какой именно кристаллической структуре приводятся молярные объемы компонентов фазы. Действительно, из формул (42)–(45) следует, что увеличение молярного объема одного компонента в k раз или уменьшение молярного объема другого компонента во столько же раз приводит к тому же самому значению энергетического параметра e .

Описанный метод использован в работах [190–193, 203] для определения параметров взаимодействия и энергий взаимообмена в 15 псевдобинарных карбидных системах, образованных карбидами титана, циркония, гафния, ванадия, ниobia и тантала. Необходимые для расчета данные по периоду решетки, энергии атомизации, теплоте и температуре плавления, коэффициенту термического расширения и модулю сдвига этих соединений приведены в [190, 202, 203]. Рассчитанные в [190–193, 201–203] фазовые диаграммы псевдобинарных карбидных систем показаны на рис. 26–28. Монокарбиды титана, циркония, гафния, ванадия, ниobia и тантала имеют одинаковую кристаллическую структуру $B1$, поэтому при расчете энергетических параметров операция приведения объемов не проводилась.

Расчет фазовых диаграмм подтвердил ограниченную растворимость в системах $\text{VC}_{0,88}-\text{ZrC}$ и $\text{VC}_{0,88}-\text{HfC}$ (см. рис. 26) и образование непрерывного ряда твердых растворов в системах $\text{TiC}-\text{ZrC}$, $\text{TiC}-\text{HfC}$, $\text{TiC}-\text{NbC}$, $\text{TiC}-\text{TaC}$, $\text{ZrC}-\text{HfC}$, $\text{ZrC}-\text{NbC}$, $\text{ZrC}-\text{TaC}$, $\text{HfC}-\text{TaC}$, $\text{VC}_{0,88}-\text{TiC}$, $\text{VC}_{0,88}-\text{NbC}$, $\text{VC}_{0,88}-\text{TaC}$, $\text{NbC}-\text{HfC}$, $\text{NbC}-\text{TaC}$. Рассчитанные положения фазовых границ не плохо согласуются с имеющимися экспериментальными данными [204, 205] (см. рис. 26). Фазовые диаграммы девяти псевдобинарных карбидных систем (см. рис. 27, 28) были рассчитаны в [190–193, 203] впервые; экспериментально построенных фазовых диаграмм этих систем нет до сих пор.

Вид рассчитанных диаграмм состояния (см. рис. 26) согласуется с представлениями о постепенном переходе от непрерывных твердых растворов к системам с ограниченной растворимостью в твердом состоянии и эвтектикой. На характере взаимной растворимости заметно сказывается влияние размерного фактора: система $\text{VC}_{0,88}-\text{TaC}$ близка к идеальной вследствие близости атомных радиусов взаимозамещаемых металлов, тогда как в системе $\text{VC}_{0,88}-\text{HfC}$ наблюдается весьма малая ограниченная растворимость, связанная с большим различием атомных радиусов ванадия и гафния.

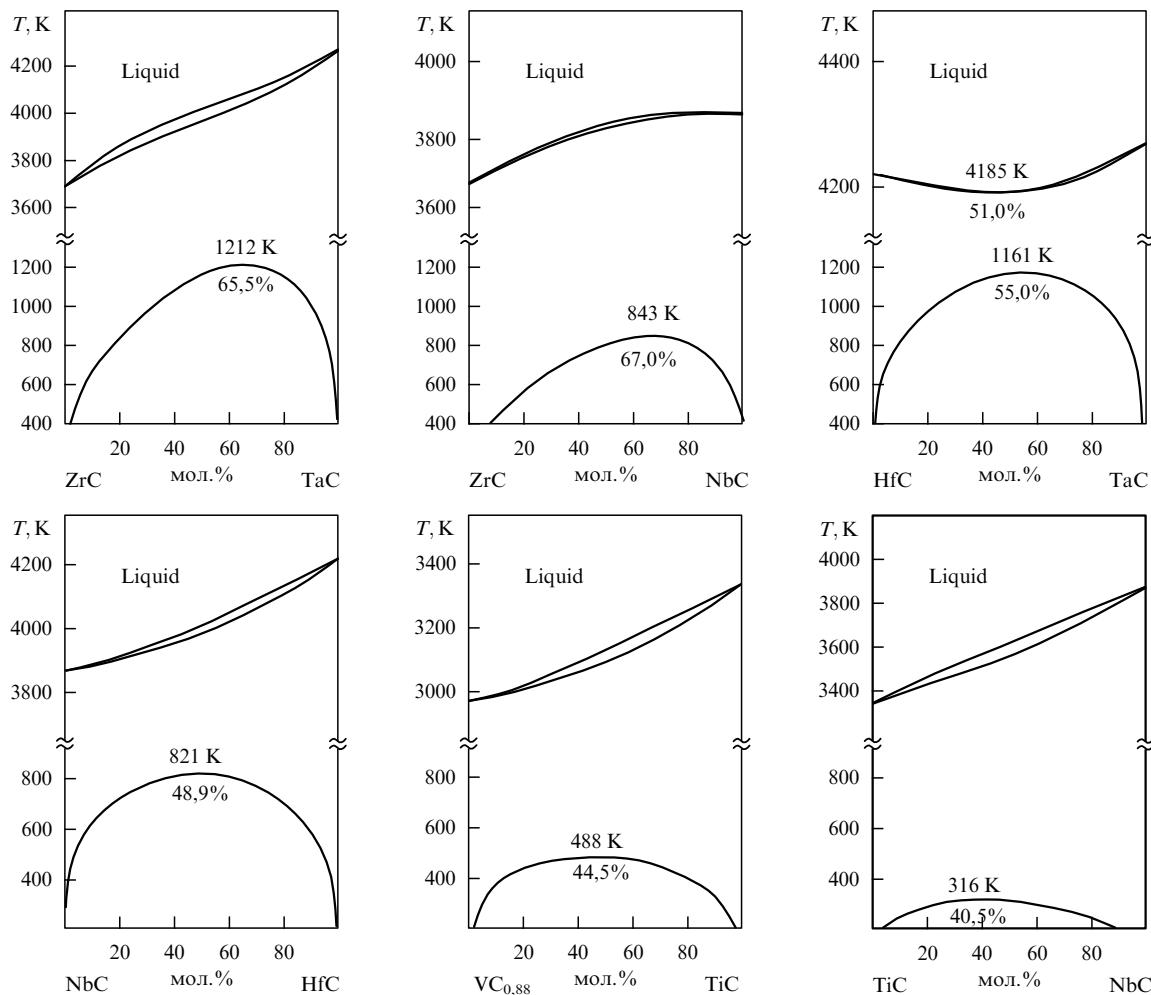


Рис. 27. Фазовые диаграммы псевдобинарных карбидных систем ZrC–TaC, ZrC–NbC, HfC–TaC, NbC–HfC, VC_{0.88}–TiC, TiC–NbC (расчет [190, 192, 193]).

