

ОБЗОРЫ АКТУАЛЬНЫХ ПРОБЛЕМ

Анизотропия упругих свойств сильно нестехиометрических неупорядоченных кубических карбидов MC_y ($M = \text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta}$) и монооксидов MO_y ($M = \text{Ti, V, Nb}$)

С.И. Садовников, А.И. Гусев

В последние годы достигнут значительный прогресс в изучении анизотропии упругих свойств неупорядоченных нестехиометрических кубических карбидов MC_y ($M = \text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta}$) и монооксидов MO_y ($M = \text{Ti, V, Nb}$). Состав нестехиометрических кубических соединений MX_y ($X = \text{C, O}$) определяет их электронную структуру, механические (упругие) свойства и возможные области применения в современной технике. В настоящем обзоре обобщены последние достижения в полумпирической оценке упругих характеристик нестехиометрических кубических соединений. Впервые систематизированы основные результаты по зависимостям упругих констант c_{ij} от состава неупорядоченных нестехиометрических кубических карбидов MC_y ($M = \text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta}$) и монооксидов MO_y ($M = \text{Ti, V, Nb}$). Рассмотрено влияние нестехиометрии на упругую анизотропию карбидов и монооксидов. Показано, что максимумы и минимумы пространственных трёхмерных распределений упругих модулей обсуждаемых нестехиометрических кубических соединений наблюдаются в эквивалентных направлениях $[\pm 100]$, $[0 \pm 10]$, $[00 \pm 1]$ или направлениях $[\pm 1 \pm 1 \pm 1]$ соответственно. Установлено, что среди рассмотренных нестехиометрических соединений наибольшей анизотропией упругих свойств обладает кубический монооксид титана TiO_y , который по соотношению модулей сдвига и всестороннего сжатия является пластичным материалом. Предложена эмпирическая связь между константами упругой жёсткости c_{ij} нестехиометрических кубических карбидов MC_y и их температурой плавления.

Ключевые слова: нестехиометрия, дефектность подрешётки неметаллов, анизотропия упругих свойств, температура плавления

PACS numbers: 46.25.-y, 46.35.+z, 62.20.D-, 62.20.de

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2025.08.039994>

Содержание

1. Введение (149).
 2. Учёт нестехиометрии для оценки упругих констант кубических соединений MX_y (151).
 3. Анизотропия упругости нестехиометрических карбидов MC_y (153).
 4. Анизотропия упругости кубических монооксидов TiO_y , VO_y и Nb_3O_3 (161).
 5. Температуры плавления нестехиометрических карбидов TiC_y , ZrC_y и HfC_y как функции их упругих констант (169).
 6. Заключение (170).
- Список литературы (171).

С.И. Садовников*, А.И. Гусев**

Институт химии твёрдого тела УрО РАН,
ул. Первомайская 91, 620990 Екатеринбург, Российская Федерация
E-mail: *sadvnikov@ihim.uran.ru, **gusev@ihim.uran.ru

Статья поступила 23 мая 2025 г.,
после доработки 9 июля 2025 г.

1. Введение

Подавляющее большинство твёрдых тел не имеет областей гомогенности и существенных отклонений состава от стехиометрии. Интенсивные исследования карбидов, нитридов, оксидов и сульфидов переходных металлов, проведённые в первой половине XX в., выявили существование нестехиометрических фаз с широкими областями гомогенности. Известна группа сильно нестехиометрических соединений, характеризующихся наличием весьма широких областей гомогенности [1–4]. К сильно нестехиометрическим соединениям относятся, в частности, кубические и гексагональные карбиды, нитриды и оксиды переходных металлов IV–VI групп. Особенно широкие области гомогенности имеют неупорядоченные кубические карбиды титана, циркония, гафния, ниобия и тантала, все свойства которых заметно изменяются в областях гомогенности при сохранении неизменной кубической структуры. Особый интерес представляют карбиды, которые обладают самой высокой твёрдостью и тугоплавкостью среди всех твердофазных веществ. Благодаря сочетанию высоким механических и термиче-

ских свойств (особенно очень большой твёрдости, высокой термической и коррозионной стойкости, высокой тепло- и электропроводности) карбиды имеют очень большой потенциал для технического применения.

Влияние нестехиометрии на упругие свойства нестехиометрических соединений до недавнего времени в литературе не обсуждалось. Все свойства нестехиометрических соединений, в том числе карбидов MC_y , зависят от их состава. Поэтому для учёта влияния нестехиометрии на упругие свойства нестехиометрических соединений MX_y ($X = C, N, O$) их характеристики необходимо представить в виде функций состава (относительного содержания неметаллических внедрённых атомов X) $y = X/M$. Имеющиеся многочисленные экспериментальные данные, обобщённые в книгах [1–8] и обзорах [9–12], ясно указывают на зависимость механических и упругих свойств нестехиометрических карбидов MC_y со структурой B1 от относительного содержания углерода y . Действительно, отклонение состава неупорядоченных карбидов от стехиометрии сопровождается изменением модулей упругости E , B и G , а также коэффициента Пуассона μ [1–7, 11]. Монокристаллы кубических соединений, в том числе карбидов и оксидов, обладают анизотропией упругих свойств, поскольку их упругие свойства одинаковы только вдоль главных осей [100], [010] и [001], но различаются в зависимости от направления $[hkl]$ из-за различий в атомных упаковках. Например, расчёт пространственного распределения модуля Юнга E_{hkl} стехиометрического нитрида титана $TiN_{1,0}$ и карбида титана $TiC_{1,0}$ из первых принципов был проведён в работе [13].

Трёхмерные пространственные распределения модулей упругости Юнга E_{hkl} стехиометрических карбидов титана $TiC_{1,0}$, хрома $CrC_{1,0}$, ниобия $NbC_{1,0}$, молибдена $MoC_{1,0}$ и гафния $HfC_{1,0}$ были рассчитаны и построены в работе [14]. В работе [15] с использованием первопринципных расчётов методом функционала плотности (DFT) совместно с кубическим (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) экваторным монооксидом титана TiO исследована анизотропия упругих свойств оксидов TiO_2 , Ti_2O_3 , Ti_3O и Ti_3O_5 и построены пространственные распределения модуля упругости Юнга E_{hkl} этих оксидов в зависимости от направления $[hkl]$. Трёхмерные распределения модуля упругости Юнга E_{hkl} и модулей сдвига G_{hkl} стехиометрических карбидов циркония $ZrC_{1,0}$ и гафния $HfC_{1,0}$ для различных температур от 600 до 2400 К были рассчитаны методом DFT и построены в работе [16]. В работе [17] были рассчитаны и построены трёхмерные пространственные распределения модулей упругости Юнга E_{hkl} и модулей сдвига G_{hkl} , а также коэффициента Пуассона μ_{hkl} стехиометрических карбидов ниобия, тантала и титана.

Согласно теории упругости [18–20], матрица (C) упругих констант жёсткости кубических кристаллов включает в себя три независимые упругие константы c_{11} , c_{12} и c_{44} и имеет вид

$$(C) = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{11} & c_{12} & 0 & 0 & 0 \\ c_{12} & c_{12} & c_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & c_{44} \end{pmatrix}. \quad (1a)$$

Обратная матрица (S) констант упругой податливости s_{ij} кубических кристаллов имеет аналогичный вид и вклю-

чает три константы упругой податливости s_{11} , s_{12} и s_{44} :

$$(S) = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{11} & s_{12} & 0 & 0 & 0 \\ s_{12} & s_{12} & s_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & s_{44} \end{pmatrix}. \quad (16)$$

Таким образом, для определения анизотропии упругих свойств нестехиометрических кубических карбидов MC_y необходимо знать, как изменяются упругие константы жёсткости c_{11} , c_{12} и c_{44} или упругие константы податливости s_{11} , s_{12} и s_{44} в зависимости от относительного содержания углерода y .