Анализ фазовых равновесий позволил установить наличие скрытых областей распада в твердом состоянии в системах TiC–ZrC, TiC–HfC, VC_{0.88}–NbC, VC_{0.88}–

TaC (см. рис. 26), ZrC–TaC, ZrC–NbC, HfC–TaC, VC_{0.88}–TiC, NbC–HfC, TiC–NbC (см. рис. 27); вершинам куполов распада в этих системах соответствуют

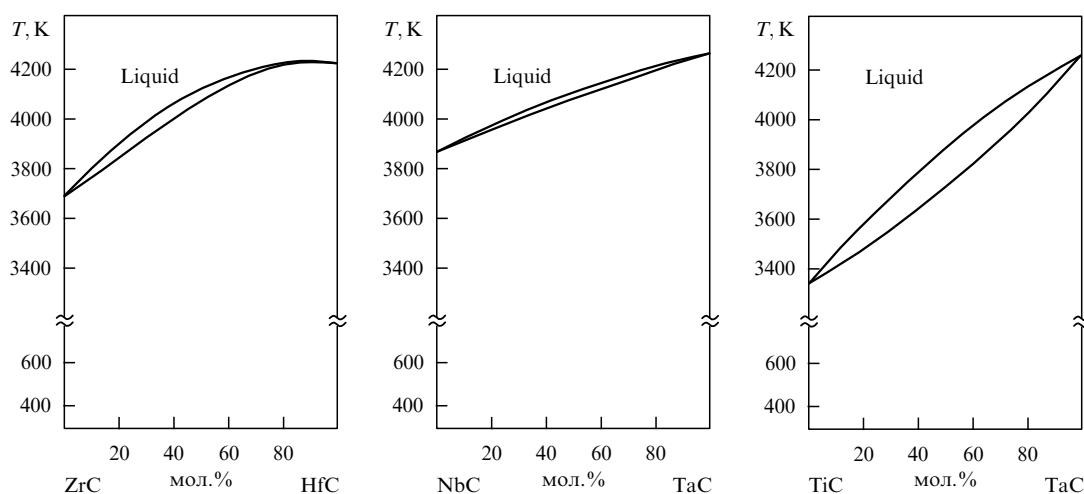


Рис. 28. Фазовые диаграммы псевдобинарных карбидных систем ZrC–HfC, NbC–TaC, TiC–TaC с растворимостью, близкой к идеальной (расчет [190, 191, 193]).

температуры 2281, 2075, 1773, 1581, 1212, 843, 1161, 488, 821 и 316 К. Ранее [206] для некоторых псевдобинарных карбидных систем были оценены температуры T_{decomp} , соответствующие вершинам скрытых областей распада в твердом состоянии; для оценки T_{decomp} твердых растворов, образованных стехиометрическими карбидами $\text{MC}_{1,0}$, использовалось выражение, аналогичное соотношению для температуры распада бинарных металлических сплавов. Согласно [206] для систем $\text{TiC}-\text{ZrC}$, $\text{TiC}-\text{HfC}$, $\text{TiC}-\text{NbC}$, $\text{ZrC}-\text{NbC}$, $\text{NbC}-\text{TaC}$ температуры T_{decomp} равны 2530, 2150, 1140, 1260 и 760 К. Результаты [190–193] и [206] по T_{decomp} близки (в пределах ошибок расчета) для систем $\text{TiC}-\text{ZrC}$ и $\text{TiC}-\text{HfC}$; для систем $\text{TiC}-\text{NbC}$, $\text{ZrC}-\text{NbC}$ и $\text{NbC}-\text{TaC}$ значения T_{decomp} [206], по-видимому, завышены. Причиной этого мог быть учет только разности теплот образования карбидов в [206], тогда как в [190–193] при расчете учитывали также молярные объемы карбидов и их изменение с температурой и ряд других характеристик.

В системах $\text{ZrC}-\text{HfC}$, $\text{NbC}-\text{TaC}$ и $\text{TiC}-\text{TaC}$ области распада отсутствуют и твердые растворы стабильны от 300 К вплоть до температур плавления (см. рис. 28).

Экспериментальные результаты [207–209] по изучению ближнего порядка в твердых растворах систем $\text{TiC}-\text{NbC}$, $\text{TiC}-\text{TaC}$, $\text{VC}_{0,88}-\text{NbC}$ методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей согласуются с рассчитанными фазовыми диаграммами этих систем. Согласно [207–209] твердые растворы $\text{Ti}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{C}$ и $\text{Ti}_{0,5}\text{Ta}_{0,5}\text{C}$, закаленные от 2200 К, имеют отрицательный параметр ближнего порядка в первой координационной сфере металлической подрешетки ($\alpha_1 = -0,06$), т.е. в этой области температур нет тенденции к распаду твердых растворов. Напротив, в твердых растворах $\text{V}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{C}$, закаленных от 2100 К, параметр α_1 положителен ($\alpha_1 = 0,01$), что указывает на склонность этих твердых растворов к распаду. Действительно, из рассчитанной фазовой диаграммы системы $\text{VC}_{0,88}-\text{NbC}$ следует, что распад в ней начинается уже при 1773 К (см. рис. 26).

В экспериментальных исследованиях фазовых равновесий в системах $\text{ZrC}-\text{TaC}$ и $\text{VC}-\text{NbC}$ [210, 211] отмечено, что расчеты [191, 192, 203], выполненные в модели субрегулярных растворов, точно предсказывают вид фазовых диаграмм этих карбидных систем.

В [191] при расчете не был обнаружен максимум температуры плавления твердых растворов систем $\text{ZrC}-\text{TaC}$ и $\text{HfC}-\text{TaC}$, образованных близкими к стехиометрии карбидами. Это согласуется с данными [196] о том, что повышенная температура плавления этих твердых растворов связана с их обеднением по углероду вследствие его преимущественного испарения при высоких температурах. Иначе говоря, максимум на температуре плавления наблюдается на твердых растворах нестехиометрических карбидов, тогда как твердые растворы стехиометрических карбидов максимума температуры плавления не имеют.

Модель субрегулярных растворов применялась для расчета фазовых границ не только в псевдобинарных карбидных системах, но также в оксидно-фторидных системах $\text{MO}-\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ($\text{MO} = \text{Al}_2\text{O}_3$, BeO , SnO_2) [212], в тройной системе $\text{Ti}-\text{B}-\text{C}$ [198–200, 213].

Общий вид рассчитанной фазовой диаграммы системы $\text{Ti}-\text{B}-\text{C}$ в области температур 300–3500 К и поверхностей ликвидуса для псевдобинарных равновесий $\text{TiC}_y-\text{TiB}_2$ и $\text{B}_4\text{C}_y-\text{TiB}_2$ этой системы показан на

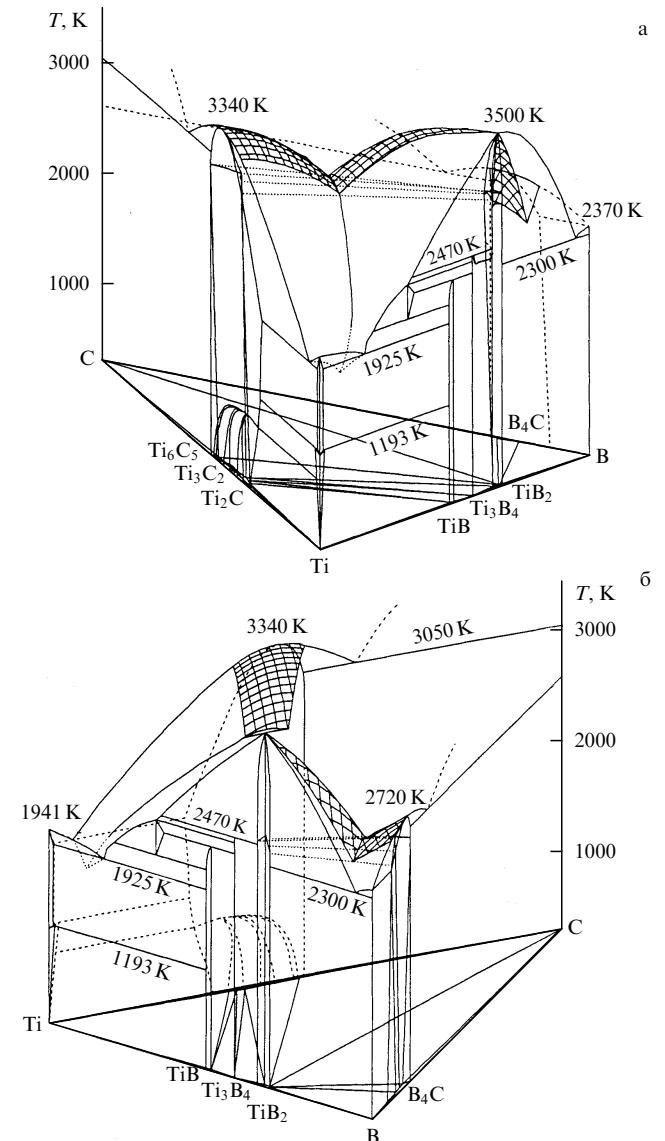


Рис. 29. Пространственная фазовая диаграмма тройной системы $\text{Ti}-\text{B}-\text{C}$ в области температур 300–3500 К [198–200, 213]: (а) вид на поверхность ликвидуса в области псевдобинарного равновесия $\text{TiC}_y-\text{TiB}_2$ (Ti_2C , Ti_3C_2 , Ti_6C_5 — упорядоченные фазы нестехиометрического карбида титана TiC); (б) вид на поверхность ликвидуса в области псевдобинарного равновесия $\text{B}_4\text{C}_y-\text{TiB}_2$.

рис. 29 [198–200, 213]. Фазовая диаграмма двойной системы $\text{Ti}-\text{C}$ с учетом упорядочения нестехиометрического карбида титана TiC_y была рассчитана методом функционала параметров порядка; псевдобинарные равновесия (включая $\text{TiC}_y-\text{TiB}_2$ и $\text{B}_4\text{C}_y-\text{TiB}_2$) были рассчитаны в модели субрегулярных растворов. При расчете равновесий с участием соединений, имеющих разную кристаллическую структуру, в [198–200] использовалась операция приведения молярных объемов.

Состав и температура эвтектики псевдобинарной системы $\text{TiC}_y-\text{TiB}_2$ зависят от содержания углерода в карбиде TiC_y . При изменении состава карбида от $\text{TiC}_{0,6}$ до $\text{TiC}_{0,8}$ температура эвтектики T_e растет от 2910 до 2961 К; дальнейшее повышение содержания углерода в TiC_y приводит к снижению T_e до 2936 К в сечении $\text{TiC}_{1,0}-\text{TiB}_2$ (рис. 30). Эвтектика содержит 40,1, 40,5 и 40,2 мол. % TiB_2 для сечений $\text{TiC}_{0,6}-\text{TiB}_2$, $\text{TiC}_{0,8}-\text{TiB}_2$ и $\text{TiC}_{1,0}-\text{TiB}_2$.

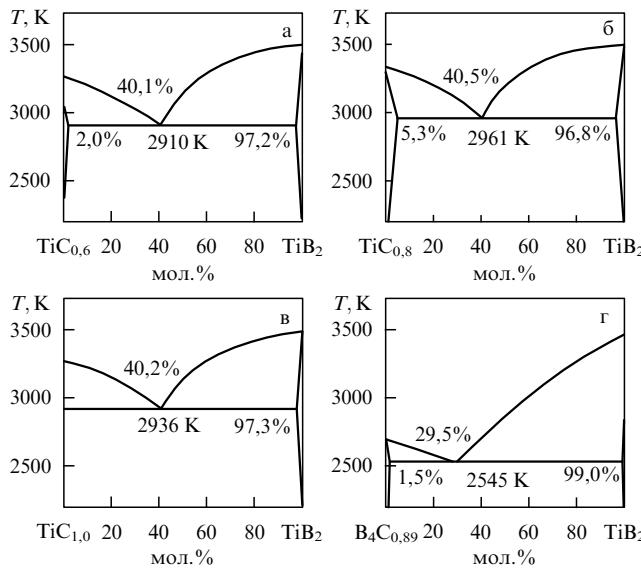


Рис. 30. Политермические псевдобинарные сечения тройной системы Ti–B–C [199, 200]: (а) TiC_{0,6}–TiB₂, (б) TiC_{0,8}–TiB₂, (в) TiC_{1,0}–TiB₂, (г) B₄C_{0,89}(B_{4,5}C)–TiB₂.

соответственно. Заметим, что без изменения состава (конгруэнтно) плавится только карбид TiC_{0,8}; карбиды титана с другим содержанием углерода плавятся инконгруэнтно, с изменением состава. В результате в сечении TiC_{0,6}–TiB₂ при повышении температуры состав карбида титана, находящегося в равновесии с жидкостью, меняется от TiC_{0,6} до TiC_{0,7} (рис. 30а); в сечении TiC_{1,0}–TiB₂ при росте температуры от 2936 до 3287 К состав карбида, находящегося в равновесии с жидкостью, меняется от TiC_{1,0} до TiC_{0,905} (рис. 30в).