Теоретические расчёты упругих характеристик и констант упругой жёсткости c_{ij} имеются только для стехиометрических кубических монокристаллов карбидов $MC_{1,0}$. Теоретические оценки упругих свойств стехиометрических кубических карбидов, выполненные в работах [21–46] и других, получены, как правило, в различных вариантах теории функционала плотности с использованием приближения локальной плотности (LDA) и обобщённого градиентного приближения (GGA) для обменно-корреляционных потенциалов при 0 К. В последнее время поиск возможных стабильных фаз нестехиометрических соединений, в том числе карбидов, осуществляется также с помощью эволюционного алгоритма, реализованного в программе USPEX (Universal Structure Predictor: Evolutionary Xtallography) [47]. Упругие свойства прогнозируемых карбидных фаз оцениваются путём расчёта коэффициентов тензора упругости с использованием метода конечных разностей [48], реализованного в программном пакете VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) [49, 50]. Однако в рамках этих программных продуктов можно оценить упругие свойства только упорядоченных карбидных фаз, тогда как упругие свойства неупорядоченных нестехиометрических карбидов остаются неизвестными. Кроме того, результаты теоретических расчётов упругих констант жёсткости одного и того же стехиометрического карбида $MC_{1,0}$ существенно различаются. Например, упругие константы жёсткости c_{ij} стехиометрического карбида титана $TiC_{1,0}$, рассчитанные в 12 различных теоретических работах, различаются на 26–38 % [51]. На рисунке 1 в качестве примера показаны распределения модуля Юнга E_{hkl} в плоскости (100) для стехиометрического карбида $TiC_{1,0}$, построенные на основе упругих констант жёсткости c_{11} , c_{12} , c_{44} , представленных в теоретических расчётах [14, 17, 52], выполненных методом DFT в приближении GGA экспериментальным методом GA. Видно, что результаты теоретических расчётов различаются весьма существенно.

Экспериментальным методом изучения упругости карбидов может служить резонансная ультразвуковая (УЗ) спектроскопия. В общем случае её применение позволяет получить полный набор модулей упругости неразрушающим способом. Исследования карбидов методом УЗ-спектроскопии или резонансной УЗ-спектроскопии позволяют определить их механические свойства, включая упругие постоянные. УЗ-спектроскопия основана на изучении распространения УЗ-волн через материал. В случае карбидов ультразвуковые волны могут быть использованы для измерения времени их прохождения через образец и для определения скорости их рас-

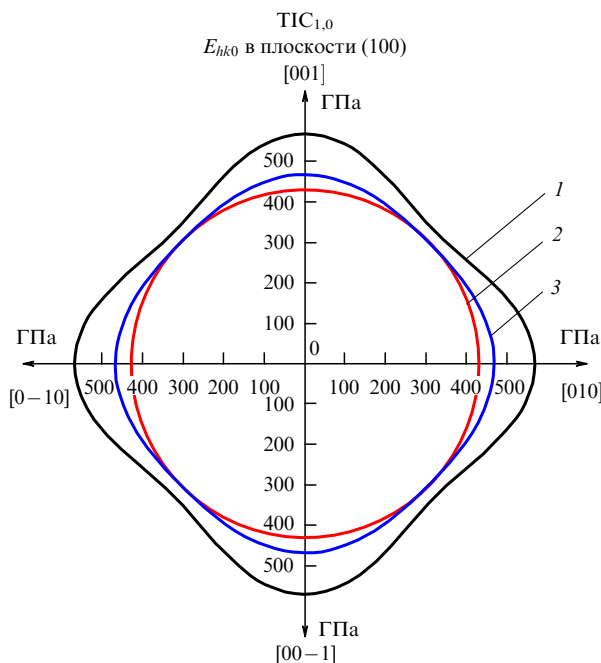


Рис. 1. Различия в распределениях 1, 2 и 3 модуля Юнга E_{hkl} в плоскости (100) стехиометрического карбида $\text{TiC}_{1.0}$, построенных на основе упругих констант жёсткости c_{11} , c_{12} и c_{44} , представленных в теоретических расчётах [14, 17, 52] соответственно.

пространения, связанной с такими упругими свойствами карбидов, как модуль Юнга, модуль сдвига и коэффициент Пуассона. Преимуществом использования УЗ-методов для исследования карбидов является их неразрушающий характер и возможность изучения в широком диапазоне температур. В целом, УЗ-спектроскопия и резонансная УЗ-спектроскопия являются полезными инструментами для изучения механических свойств карбидов. Однако авторам неизвестны работы по применению ультразвуковой спектроскопии к нестехиометрическим неупорядоченным карбидам. Она применяется при изучении композиционных материалов типа $\text{SiC}-\text{AlN}$, $\text{TiC}-\text{TiNi}$.

Теоретические расчёты упругих характеристик и констант упругости c_{ij} имеются только для стехиометрических кубических карбидов $\text{MC}_{1.00}$ и других упорядоченных карбидных фаз при 0 К. Электронная структура сильно нестехиометрических систем является очень сложной и её расчёт в разных вариантах теории функционала плотности (DFT) требует введения многих дополнительных приближений и упрощений, приводящих к неточным конечным результатам оценки упругих свойств обсуждаемых сильно нестехиометрических карбидных фаз. Кроме того, точность приближений LDA и GGA, широко используемых в DFT-расчётах, зависит от выбора описываемой системы и выбора подходящего функционала для конкретной системы. Недостаточно высокая энергия отсечки может привести к неточным результатам. Использование псевдопотенциалов для моделирования валентных электронов может привести к ошибкам в расчёте электронной структуры, особенно для d- и f-элементов.

Анизотропия упругих свойств присуща не только кубическим карбидам и оксидам переходных металлов. Как пример можно упомянуть сульфид серебра — ар-

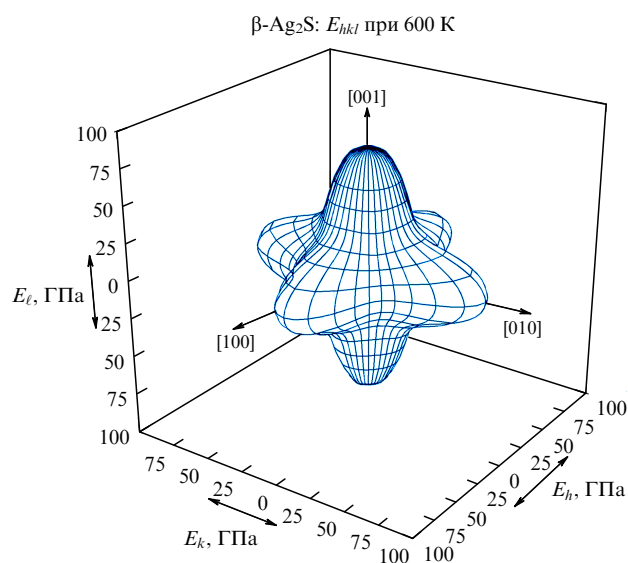


Рис. 2. Пространственное распределение модуля упругости E_{hkl} кубического сульфида серебра — аргентита $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$, — при температуре 600 К [54].

гентит $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ с кубической (пр. гр. $Im\bar{3}m$) структурой. Анизотропия упругости этого соединения ранее была изучена в работах [53, 54], где были рассчитаны скорости продольных и поперечных упругих колебаний, на их основе были найдены константы упругой жёсткости c_{11} , c_{12} и c_{44} и построено пространственное распределение модуля упругости E_{hkl} кубического сульфида серебра $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ при температуре 600 К, показанное на рис. 2.

2. Учёт нестехиометрии для оценки упругих констант кубических соединений MX_y

В работах [51, 55–60] предложен полуэмпирический метод оценки упругих констант c_{ij} неупорядоченных нестехиометрических карбидов MC_y , имеющих кубическую структуру B1, в зависимости от их состава с использованием совместного критического анализа экспериментальных результатов по механическим свойствам карбидов с различным содержанием углерода и теоретических данных по упругим константам стехиометрических карбидов $\text{MC}_{1.0}$. Кратко суть данного подхода заключается в следующем.

Первым шагом является определение количественных зависимостей модулей упругости карбида MC_y от содержания углерода, которые находятся путём аппроксимации соответствующих экспериментальных данных для рассматриваемого карбида. Эти модули представляют собой объёмный модуль упругости B и модуль сдвига G . Зависимости указанных модулей от содержания углерода y в карбиде MC_y следующие:

$$B(y) = B_{y=1} F_B(y), \quad (2)$$

$$G(y) = G_{y=1} F_G(y), \quad (3)$$

где $B_{y=1}$ и $G_{y=1}$ — значения модулей всестороннего сжатия и сдвига стехиометрического карбида $\text{MC}_{1.0}$, полученные путём аппроксимации, а $F_B(y)$ и $F_G(y)$ — функции, аппроксимирующие зависимости этих моду-

лей от состава карбида MC_y с учётом значений $B_{y=1}$ и $G_{y=1}$. Модули всестороннего сжатия и сдвига изотропных кубических кристаллов связаны с упругими константами жёсткости следующими соотношениями: $B = (c_{11} + 2c_{12})/3$ и $G = c_{44}$ [27, 61, 62]. В работе [55] показано, что зависимости $B(y)$ и $G(y)$ монокристаллических карбидов MC_y от относительного содержания углерода y имеют тот же вид, что и количественные зависимости $B(y)$ и $G(y)$, найденные путём аппроксимации экспериментальных данных для этих карбидов. Другими словами, $(c_{11} + 2c_{12})/3 \sim B_{y=1}F_B(y)$ и $c_{44} \sim G_{y=1}F_G(y)$. Согласно [55], зависимости упругих констант $c_{11}(y)$ и $c_{12}(y)$ от состава кубических карбидов одинаковы. Как уже отмечалось, результаты теоретических расчётов упругих констант жёсткости одного и того же стехиометрического карбида $MC_{1,0}$ могут существенно различаться. Поэтому среди литературных оценок теоретических значений модулей $B_{\text{calc}, y=1}$ и $G_{\text{calc}, y=1}$ стехиометрических карбидов, рассчитанных в разных вариантах теории функционала плотности, найдём те значения $B_{\text{calc}, y=1}$ и $G_{\text{calc}, y=1}$, которые наиболее близки к приближённым значениям модулей $B_{y=1}$ и $G_{y=1}$. Эти теоретические значения модулей $B_{\text{calc}, y=1}$ и $G_{\text{calc}, y=1}$ стехиометрических карбидов соответствуют теоретическим упругим константам жёсткости $c_{ij}(y=1)$, связанным между собой эмпирическими соотношениями $c_{11}(y=1) \approx aB_{\text{calc}, y=1}$, $c_{12}(y=1) \approx bB_{\text{calc}, y=1}$ и $c_{44}(y=1) \approx cG_{\text{calc}, y=1}$. С учётом этого и соотношений (2) и (3) зависимости упругих констант $c_{ij}(y=1)$ от состава карбида MC_y представим в виде

$$c_{11}(y) = c_{11}(y=1)F_B(y), \quad (4a)$$

$$c_{12}(y) = c_{12}(y=1)F_B(y), \quad (4б)$$

$$c_{44}(y) = c_{44}(y=1)F_G(y). \quad (4в)$$

Таким образом, используя экспериментальные данные по упругим свойствам нестехиометрических карбидов MC_y , с одной стороны, и теоретические результаты по упругим модулям и упругим константам жёсткости $c_{ij}(y=1)$ стехиометрических карбидов $MC_{1,0}$, с другой стороны, были найдены зависимости упругих констант жёсткости $c_{ij}(y)$. В частности, в работах [51, 55, 56, 58–60] найдены зависимости упругих констант жёсткости $c_{ij}(y)$ от состава карбидов титана TiC_y , ниобия NbC_y , тантала TaC_y , циркония ZrC_y и гафния HfC_y . Упругие константы жёсткости c_{11} , c_{12} и c_{44} и упругие константы податливости s_{11} , s_{12} и s_{44} кубических кристаллов связаны между собой известными соотношениями [61]:

$$s_{11} = \frac{(c_{11} + c_{12})}{[(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})]}, \quad (5)$$

$$s_{12} = -\frac{c_{12}}{[(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})]}, \quad s_{44} = \frac{1}{c_{44}}.$$

Согласно теории упругости [18–20, 61], кубические кристаллы обладают анизотропией упругих свойств. Действительно, в теории упругости удельная энергия деформации любых кристаллов представляется через упругие компоненты E_{ijkl} и константы S_{ijkl} , обладающие симметричными свойствами. В работе [62] показано, что модуль Юнга E_{hkl} , коэффициент Пуассона μ_{hkl} и

модуль сдвига G_{hkl} кубических кристаллов зависят от кристаллографического направления $[hkl]$ и поэтому являются анизотропными. Эти упругие характеристики кубических кристаллов с учётом фактора анизотропии Γ определяются через константы упругой жёсткости c_{11} , c_{12} и c_{44} или компоненты тензора податливости s_{11} , s_{12} и s_{44} как [62, 63]

$$E_{hkl} = \frac{(c_{11} - c_{12})(c_{11} + 2c_{12})c_{44}}{(c_{11} + c_{12})c_{44} - (2c_{44} - c_{11} + c_{12})(c_{11} + 2c_{12})\Gamma} \equiv \frac{1}{s_{11} - 2(s_{11} - s_{12} - s_{44}/2)\Gamma}, \quad (6)$$

$$\mu_{hkl} = \frac{1}{2} - \frac{(c_{11} - c_{12})c_{44}}{2(c_{11} + c_{12})c_{44} - 2(2c_{44} - c_{11} + c_{12})(c_{11} + 2c_{12})\Gamma} \equiv -\frac{s_{12} + (s_{11} - s_{12} - s_{44}/2)\Gamma}{s_{11} - 2(s_{11} - s_{12} - s_{44}/2)\Gamma}, \quad (7)$$

$$G_{hkl} = \frac{2(c_{11} - c_{12})c_{44}}{4c_{44} - 6(2c_{44} - c_{11} + c_{12})\Gamma} \equiv \frac{1}{2s_{11} - 2s_{12} - 6(s_{11} - s_{12} - s_{44}/2)\Gamma}. \quad (8)$$

В формулах (6)–(8) величина Γ есть коэффициент анизотропии кубических кристаллов, равный $\Gamma = (h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2)/(h^2 + k^2 + l^2)^2$ [62]. Модуль всестороннего сжатия B кубических кристаллов равен

$$B = \frac{c_{11} + 2c_{12}}{3} \equiv \frac{1}{3(s_{11} + 2s_{12})} \quad (9)$$

и не зависит от направления $[hkl]$, т.е. является изотропным.

Показатель анизотропии Γ в кубических кристаллах для направлений $[100]$ и $[111]$ и эквивалентных им направлений равен 0 и $1/3$. Из формул (6) и (8) следует, что конкретные значения E_{hkl} и G_{hkl} зависят от величины $(s_{11} - s_{12} - s_{44}/2)$. Для кубических карбидов MC_y со структурой $B1$ величина $(s_{11} - s_{12} - s_{44}/2)$ отрицательна, а для некоторых объёмно-центрированных (ОЦК) металлов (например, тантала) величина $(s_{11} - s_{12} - s_{44}/2)$ положительна. С учётом этого и фактора анизотропии Γ из формул (6) и (8) следует, что для веществ, имеющих отрицательное или положительное значение $(s_{11} - s_{12} - s_{44}/2)$, внешний вид пространственных распределений модуля Юнга E_{hkl} различен. В качестве примера на рис. 3 показаны модельные пространственные распределения модуля Юнга E_{hkl} кубического карбида TaC со структурой $B1$ и металлического объёмно-центрированного кубического тантала Ta . Вид этих пространственных распределений различен.