Температура эвтектики псевдобинарной системы B₄C_{0,89}(B_{4,5}C)–TiB₂ равна 2545 К, эвтектика содержит 29,5 мол. % TiB₂ (рис. 30г). При отклонении состава карбида бора B₄C_{0,89} в сторону увеличения или уменьшения содержания углерода температура эвтектики псевдобинарного сечения B₄C_y–TiB₂ понижается. Рассчитанные температуры двойных эвтектик систем TiC_y–TiB₂ и B₄C_y–TiB₂ хорошо согласуются с экспериментальными результатами [94] и на 100–200 К больше, чем значения T_e , сообщаемые в работах [214, 215].

Согласно [198–200] температура тройной эвтектики β -Ti + TiB + TiC_y равна 1720 ± 20 К, что близко к опубликованным данным 1783 К [94] и 1808 К [216]. Температуры тройных эвтектик полей (TiB₂ + TiC_{1,0} + C) и (TiB₂ + B₄C_y + C) равны 2650 ± 50 и 2380 ± 50 К; T_e эвтектики (TiB₂ + TiC_{1,0} + C) составляет 2673 К [94] или 2667 К [216], а T_e тройной эвтектики (TiB₂ + B₄C_y + C) равна 2513 К [94] или 2519 К [216].

Внедрение даже небольшого (менее 1 ат.%) количества бора в нестехиометрический карбид титана приводит к его разупорядочению, поэтому в равновесии с боридами титана TiB, Ti₃B₄ и TiB₂ находится неупорядоченный карбид TiC_y. Борид титана TiB₂ существует не только с карбидом титана TiC_y, но также с углеродом С и карбидом бора B₄C. Согласно [198, 200] вид изотермического сечения тройной системы Ti–B–C сохраняется почти неизменным от 300 К вплоть до температуры 1900 К; наиболее существенное изменение связано с

разупорядочением низкотемпературных упорядоченных фаз Ti₂C, Ti₃C₂ и Ti₆C₅ карбида TiC_y при $T > 950$ К.

Результаты расчета [198–200] фазовых равновесий в тройной системе Ti–B–C хорошо согласуются с экспериментальными данными, обобщенными в [216–218], и подтверждают применимость модели субрегулярных растворов для расчета и построения фазовых диаграмм двойных, псевдобинарных и тройных систем, содержащих как стехиометрические, так и нестехиометрические соединения.

7. Заключение

Расчет фазовых диаграмм двойных систем M–C (M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) и Ti–N [26, 40, 43–47, 76] с упорядочивающимися сильно нестехиометрическими соединениями является основным результатом применения метода функционала параметров порядка. Действительно, до последнего времени в литературе отсутствовали равновесные фазовые диаграммы этих систем в широком интервале температур от 300 К до температуры плавления. С учетом этого в обзоре основное внимание было сконцентрировано на результатах теоретического и экспериментального изучения фазовых равновесий, так как данные по ближнему и дальнему порядку в нестехиометрических соединениях, по структуре и свойствам их упорядоченных фаз были уже обобщены в обзорах [28, 29, 31, 33, 36] и монографиях [1, 2, 14, 17].

Полученные результаты показывают, что метод функционала параметров порядка применим для расчета фазовых диаграмм в модельных и реальных системах с атомным упорядочением. Теоретический анализ показал, что в нестехиометрических карбидах и нитридах MX_y с базисной структурой B1 термодинамически возможно образование сверхструктур типа M₂X, M₃X₂ и M₆X₅; какие из этих сверхструктур образуются при упорядочении конкретного нестехиометрического соединения, зависит от ширины области гомогенности соединения MX_y и того, в равновесии с какими фазами находится соединение MX_y. Сверхструктуры типа M₄X₃ и M₈X₇ не могут формироваться в нестехиометрических кубических карбидах и нитридах MX_y. Исключением является карбид VC_y, в котором упорядоченная фаза V₈C₇ образуется вследствие краевого эффекта: в неупорядоченном карбиде ванадия верхней границе области гомогенности соответствует карбид MC_y с $y = 0,88$, а не $y = 1,00$, как в других нестехиометрических соединениях внедрения MX_y. Недавно [219] образование фазы V₈C₇ удалось применить для получения карбида ванадия в нанокристаллическом состоянии. Измельчение зерен карбида ванадия происходило благодаря скачкообразному росту объема элементарной ячейки при переходе беспорядок–порядок VC_y–V₈C₇.

Самые низкие температуры перехода в упорядоченное состояние имеют нестехиометрические карбиды гафния, титана и циркония HfC_y, TiC_y и ZrC_y. Это означает, что получить карбиды M^(IV)C_y переходных металлов IV группы в упорядоченном состоянии более сложно, чем карбиды ванадия, ниобия и tantalа, так как при одинаковом содержании углерода у температуры отжига, достаточные для упорядочения карбидов M^(IV)C_y, на 300–700 К ниже, чем для карбидов M^(V)C_y. В результате этого диффузионная подвижность атомов

углерода в карбидах $M^{(IV)}C_y$ будет значительно меньше, чем в карбидах $M^{(V)}C_y$. Важным фактором, влияющим на диффузионную подвижность атомов внедрения, является атомная масса металлических атомов, поскольку с увеличением атомной массы металла скорость диффузии неметаллических атомов уменьшается. Взаимный учет температур перехода и атомной массы металла дает основания считать, что среди нестехиометрических карбидов наиболее сложным объектом для упорядочения является карбид гафния HfC_y — время его отжига при температуре не выше 750 К должно составлять тысячи часов; кроме того, как отмечено в разделе 5.2, упорядочение карбида гафния очень трудно определить инструментально. Очень тяжело достичь упорядочения в карбидах tantalа и циркония TaC_y и ZrC_y .

В целом, расчет принципиально верных значений основных термодинамических характеристик фазовых переходов порядок–беспорядок и порядок–порядок в рассмотренных нестехиометрических соединениях подтверждает правильность основных посылок метода функционала параметров порядка и используемых в нем приближений. Результаты теоретического анализа и выполненных расчетов свидетельствуют о применимости этого метода для качественного и количественного описания упорядочения в твердых растворах замещения и внедрения, в нестехиометрических соединениях.