Для нестехиометрических кубических карбидов и оксидов MX_y со структурой $B1$ величина $(s_{11} - s_{12} - s_{44}/2) > 0$ отрицательна, поэтому для этих соединений наибольшие значения модулей Юнга и модулей сдвига будут наблюдаться в направлениях $[100]$, $[010]$, $[001]$ и противоположных направлениях, а наименьшие значения эти модули имеют в восьми направлениях $[\pm 1 \pm 1 \pm 1]$. Для веществ с $(s_{11} - s_{12} - s_{44}/2) > 0$ наибольшие модули Юнга наблюдаются в направлениях $[\pm 1 \pm 1 \pm 1]$, а наименьшие модули $E_{hkl}^{\min}$ — в направлениях $[100]$ и эквивалентных им (см. рис. 2). Учитывая фактор анизотропии Γ для нестехиометрических кубиче-

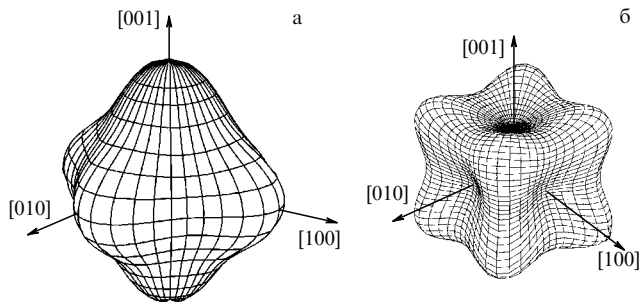


Рис. 3. Модельные пространственные распределения модуля Юнга E_{hkl} : (а) кубический карбид ТаС со структурой B1, для которого значение $(s_{11} - s_{12} - s_{44}/2) < 0$ в формуле (6) отрицательно; (б) металлический объёмно-центрированный кубический тантал Та с положительным значением $(s_{11} - s_{12} - s_{44}/2) > 0$ в формуле (6).

ских соединений MX_y со структурой B1 $E_{hkl}^{\max} = 1/s_{11}$ и $E_{hkl}^{\min} = 1/(s_{11} - (2/3)(s_{11} - s_{12} - (1/2)s_{44}))$, а отношение наибольшего и наименьшего модулей Юнга равно $E_{hkl}^{\max}/E_{hkl}^{\min} = [s_{11} - (2/3)(s_{11} - s_{12} - (1/2)s_{44})]/s_{11} \equiv (1 - (2/3) \times (1 - s_{12}/s_{11} - (1/2)s_{44}/s_{11}))$. Заметим, что отношение наибольшего и наименьшего модулей Юнга $E_{hkl}^{\max}/E_{hkl}^{\min}$ характеризует величину анизотропии упругих свойств: для изотропных кубических кристаллов $E_{hkl}^{\max}/E_{hkl}^{\min} = 1$, и чем больше значение $E_{hkl}^{\max}/E_{hkl}^{\min}$ отличается от единицы, тем больше анизотропия упругости. Зависимости упругих модулей от кристаллографического направления можно также представить через тригонометрические функции углов направления [20]. Матрица (S_{tr}) упругих констант податливости s_{ij} наиболее низкосимметричных триклинных кристаллов имеет общий вид

$$(S_{tr}) = \begin{pmatrix} s_{11} & s_{12} & s_{13} & s_{14} & s_{15} & s_{16} \\ s_{21} & s_{22} & s_{23} & s_{24} & s_{25} & s_{26} \\ s_{31} & s_{32} & s_{33} & s_{34} & s_{35} & s_{36} \\ s_{41} & s_{42} & s_{43} & s_{44} & s_{45} & s_{46} \\ s_{51} & s_{52} & s_{53} & s_{54} & s_{55} & s_{56} \\ s_{61} & s_{62} & s_{63} & s_{64} & s_{65} & s_{66} \end{pmatrix}. \quad (10)$$

В монографии [20, с. 144] показано, что выражение для обратного модуля упругости Юнга кристаллов триклинной сингонии, описываемых матрицей упругих констант податливости (S_{tr}) (10), в направлении единичного вектора l_i имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{1}{E} = & s_{11}l_1^4 + 2s_{12}(l_1l_2)^2 + 2s_{13}(l_1l_3)^2 + 2s_{14}(l_1^2l_2l_3) + \\ & + 2s_{15}(l_3l_1^3) + 2s_{16}(l_1^3l_2) + s_{22}l_2^4 + 2s_{23}(l_2l_3)^2 + \\ & + 2s_{24}(l_2^3l_3) + 2s_{25}(l_1l_2^2l_3) + 2s_{26}(l_1l_2^3) + s_{33}l_3^4 + \\ & + 2s_{34}(l_2l_3^3) + 2s_{35}(l_1l_3^3) + 2s_{36}(l_1l_2l_3^2) + s_{44}(l_2l_3)^2 + \\ & + 2s_{45}(l_1l_2l_3^2) + 2s_{46}(l_1l_3l_2^2) + s_{55}(l_1l_3)^2 + 2s_{56}(l_2l_3l_1^2) + \\ & + s_{66}(l_1l_2)^2, \end{aligned} \quad (11)$$

где s_{ij} — константы упругой податливости, а l_1 , l_2 и l_3 — направляющие косинусы к осям x , y и z соответственно. Формулу (11) можно преобразовать в аналогичную формулу для обратного модуля упругости Юнга кубических кристаллов. Матрица (16) упругих констант податливости кубических кристаллов включает в себя всего три константы s_{11} , s_{12} , s_{44} , остальные равны 0. Заменяя в

формуле (11) триклинные константы $s_{14} = s_{15} = s_{16} = s_{24} = s_{25} = s_{26} = s_{34} = s_{35} = s_{36} = s_{45} = s_{46} = s_{56}$ на 0, а триклинные константы $s_{11} = s_{22} = s_{33}$, $s_{12} = s_{13} = s_{23}$ и $s_{44} = s_{55} = s_{66}$ на кубические константы s_{11} , s_{12} и s_{44} соответственно, получаем выражение для обратного модуля упругости Юнга кубических кристаллов:

$$\frac{1}{E_{hkl}} = s_{11} - 2 \left(s_{11} - s_{12} - \frac{1}{2}s_{44} \right) (l_1^2l_2^2 + l_2^2l_3^2 + l_3^2l_1^2). \quad (12)$$

Направляющие косинусы l_1 , l_2 и l_3 , выраженные через индексы h , k , l кристаллографического направления $[hkl]$, равны: $l_1 = h/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$, $l_2 = k/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ и $l_3 = l/(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$ [62]. Результаты расчётов с учётом уравнений (6) и (12) одинаковы. Те же уравнения с использованием направляющих косинусов можно записать для коэффициента Пуассона, модулей сдвига и всестороннего сжатия.

Найденные в работах [51, 55, 58–60] концентрационные зависимости $c_{ij}(y)$ (4) карбидов MC_y с различной степенью дефектности углеродной подрешётки были использованы для расчёта по формулам (6)–(9) распределений упругих характеристик монокристаллических кубических карбидов MC_y в зависимости от направления $[hkl]$ и относительного содержания углерода y .

3. Анизотропия упругости нестехиометрических карбидов MC_y

Совместный анализ экспериментальных данных по упругим свойствам нестехиометрического кубического карбида титана TiC_y и теоретических расчётов упругих констант c_{ij} стехиометрических карбидов $TiC_{1.0}$, выполненных в работе [51], показал, что зависимости упругих констант $c_{ij}(y)$ от состава нестехиометрического кубического карбида титана TiC_y можно записать в виде

$$c_{11}(y) = c_{11}(y=1)[0,75938 + 0,40879y - 0,16817y^2], \quad (13a)$$

$$c_{12}(y) = c_{12}(y=1)[0,75938 + 0,40879y - 0,16817y^2], \quad (13б)$$

$$\begin{aligned} c_{44}(y) = & c_{44}(y=1)[(-11,03975 + 25,74769y - 13,70794y^2) \times \\ & \times f_H(y - y_b) + (-0,82182 + 4,41716y - 2,76328y^2) \times \\ & \times f_H(y_b - y)], \end{aligned} \quad (13в)$$

где

$$f_H(y - y_b) = \begin{cases} 1, & \text{если } y \geq y_b, \\ 0, & \text{если } y < y_b, \end{cases}$$

$$f_H(y_b - y) = \begin{cases} 0, & \text{если } y > y_b, \\ 1, & \text{если } y \leq y_b \end{cases}$$

— функция Хевисайда с $y_b = 0,84$; $c_{11}(y=1) = 519$ ГПа, $c_{12}(y=1) = 115$ ГПа и $c_{44}(y=1) = 183$ ГПа.