Вместе с тем нужно отметить следующее. В работах [2, 14, 26, 44] использован вариант МФПП, который обеспечивает одновременный учет только параметров дальнего порядка и обусловленных ими корреляций (или сверхструктурного ближнего порядка [114, 115]). Однако в упорядоченных фазах помимо корреляций, обусловленных дальним порядком, существуют близко-действующие корреляции, которые не исчезают при температуре перехода порядок–беспорядок, а сохраняются в неупорядоченной фазе в некотором температурном интервале выше T_{trans} , постепенно уменьшаясь с ростом температуры. Отсюда ясно, что положение фазовых границ на рассчитанных фазовых диаграммах можно уточнить, если полностью учесть ближний порядок как в упорядоченной, так и в неупорядоченной фазах. Таким образом, дальнейшее совершенствование метода функционала параметров порядка связано с дополнительным учетом эффектов ближнего порядка.

Результаты расчетов фазовых диаграмм псевдобинарных карбидных систем в модели субрегулярных растворов согласуются с имеющимися экспериментальными данными и свидетельствуют о правомерности использования этой модели для расчета фазовых диаграмм других псевдобинарных систем с полным или частичным атомным замещением.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований (проект 98-03-32856а).

Список литературы

- Гусев А И, Ремпель А А *Термодинамика структурных вакансий в нестехиометрических фазах внедрения* (Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1987)
- Гусев А И *Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений* (М.: Наука, 1991)
- Андреевский Р А, Гуров К П *ФММ* **26** 818 (1968)
- Коробейникова А В, Фадеева В И, Резницкий Л А *ЖСХ* **17** 860 (1976)
- Гусев А И и др. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **13** 1910 (1977)
- Гусев А И *ЖФХ* **53** (6) 1379 (1979)
- Гусев А И *ТВТ* **17** (6) 1232 (1979)
- Gillot B, Bouton F J. *Solid State Chem.* **32** (3) 303 (1980)
- Гусев А И *ЖФХ* **57** 1382 (1983)
- Gubanov V A et al. *J. Phys. Chem. Solids* **45** (7) 719 (1984)
- Gusev A I *Phys. Status Solidi A* **85** (1) 159 (1984)
- Гусев А И и др. *Успехи химии* **55** 2067 (1986)
- Novikov D L, Ivanovsky A L, Gubanov V A *Philos. Mag. B* **63** 1409 (1991)
- Гусев А И, Ремпель А А *Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях* (М.: Наука, 1988)
- Иванченко В И и др. *Металлофизика* **12** (1) 14 (1990)
- Tsurekawa S, Yoshinaga H *J. Jpn. Inst. Met.* **56** (2) 133 (1992)
- Ремпель А А *Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения* (Екатеринбург: Наука, 1992)
- Puska M J et al. *Phys. Rev. B* **49** 10947 (1994)
- Brauer G et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **7** 9091 (1995)
- Ильясов В В, Никифоров И Я *ФТТ* **39** 1064 (1997)
- Ogawa T et al. *J. Alloys and Compounds* **271**–**273** 347 (1998)
- Andersson S et al. *Acta Chem. Scand.* **11** 1641 (1957)
- Westman S, Nordmark C *Acta Chem. Scand.* **14** (6) 465 (1960)
- Anderson J S, in *Problems of Nonstoichiometry* (Ed. A Rabenau) (Amsterdam: North-Holland, 1970) p. 11
- Problems of Nonstoichiometry* (Ed. A Rabenau) (Amsterdam: North-Holland, 1970)
- Gusev A I, Rempel A A *Phys. Status Solidi A* **163** (2) 273 (1997)
- Gusev A I, Rempel A A, in *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides* (Eds Y G Gogotsi, R A Andreevskii) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1999) p. 47
- Gusev A I *Phys. Status Solidi B* **156** 11 (1989); **163** 17 (1991)
- Gusev A I, Rempel A A *Phys. Status Solidi A* **135** 15 (1993)
- Гусев А И *Успехи химии* **65** (5) 407 (1996)
- De Novion C H, Landesman J P *Pure and Appl. Chem.* **57** (10) 1391 (1985)
- Gusev A I, Rempel A A *J. Phys. C: Solid State Phys.* **20** 5011 (1987)
- Ремпель А А *УФН* **166** 33 (1996)
- Goretzki H *Phys. Status Solidi* **20** K141 (1967)
- Каримов И и др. *Изв. АН Узб. ССР. Сер. физ.-мат. наук* (4) 81 (1979)
- De Novion C H et al., in *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides* (Ed. R Freer) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1990) p. 329
- Lorenzelli N et al. *Solid State Commun.* **59** 765 (1986)
- Moisy-Maurice V *Structure Atomique des Carbures Non-Stoechiométriques de Métaux de Transition* (Rapport CEA-R-5127) (Gif-sur-Yvette (France): Commissariat à l'Energie Atomique, 1981)
- Липатников В Н и др. *ФТТ* **40** 1332 (1998)
- Гусев А И, Ремпель А А *ДАН* **332** 717 (1993)
- Хаенк Б *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **15** 1952 (1979)
- Obata N, Nakasawa N J. *Nucl. Mater.* **60** (1) 39 (1976)
- Гусев А И *ДАН СССР* **313** 887 (1990)
- Гусев А И *ФТТ* **32** 2752 (1990)
- Гусев А И, Ремпель А А *ЖФХ* **65** 625 (1991)
- Gusev A I, Rempel A A *J. Phys. Chem. Solids* **55** (3) 299 (1994)
- Гусев А И *ДАН* **322** 918 (1992)
- Зырянова А Н, Назарова С З, Гусев А И *ДАН* **359** (3) 348 (1998)
- Хаенк Б *Порошковая металлургия* (1) 71 (1978)
- Venables J D, Kahn D, Lye R G *Philos. Mag.* **18** 177 (1968)
- Lipatnikov B N et al. *J. Alloys and Compounds* **261** 192 (1997)
- Lipatnikov B N et al. *J. Phys.: Condens. Matter* **11** 163 (1999)
- Липатников В Н и др. *ФТТ* **41** 529 (1999)
- Billingham J, Bell P S, Lewis M H *Acta Crystallogr. A* **28** 602 (1972)
- Billingham J, Bell P S, Lewis M H *Philos. Mag.* **25** 661 (1972)
- De Novion C H, Lorenzelli N, Costa P C. R. Acad. Sci. (Ser.) B **263** 775 (1966)
- Алямовский С И и др. *ЖХХ* **13** 895 (1968)
- Арбузов М П и др. *Укр. физ. журн.* **22** (2) 291 (1977)
- Athanassiadis T, Lorenzelli N, de Novion C H *Ann. Chim. France* **12** (2) 129 (1987)
- Rafaja D et al. *J. Alloys and Compounds* **269** 60 (1998)
- Rudy E, Brukl C E J. *Am. Ceram. Soc.* **50** (5) 265 (1967)
- Lewis M H, Billingham J, Bell P S, in *Solid State Chemistry: Proc. of 5th Intern. Mater. Res. Symp.* (NBS Special Publ. 364) (Berkley, Calif.: NBS Publ., 1972) p. 1084
- Landesman J P et al. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **18** 809 (1985)
- Christensen A N *Acta Chem. Scand. A* **39** 803 (1985)