Выполненный анализ зависимостей c_{ij} , найденных для разных кубических карбидов и монооксидов, показал, что ошибки определения констант c_{11} составляют ~ 12 – 15 ГПа, ошибки определения констант c_{12} меньше и составляют ~ 8 – 0 ГПа, наименьшие ошибки определения, равные 3–5 ГПа, имеют константы c_{44} .

На основе найденных зависимостей (13) упругих констант $c_{11}(y)$, $c_{12}(y)$, $c_{44}(y)$ карбида TiC_y с различной

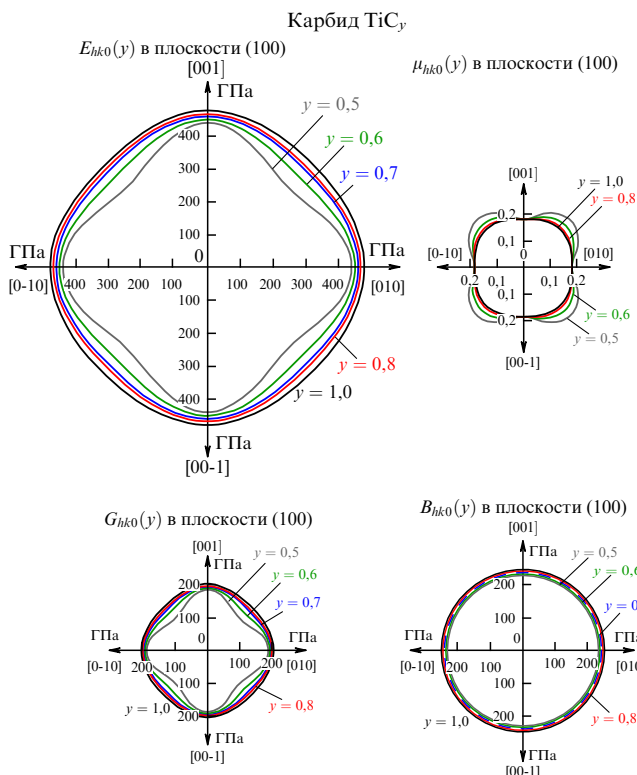


Рис. 4. Зависимости модуля Юнга E , коэффициента Пуассона μ , модуля сдвига G и модуля всестороннего сжатия B от кристаллографического направления $[hkl]$ в плоскости (100) кубического карбида TiC_y с различным относительным содержанием углерода y от 0,5 до 1,0 [51].

нестехиометрией углеродной подрешётки в работе [49] были рассчитаны и построены распределения упругих характеристик кубического карбида TiC_y в зависимости от направления $[hkl]$ и относительного содержания углерода y .

На рисунке 4 показаны распределения модуля Юнга E , коэффициента Пуассона μ , модуля сдвига G и модуля всестороннего сжатия B кубического карбида TiC_y . Распределения показаны в плоскости (100) для карбидов

TiC_y с $y = 0,5, 0,6, 0,7, 0,8$ и $1,0$. Модуль Юнга E_{hk0} карбида $\text{TiC}_{1,0}$ в плоскости (100) изменяется от $\sim 449,7$ до $477,3$ ГПа, а модуль Юнга нестехиометрического карбида $\text{TiC}_{0,5}$ с дефектной углеродной подрешёткой, содержащей 50 % вакансий в той же плоскости, изменяется от $\sim 345,7$ до $\sim 439,9$ ГПа. Максимальное значение модуля сдвига G_{hk0} несколько увеличивается от $\sim 186,2$ до $\sim 202,0$ ГПа при переходе от нестехиометрического карбида $\text{TiC}_{0,5}$ к стехиометрическому карбиду $\text{TiC}_{1,0}$. Модуль всестороннего сжатия B кубического карбида титана TiC_y изотропен и зависит только от содержания углерода y . На рисунке 5 показаны зависимости модуля сдвига G_{hkl} карбидов TiC_y с $y = 0,5, 0,7$ и $1,0$ от кристаллографического направления $[hkl]$ в плоскостях (100), (110) и (111). Наименьшее значение G_{hkl} для карбидов TiC_y наблюдается в плоскости (111). Модуль сдвига G_{hkl} в плоскости (111) практически не зависит от направления и немного изменяется от ~ 184 до ~ 187 ГПа для $\text{TiC}_{1,0}$ и от ~ 130 до ~ 138 ГПа для $\text{TiC}_{0,5}$ (рис. 5в).

Трёхмерные пространственные распределения модуля упругости Юнга E_{hkl} для стехиометрического карбида $\text{TiC}_{1,0}$ и для нестехиометрического карбида $\text{TiC}_{0,50}$ с минимальным содержанием углерода y показаны на рис. 6. Наибольшие и наименьшие значения модуля Юнга стехиометрического карбида $\text{TiC}_{1,0}$ составляют 477 и 450 ГПа соответственно. Как отмечено в разделе 2, наибольший модуль $E_{hkl}^{\max}$ наблюдается в направлении $[001]$ и эквивалентных направлениях, а наименьшее значение $E_{hkl}^{\min}$ наблюдается в направлениях $[\pm 1 \pm 1 \pm 1]$. Небольшая разница между $E_{hkl}^{\max}$ и $E_{hkl}^{\min}$ указывает на то, что стехиометрический карбид титана почти изотропен. Нестехиометрический карбид $\text{TiC}_{0,50}$ с наибольшим и наименьшим модулями Юнга $E_{hkl}^{\max} = 440$ ГПа и $E_{hkl}^{\min} = 346$ ГПа имеет более высокую анизотропию упругости по сравнению со стехиометрическим карбидом $\text{TiC}_{1,0}$. Таким образом, нестехиометрия карбида TiC_y сопровождается ростом анизотропии упругих свойств.

Заметим, что влияние нестехиометрии и упорядочения на свойства сильно нестехиометрических соединений вполне сопоставимо по величине. В главе 11 монографии [2] достаточно подробно рассмотрено влияние нестехиометрии на все свойства обсуждаемых соединений в неупорядоченном состоянии. В частности, влия-

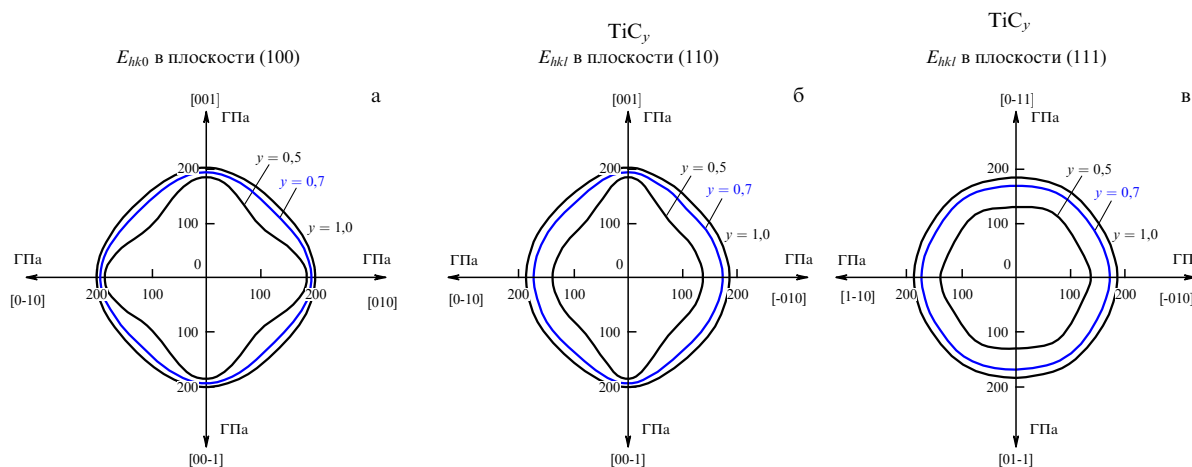


Рис. 5. Распределения модуля сдвига G_{hkl} в зависимости от кристаллографического направления $[hkl]$ в плоскостях (а) (100), (б) (110) и (в) (111) кубического карбида TiC_y с разным содержанием углерода y [51].

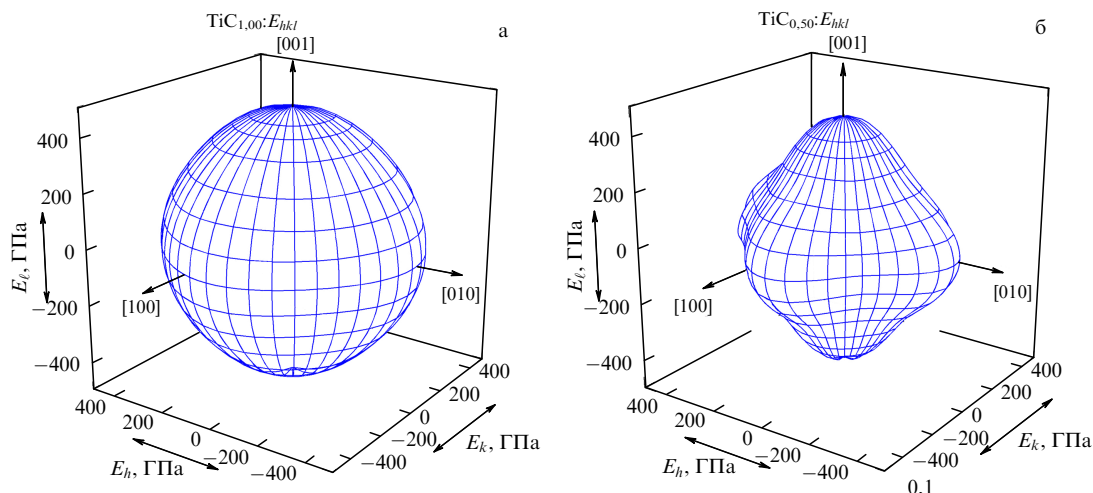


Рис. 6. Пространственное распределение модуля Юнга E_{hkl} стехиометрического $\text{TiC}_{1,00}$ (а) и нестехиометрического $\text{TiC}_{0,50}$ (б) карбидов титана [51].

ние температуры на твёрдость нестехиометрических соединений, особенно карбидов, исследовалось неоднократно [64, 65], поскольку по зависимости $H_V(T)$ можно судить о механизме пластической деформации соединения при той или иной температуре. С ростом температуры твёрдость карбидов быстро снижается. Твёрдость карбидов переходных металлов IV группы достигает наибольшей величины для карбидов $M^{(IV)}\text{C}_{1,0}$ стехиометрического состава и снижается при уменьшении содержания углерода y . Твёрдость карбидов NbC_y и TaC_y при уменьшении содержания углерода сначала возрастает, достигает максимальной величины ~ 33 ГПа для $\text{NbC}_{0,77-0,79}$ и ~ 29 ГПа для $\text{TaC}_{0,81-0,84}$ и затем уменьшается до 26–28 ГПа на нижней границе области гомогенности кубической фазы. Карбид ванадия VC_y имеет максимальную твёрдость 29–31 ГПа на верхней границе области гомогенности, соответствующей карбиду $\text{VC}_{0,875}$; при уменьшении содержания углерода в VC_y твёрдость уменьшается. Увеличение нестехиометрии карбидов титана TiC_y от $\text{TiC}_{1,00}$ до $\text{TiC}_{0,50}$ приводит к увеличению отношения $E_{hkl}^{\max}/E_{hkl}^{\min}$ от 1,06 до 1,27, т.е. к росту анизотропии упругих свойств карбида титана. Напротив, в случае карбида циркония ZrC_y увеличение нестехиометрии от $\text{ZrC}_{1,00}$ до $\text{ZrC}_{0,60}$ приводит к уменьшению отношения $E_{hkl}^{\max}/E_{hkl}^{\min}$ с 1,08 до 1,05, т.е. сопровождается уменьшением анизотропии упругости карбида циркония. Разное поведение карбидов титана и циркония обусловлено следующим. Для карбида титана экспериментально обнаружено нелинейное изменение модуля сдвига G , для которого в области состава $\text{TiC}_{0,83}$ наблюдается слабый минимум модуля сдвига. Зависимость модуля сдвига $G(y)$ карбида циркония является гладкой и не имеет никаких экстремумов. Разные концентрационные зависимости модулей сдвига карбидов титана и циркония приводят к разному изменению анизотропии их упругих свойств. Что касается неупорядоченности в подрешётках, настоящая работа посвящена именно неупорядоченным нестехиометрическим кубическим соединениям, что следует из её названия.

Согласно [59], упругие константы $c_{11}(y)$, $c_{12}(y)$ и $c_{44}(y)$ как функции состава неупорядоченного кубического кар-

бида циркония ZrC_y равны

$$c_{11}(y) = c_{11}(y=1)(0,258337 + 1,501112y - 0,759449y^2), \quad (14a)$$

$$c_{12}(y) = c_{12}(y=1)(0,258337 + 1,501112y - 0,759449y^2), \quad (14б)$$

$$c_{44}(y) = c_{44}(y=1)(0,633395 + 0,678373y - 0,311768y^2), \quad (14в)$$

где $c_{11}(y=1)=452$ ГПа, $c_{12}(y=1)=102$ ГПа и $c_{44}(y=1)=154$ ГПа.

Упругие константы $c_{11}(y)$, $c_{12}(y)$ и $c_{44}(y)$ карбида ZrC_y были использованы для расчёта распределений упругих характеристик нестехиометрического кубического карбида циркония ZrC_y в зависимости от направления $[hkl]$ и содержания углерода y . На рисунке 7 показано распределение модулей Юнга, сдвига и всестороннего сжатия $E_{hkl}(y)$, $G_{hkl}(y)$ и $B_{hkl}(y)$ в плоскости (100) кубического карбида ZrC_y при y от 0,6 до 1,0. Коэффициент Пуассона $\mu_{hkl}(y)$ карбида ZrC_y очень слабо зависит от y , поэтому его распределение показано только для $y = 0,6$ и 1,0 (см. рис. 7). Значение модуля Юнга $E_{hkl}(y)$ стехиометрического карбида $\text{ZrC}_{1,0}$ в плоскости (100) изменяется от ~ 414 до ~ 383 ГПа, а значение модуля Юнга E_{hkl} карбида $\text{ZrC}_{0,60}$ с наибольшим отклонением от стехиометрии в той же плоскости изменяется от ~ 367 до ~ 350 ГПа (см. рис. 7). Максимальное значение модуля сдвига G_{hkl} изменяется от 175 ГПа для карбида $\text{ZrC}_{1,00}$ до 155 ГПа для $\text{ZrC}_{0,60}$. Распределения модулей $E_{hkl}(y)$, $G_{hkl}(y)$ и $B_{hkl}(y)$ в плоскости (100) кубического ZrC_y очень похожи на аналогичные распределения для кубического карбида титана TiC_y (см. рис. 4). Очень малые изменения E_{hkl} , μ_{hkl} и G_{hkl} от направления $[hkl]$ указывают на слабую анизотропию упругих свойств кубического карбида ZrC_y . Упругая анизотропия кубического карбида ZrC_y ещё меньше, чем у кубического карбида титана TiC_y . Пространственные трёхмерные распределения модуля Юнга E_{hkl} стехиометрического карбида