65. Ремпель А А, Гусев А И *Упорядочение в нестехиометрическом монокарбиде ниobia* (Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1983)
66. Ремпель А А и др. *ДАН СССР* **275** 883 (1984)
67. Гусев А И, Ремпель А А *ФТТ* **26** 3622 (1984)
68. Ремпель А А, Гусев А И *Кристаллография* **30** 1112 (1985)
69. Gusev A I, Rempel A A *Phys. Status Solidi A* **93** 71 (1986)
70. Хаценко Б В, Сивак О П *Кристаллография* **35** 1110 (1990)
71. Bowman A L et al. *Acta Crystallogr.* **19** (1) 6 (1965)
72. Липатников В Н, Ремпель А А, Гусев А И *ЖНХ* **33** 1860 (1988)
73. Gusev A I, Rempel A A, Lipatnikov V N *Phys. Status Solidi A* **106** 459 (1988)
74. Ремпель А А, Липатников В Н, Гусев А И *ДАН СССР* **310** 878 (1990)
75. Гусев А И, Ремпель А А, Липатников В Н *ФТТ* **33** 2298 (1991)
76. Gusev A I, Rempel A A, Lipatnikov V N *J. Phys.: Condens. Matter* **8** 8277 (1996)
77. Holmberg B *Acta Chem. Scand.* **16** 1245 (1962)
78. Lobier C, Marcon J P C. *R. Acad. Sci. Ser. C* **268** 1132 (1969)
79. Nagakura S, Kusunoki T *J. Appl. Crystallogr.* **10** (1) 52 (1977)
80. Арбузов М П, Голуб С Я, Хаценко Б В *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **13** 1779 (1977)
81. Christensen A N, Alamo A, Landesman J P *Acta Crystallogr. C* **41** 1009 (1985)
82. Хидиров И, Каримов И, Эм В Т *Докл. АН Узб. ССР* (10) 21 (1980)
83. Sundararaman D et al. *Trans. Jpn. Inst. Met.* **24** (7) 510 (1983)
84. Lengauer W, Ettmayer P *High Temp. High Pressure* **19** (6) 673 (1987); **22** (1) 13 (1990)
85. Etchessahar E et al. *J. Less-Common Met.* **167** (2) 261 (1991)
86. Priem T et al. *J. Phys. (Paris)* **50** 2217 (1989)
87. Onozuka T *Trans. Jpn. Inst. Met.* **23** (6) 315 (1982)
88. Terao N *Jpn. J. Appl. Phys.* **4** (5) 353 (1965)
89. Червяков А Ю, Соменков В А, Уманский Я С *Изв. вузов. Сер. Цветная металлургия* (5) 140 (1971)
90. Murray J L, in *Phase Diagrams of Binary Titanium Alloys* (Ed. J L Murray) (Ohio, USA: ASM Intern. Publ., 1987)
91. Андреевский А Р, Спивак И И *Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе* (Челябинск: Металлургия, 1989)
92. *Binary Alloys Phase Diagrams* (Eds T B Massalski, H Okamoto, P R Subramanian, L Kacprzak) (Ohio, USA: ASM Intern. Publ., 1990)
93. Стормс Э *Тугоплавкие карбиды* (М.: Атомиздат, 1970) [Storms E K *The Refractory Carbides* (New York: Academic Press, 1967)]
94. Rudy E *Compendium of Phase Diagram Data. Final Tech. Report AFML TR-65-2 Part V* (Wright-Patterson Air Force Base) (Ohio, USA: Metals and Ceramics Division, Air Force Materials Laboratory, 1969)
95. Тот Л *Карбиды и нитриды переходных металлов* (М.: Мир, 1974) [Toth L E *Transition Metal Carbides and Nitrides* (New York: Academic Press, 1971)]
96. Carlson O N, Ghaneya A N, Smith J F *Bull. Alloy Phase Diagrams* **6** (1) 115 (1985)
97. Кривоглаз М А, Смирнов А А *Теория упорядочивающихся сплавов* (М.: Физматгиз, 1958)
98. Хачатуриян А Г *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов* (М.: Наука, 1974) [Khachaturian A G *Theory of Structural Transformations in Solids* (New York: John Wiley & Sons, 1983)]
99. Kikuchi R *Phys. Rev.* **81** 988 (1951)
100. Kurata M, Kikuchi R, Watari T *J. Chem. Phys.* **21** 434 (1953)
101. Kikuchi R, Brush S G *J. Chem. Phys.* **47** 195 (1967)
102. Hijmans J, de Boer J *Physica* **21** (6) 471 (1955)
103. Вакс В Г, Зинченко В И, Шнейдер В Е *УФН* **141** 629 (1983)
104. Голосов В С *Изв. вузов. Сер. Физика* (8) 64 (1976)
105. Fowler R H, Guggenheim E A *Statistical Thermodynamics* (Cambridge: University Press, 1939)
106. Bethe H A *Proc. R. Soc. London Ser. A* **150** 552 (1935)
107. Gusev A I, Rempel A A *Phys. Status Solidi B* **131** 43 (1985); **140** 335 (1987)
108. Gusev A I *Philos. Mag. B* **60** 307 (1989)
109. Гусев А И, Ремпель А А *ЖФХ* **60** 1349 (1986)
110. Ремпель А А, Гусев А И *ЖФХ* **60** 1353 (1986)
111. Соболь И М *Метод Монте-Карло* (М.: Наука, 1985)
112. Гусев А И, Ремпель А А, Липатников В Н *ЖФХ* **61** 916 (1987)
113. Гусев А И *ДАН СССР* **311** 631 (1990)
114. Ремпель А А, Гусев А И *ФТТ* **32** 16 (1990)
115. Rempel A A, Gusev A I *Phys. Status Solidi B* **160** 389 (1990)
116. Болгар А С, Турчанин А Г, Фесенко В В *Термодинамические свойства карбидов* (Киев: Наукова думка, 1973)
117. Болгар А С, Литвиненко В Ф *Термодинамические свойства нитридов* (Киев: Наукова думка, 1980)
118. Kornilov A N et al. *J. Chem. Thermodyn.* **9** 629 (1977)
119. Назарова С З, Гусев А И *Стехиометрические твердые растворы карбидов ниobia и тантала и их свойства* (Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1987)
120. Barin I *Thermochemical Data of Pure Substances* Third ed. (Weinheim: VCH, 1995)
121. Волкова Н М, Гельд П В, в кн. *Химия соединений редких тугоплавких элементов* (Труды Института химии УФАН СССР. Вып. 14, с. 41–46) (Свердловск: УФАН СССР, 1967)
122. Турчанин А Г и др. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **10** 1619 (1974)
123. Уикс К Е, Блок Ф Е *Термодинамические свойства 65 элементов, их окислов, галогенидов, карбидов и нитридов* (М.: Металлургия, 1965) [Wicks C E, Block F E *Thermodynamic Properties of 65 Elements, Their Oxides, Halides, Carbides and Nitrides* (US Bureau of Mines, Bulletin 605) (Washington: US Government Printing Office, 1963)]
124. Войтович Р Ф *Тугоплавкие соединения: термодинамические характеристики* (Киев: Наукова думка, 1971)
125. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* (Справочник в 4-х т.) (Под ред. В П Глушко) (М.: Наука, 1979, т. II, кн. 2; 1982, т. IV, кн. 2)
126. Wriedt H A, Murray J L *Bull. Alloy Phase Diagrams* **8** (4) 378 (1987)
127. Othani H, Hillert M *CALPHAD* **14** (3) 289 (1990)
128. Enomoto M J *Phase Equilibria* **17** (2) 237 (1996)
129. Jonsson S *PhD Thesis* (Stockholm (Sweden): Royal Institute of Technology, 1992)
130. Арбузов М П и др. *Укр. физ. журн.* **19** 497 (1974)
131. Эм В Т и др. *Кристаллография* **20** 320 (1975)
132. Ремеев А Ш, Каримов И А *Изв. АН Узб. ССР. Сер. физ.-мат. наук* (2) 87 (1986)
133. Хаценко Б В, Куцоль В В *Кристаллография* **34** 1513 (1989)
134. Хаценко Б В и др. *Порошковая металлургия* (6) 63 (1990)
135. Moisy-Maurice V et al. *Acta Metall.* **30** 1769 (1982)
136. Lipatnikov V N, Rempel A A, Gusev A I *Intern. J. Refract. Metals and Hard Mater.* **15** (1–3) 61 (1997)
137. Moisy-Maurice V et al. *Solid State Commun.* **39** 661 (1981)
138. Priem T *Etude de L'ordre a Courte Distance Dans les Carbures et Nitrures Nonstoehio-Metriques de Metaux de Transition par Diffusion Diffuse de Neutrons* (Rapport CEA-R-5499) (Gif-sur-Yvette (France): Commissariat a l'Energie Atomique, 1989)
139. Landesman J P et al. *J. Phys. (Paris)* **46** 1001 (1985)
140. Priem T et al. *Physica B* **156/157** 47 (1989)
141. Clapp P C, Moss S C *Phys. Rev.* **142** 418 (1966)
142. Fletcher R, Powell M J D *The Comput. J.* **6** (2) 163 (1963)
143. Livet F *Acta Metall.* **35** 2915 (1987)
144. Kikuchi R J *Phys. Colloq.* **38** C7-307 (1977)
145. Fineil A "Contribution a l'étude des effets d'ordre dans le cadre du modèle d'Ising: états de base et diagrammes de phase" *PhD Thesis*. (Paris (France): Université Pierre et Marie Curie, 1987)
146. Джалагадзе Н В, Эристави Б Г, Майсурадзе Н И, Кутелия Э Р *ФММ* **86** (1) 85 (1998)
147. Емельянов А Н *ФТТ* **38** 3678 (1996)
148. Липатников В Н, Гусев А И *Письма в ЖЭТФ* **69** 631 (1999)
149. Емельянов А Н *TBT* **28** 269 (1990)
150. Карпов А В, Кобяков В П, Черноморская Е А *Неорган. материалы* **31** 655 (1995)
151. Карпов А В, Кобяков В П *TBT* **34** 965 (1996)
152. Guo B C, Kerns K P, Castleman A W *Science* **255** 1411 (1992)
153. Елецкий А В, Смирнов Б М *УФН* **165** 977 (1995)
154. Guo B C et al. *Science* **256** 515 (1992)
155. Wei S et al. *J. Phys. Chem.* **96** 4166 (1992)
156. Pilgrim J S, Duncan M A J *Am. Chem. Soc.* **115** 6958 (1993)
157. Wei S et al. *J. Am. Chem. Soc.* **116** 4475 (1994)
158. Guo B C, Castleman A W *Adv. Met. Semicond. Clusters* **2** 137 (1994)
159. Lorenzelli R, de Dieuleveult I *J. Nucl. Mater.* **29** 349 (1969)
160. Gusev A I *Phys. Status Solidi A* **111** 443 (1989)
161. Зырянова А Н, Гусев А И *ЖФХ* **72** 2234 (1998)
162. Гусев А И, Зырянова А Н *Письма в ЖЭТФ* **69** 296 (1999)
163. Huang W Z *Metalldk.* **82** 174 (1991)
164. Гусев А И *ДАН* **365** 644 (1999)
165. Гусев А И *ЖФХ* **74** 595 (2000)
166. Волкова Н М, Гельд П В, Алямовский С И *ЖНХ* **10** 1758 (1965)
167. Emmons G H, Williams W S *J. Mater. Sci.* **18** 2589 (1983)
168. Shacklette L W, Williams W S *Phys. Rev. B* **7** 5041 (1973)
169. Hiraga K *Philos. Mag.* **27** 1301 (1973)