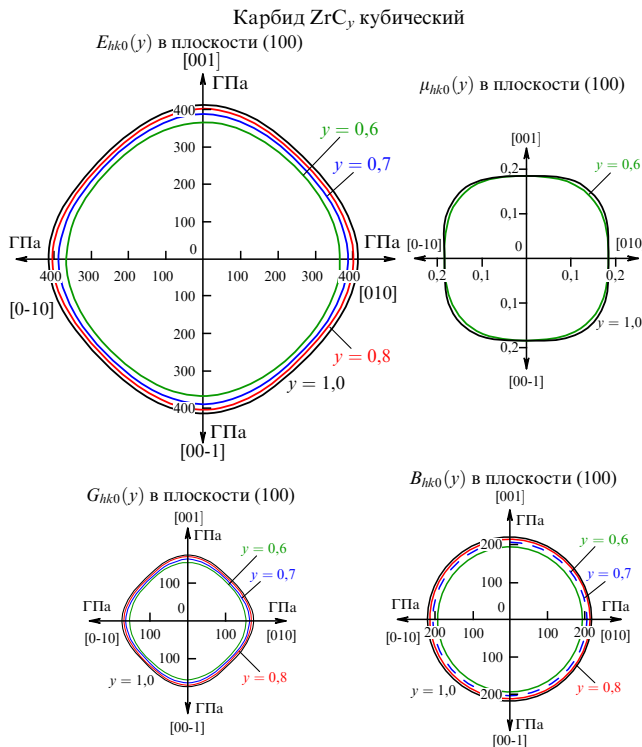


Рис. 7. Зависимости модуля Юнга E , коэффициента Пуассона μ , модулей сдвига G и всестороннего сжатия B от кристаллографического направления $[hkl]$ в плоскости (100) кубического карбида циркония ZrC_y с различным относительным содержанием углерода y от 0,6 до 1,0 [59].

$ZrC_{1,00}$ и карбида $ZrC_{0,60}$ с максимальным отклонением состава от стехиометрии (рис. 8) подтверждают слабую анизотропию упругости нестехиометрического кубического карбида циркония ZrC_y .

Экспериментальные данные по механическим и упругим свойствам неупорядоченного нестехиометрического кубического карбида гафния HfC_y и результаты теоретических расчётов упругих констант c_{ij} стехиометрических карбидов $HfC_{1,0}$ были проанализированы в работе [60]. Согласно этому анализу зависимости упругих констант

$c_{ij}(y)$ от состава нестехиометрического кубического карбида гафния HfC_y имеют вид

$$c_{11}(y) = c_{11}(y=1)(0,621824 + 0,378176y), \quad (15a)$$

$$c_{12}(y) = c_{12}(y=1)(0,621824 + 0,378176y), \quad (15b)$$

$$c_{44}(y) = c_{44}(y=1)(-1,046548 + 3,657427y - 1,610879y^2), \quad (15b)$$

где $c_{11}(y=1) = 485,6$ ГПа, $c_{12}(y=1) = 106,4$ ГПа и $c_{44}(y=1) = 156,2$ ГПа.

Концентрационные зависимости $c_{ij}(y)$ (15) неупорядоченного карбида HfC_y были использованы в [58] для расчёта распределений упругих характеристик этого карбида.

Построенные распределения модулей Юнга, сдвига и всестороннего сжатия $E_{hk0}(y)$, $G_{hk0}(y)$, $B_{hk0}(y)$, а также коэффициента Пуассона $\mu_{hk0}(y)$ в плоскости (100) кубического карбида HfC_y при $y = 0,6, 0,7, 0,8$ и $1,0$ представлены на рис. 9. Значение модуля Юнга E_{hk0} стехиометрического $HfC_{1,0}$ в плоскости (100) изменяется от ~ 447 до ~ 397 ГПа, а значение модуля Юнга E_{hk0} карбида $HfC_{0,60}$ с наибольшим отклонением от стехиометрии в той же плоскости изменяется от ~ 380 до ~ 256 ГПа. Максимальное значение модуля сдвига G_{hk0} изменяется от 190 ГПа для карбида $HfC_{1,00}$ до 161 ГПа для $HfC_{0,60}$. Значение модуля всестороннего сжатия B карбидов $HfC_{1,00}$ и $HfC_{0,60}$ составляет ~ 233 и ~ 198 ГПа соответственно. Коэффициент Пуассона μ в плоскости (100) карбида гафния изменяется в диапазоне от $\sim 0,180$ до $\sim 0,284$. Заметные изменения E_{hk0} , μ_{hk0} и G_{hk0} нестехиометрического карбида $HfC_{0,60}$ от направления $[hkl]$ свидетельствуют о его существенно более высокой упругой анизотропии по сравнению со слабоанизотропным стехиометрическим карбидом $HfC_{1,0}$. Значительное изменение упругой анизотропии в области гомогенности неупорядоченного кубического карбида HfC_y отличает его от карбидов титана TiC_y и циркония ZrC_y [66].

Пространственные трёхмерные распределения модуля Юнга E_{hkl} карбидов $HfC_{0,60}$ и $HfC_{1,00}$, соответствующие нижней и верхней границам области гомогенности HfC_y , показаны на рис. 10. Видно, что карбид гафния

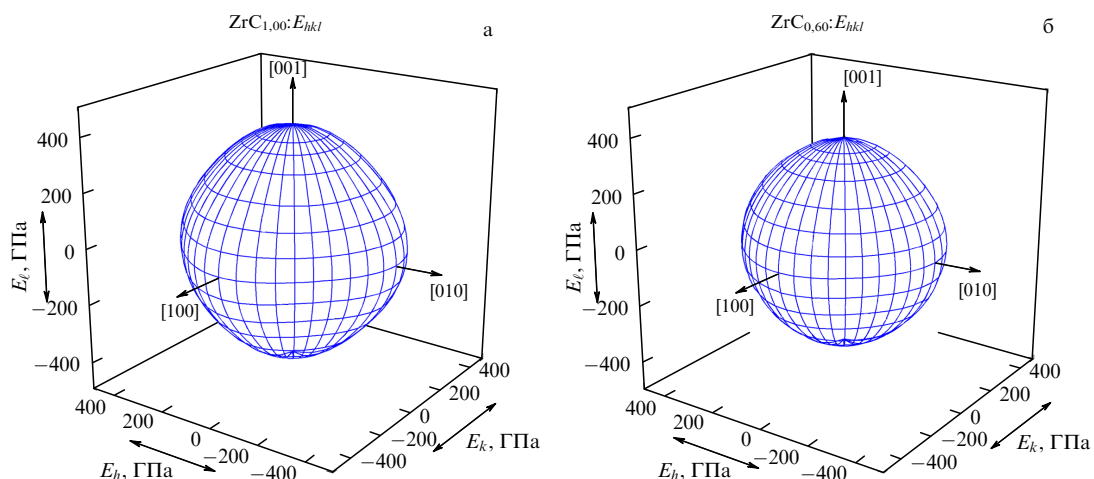


Рис. 8. Трёхмерное пространственное распределение модуля Юнга E_{hkl} (а) стехиометрического $ZrC_{1,00}$ и (б) нестехиометрического $ZrC_{0,60}$ карбидов циркония [59].