170. Wiesenberger H, Lengauer W, Ettmayer P *Acta Mater.* **46** 651 (1998)
171. Yvon K, Rieger W, Nowotny H *Monatsh. Chem.* **97** 689 (1966)
172. Smith J F, in *Phase Diagrams of Binary Vanadium Alloys* (Ed. J F Smith) (Ohio USA: ASM Intern. Publ., 1989) p. 33
173. Липатников В Н, Гусев А И, в кн. *Тезисы докладов 5-го Всесоюзн. совещания по химии, технологии и применению ванадиевых соединений* (г. Чусовой, 1987) Ч. 1 (Свердловск: Изд-во УНЦ АН СССР, 1987) с. 166
174. Smith J F, Carlson O N, de Avillez R R *J. Nucl. Mater.* **148** (1) 1 (1987)
175. Storms E K, Calkin B, Yencha A *High-Temp. Sci.* **1** (4) 430 (1969)
176. Venables J D, Meyerhoff M H, in *Solid State Chemistry: Proc. of 5th Intern. Mater. Res. Symp.* (NBS Special Publ. 364) (Berkley, Calif.: NBS Publ., 1972) p. 583
177. Dy L C, Williams W S *J. Appl. Phys.* **53** 8915 (1982)
178. Landesman J P *Etude de la Stabilite et Phases Ordonnees dans les Carbures et Nitrides Sous-Stoechiometriques de Metaux de Transition* (Rapport CEA-R-5342) (Gif-sur-Yvette (France): Commissariat a l'Energie Atomique, 1986)
179. Gusev A I, Remppel A A *Phys. Status Solidi A* **84** 527 (1984)
180. Yvon K, Pathe E *Acta Crystallogr. B* **26** 149 (1970)
181. Гусев А И, Ремпель А А, Липатников В Н *ЖФХ* **64** 2343 (1990)
182. Gusev A I, Remppel A A, Lipatnikov V N *Phys. Status Solidi B* **194** 467 (1996)
183. Lipatnikov V N, Remppel A A, Gusev A I, in *Collected Abstr. of Intern. Conf. "Advanced Methods in X-ray and Neutron Structure Analysis of Materials"* (Praha (Czechoslovakia), 1990) p. 95
184. Lengauer W, Ettmayer P *Rev. Chim. Miner.* **24** 707 (1987)
185. Lengauer W, Ettmayer P *Mater. Sci. Eng. A* **105/106** 257 (1988)
186. Lengauer W *J. Solid State Chem.* **91** (2) 279 (1991)
187. Lengauer W *Acta Metall. Mater.* **39** 2985 (1991)
188. Lengauer W, Ettmayer P *J. Phase Equilibria* **14** (1) 162 (1993)
189. Alamo A, de Novion C H, in *7th Intern. Conf. Solid Compounds of Transition Elements* (Grenoble (France), 1982) Paper II A1
190. Гусев А И *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **20** 1132 (1984)
191. Гусев А И *ЖФХ* **59** 579 (1985)
192. Гусев А И, в кн. *Расчеты и экспериментальные методы построения диаграмм состояния* (М.: Наука, 1985) с. 42
193. Gusev A I, in *VIII Intern. Pulvermet. Tagung Bd. 3* (Dresden (GDR): Zentralinstitut Festkörperforschung und Werkstoffforschung, 1985) Vortrage. S. 169
194. Кауфман Л, Бернштейн Х *Расчет диаграмм состояния с помощью ЭВМ* (М.: Мир, 1972) [Kaufman L, Bernstein H *Computer Calculation of Phase Diagrams* (New York: Academic Press, 1970)]
195. Ормонт Б Ф *ДАН СССР* **106** 687 (1956)
196. Андриевский Р А, Ланин А Г, Рымашевский Г А *Прочность тугоплавких соединений* (М.: Металлургия, 1974)
197. Гусев А И, Зырянова А Н *ДАН* **354** 493 (1997); *ЖФХ* **72** 793 (1998)
198. Гусев А И *ДАН* **350** 209 (1996)
199. Гусев А И *ЖФХ* **71** 1177 (1997)
200. Gusev A I *J. Solid State Chem.* **133** (1) 205 (1997)
201. Ремпель С В, Гусев А И *ДАН* **367** (1) 85 (1999)
202. Ремпель С В, Ремпель А А, Гусев А И *ЖФХ* **74** 482 (2000)
203. Ремпель А А, Гусев А И, Швейкин Г П *ЖФХ* **58** 2163 (1984)
204. Kieffer R *J. Inst. Metals* **97** (6) 164 (1969)
205. Kieffer R et al. *Monatsh. Chem.* **99** 1020 (1968)
206. Федоров Э М, Андриевский Р А *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **15** 454 (1979)
207. Уманский Я С, Мюллер А С *Изв. вузов. Сер. Черная металлургия* (7) 130 (1969)
208. Уманский Я С, Мюллер А С *Изв. вузов. Сер. Черная металлургия* (1) 128 (1970)
209. Иверонова В И, Кацнельсон А А *Близкий порядок в твердых растворах* (М.: Наука, 1977)
210. Шурин А К и др. *Порошковая металлургия* (1) 56 (1987)
211. Шурин А К и др. *Порошковая металлургия* (8) 67 (1987)
212. Милова Г Д, Гусев А И *Распавы* **5** 79 (1991)
213. Gusev A I, in *Proc. of the ISBB'96 — 12th Intern. Symp. on Boron, Borides and Related Compounds (25–30 August 1996, Baden, Austria)* (Wien (Austria): Universitat Wien, 1996) p. 23
214. Орданьян С С, Унрод В И, Августинник А И *Порошковая металлургия* (9) 40 (1975)
215. Портной К И, Самсонов Г В, Фролова К И *ЖПХ* **33** 577 (1960)
216. Duschanek H, Rogl P, Lukas H L *J. Phase Equilibria* **16** (1) 46 (1995)
217. Schouler M, Dicarroir M, Bernard C *Rev. Intern. Hautes Temp. Refr.* **20** (4) 261 (1983)
218. Villars P, Prince A, Okamoto H *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams* Vol. 5 (Metals Park, Ohio, USA: ASM Publication, 1995) p. 5373
219. Ремпель А А, Гусев А И *Письма в ЖЭТФ* **69** 436 (1999)

Order-disorder transformations and phase equilibrium in strongly nonstoichiometric compounds

A.I. Gusev

Institute of Solid State Chemistry, Ural Division, Russian Academy of Sciences

Pervomaiskaya 91, 620219 Ekaterinburg, Russian Federation

Tel. (7-3432) 49-35 23

Fax (7-3432) 74-44 95

E-mail: gusev@ihim.uran.ru, gusev@chem.ural.ru

Data on order-disorder phase transformations in strongly nonstoichiometric carbides and nitrides MX_y ($X = C, N$) of group IV and V transition metals at temperatures below 1300–1400 K are reviewed. The order-parameter functional method as applied to atomic and vacancy ordering in strongly nonstoichiometric MX_y compounds and to phase equilibrium calculations for $M-X$ systems is discussed. Phase diagram calculations for the Ti–C, Zr–C, Hf–C, V–C, Nb–C, Ta–C, Ti–N, and Ti–B–C systems (with the inclusion of the ordering of nonstoichiometric carbides and nitrides) and those for pseudobinary carbide $M^{(1)}C-M^{(2)}C$ systems are presented. Heat capacity, electrical resistivity and magnetic susceptibility changes at reversible order-disorder phase transformations in nonstoichiometric carbides are considered.

PACS numbers: 61.72.Ji, 64.60.Cn, 81.30.Dz

Bibliography — 219 references

Received 27 July 1999