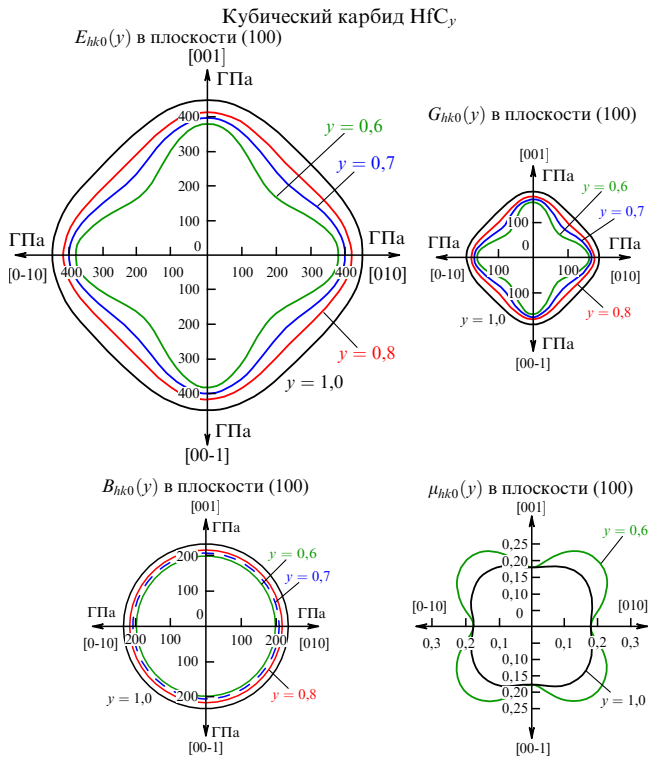


Рис. 9. Зависимости модулей Юнга, сдвига и всестороннего сжатия E , G , B и коэффициента Пуассона μ от кристаллографического направления $[hkl]$ в плоскости (100) кубического карбида гафния HfC_y с разным относительным содержанием углерода y от 0,6 до 1,0 [60].

HfC_y на нижней границе области гомогенности обладает значительной упругой анизотропией, которая уменьшается с ростом относительного содержания углерода y . Таким образом, значение модуля Юнга E_{hkl} карбида HfC_y увеличивается, а упругая анизотропия уменьшается с ростом содержания углерода y .

Для количественной оценки анизотропии упругих свойств кубических кристаллов используются критерий анизотропии $A_{\text{ан}} = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12})$, предложенный Зенером [67], отношение $E_{hkl}^{\text{max}}/E_{hkl}^{\text{min}}$ наибольшего и наимень-

шего модулей Юнга и универсальный критерий анизотропии [68] $A^U = 5G_V/G_R + B_V/B_R - 6$, который пригоден для оценки анизотропии кристаллов с любой симметрией (G_V , G_R , B_V и B_R — верхние и нижние пределы модулей сдвига и всестороннего сжатия поликристаллического вещества, вычисляемые методом усреднения Фойгта–Рейсса–Хилла [69]). Критерий $A = 1$ и отношение $E_{hkl}^{\text{max}}/E_{hkl}^{\text{min}} = 1$ соответствуют полностью изотропным кубическим кристаллам, причём чем больше значения $A_{\text{ан}}$ и $E_{hkl}^{\text{max}}/E_{hkl}^{\text{min}}$ отличаются от 1, тем больше анизотропия упругих свойств. Значение универсального критерия $A^U = 0$ свидетельствует об изотропности кристалла; чем больше значение A^U , тем интенсивнее упругая анизотропия. Универсальный критерий упругой анизотропии кубических кристаллов $A_{\text{ан}}$ можно представить как $A^U = (6/5)[A_{\text{ан}}^{1/2} - 1/A_{\text{ан}}^{1/2}]^2$. В таблице 1 приведены изменения критериев анизотропии $A_{\text{ан}}$ и A^U и соотношения $E_{hkl}^{\text{max}}/E_{hkl}^{\text{min}}$ для областей гомогенности кубических карбидов TiC_y , ZrC_y и HfC_y по данным работ [51, 59, 60]. Видно, что наибольшее изменение упругой анизотропии наблюдается для карбида гафния HfC_y , а наименьшая анизотропия и её наименьшее изменение соответствуют кубическому карбиду циркония ZrC_y .

В работе [55] проведён анализ многочисленных экспериментальных литературных данных по механическим и упругим свойствам неупорядоченного нестехиометрического кубического карбида ниобия NbC_y совместно с теоретическими литературными результатами расчётов упругих констант жёсткости c_{ij} стехиометрических карбидов $\text{NbC}_{1,0}$. На основе этого в работе [55] были найдены зависимости упругих констант $c_{ij}(y)$ от состава нестехиометрического неупорядоченного кубического карбида NbC_y :

$$c_{11}(y) = c_{11}(y=1)[1 + 0,1204(1-y) - 4,981(1-y)^2], \quad (16a)$$

$$c_{12}(y) = c_{12}(y=1)[1 + 0,1204(1-y) - 4,981(1-y)^2], \quad (16b)$$

$$c_{44}(y) = c_{44}(y=1)[1 - 0,0766(1-y) - 3,292(1-y)^2], \quad (16b)$$

где $c_{11}(y=1) = 598$ ГПа, $c_{12}(y=1) = 149,5$ ГПа и $c_{44}(y=1) = 178,2$ ГПа.

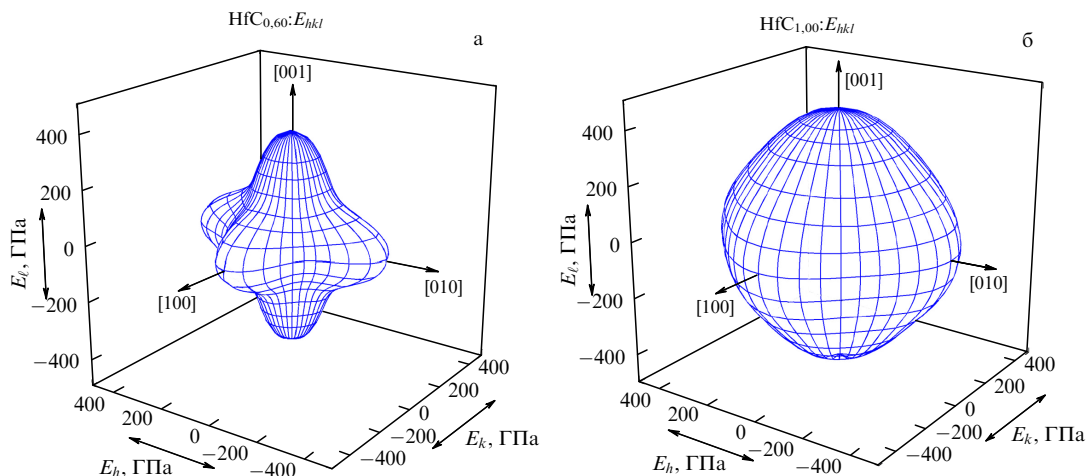


Рис. 10. Пространственные распределения модуля упругости Юнга E_{hkl} (а) нестехиометрического карбида $\text{HfC}_{0,60}$ и (б) стехиометрического карбида $\text{HfC}_{1,0}$ [60].

Таблица 1. Изменения констант упругой жёсткости c_{ij} (ГПа), критериев анизотропии A_{an} и A^U и отношений $E_{hkl}^{max}/E_{hkl}^{min}$ в областях гомогенности кубических карбидов TiC_y , ZrC_y , HfC_y , NbC_y и TaC_y по данным работ [51, 55, 58–60]

Карбид MC_y	y	c_{11}	c_{12}	c_{44}	A_{an}	A^U	E_{hkl}^{max}	E_{hkl}^{min}	$E_{hkl}^{max}/E_{hkl}^{min}$
TiC_y [51]	0,5	478,4	106,0	127,4	0,684	0,175	439,9	322,6	1,36
	0,6	490,0	108,6	152,6	0,800	0,006	450,6	376,5	1,20
	0,7	499,9	110,8	167,7	0,862	0,027	459,7	408,1	1,13
	0,8	508,0	112,6	172,6	0,873	0,022	467,2	419,2	1,11
	1,0	519,0	115,0	183,0	0,906	0,012	477,3	441,2	1,08
ZrC_y [59]	0,6	400,3	90,3	142,9	0,922	0,008	367,0	344,1	1,07
	0,7	423,5	95,6	147,1	0,897	0,014	388,3	356,2	1,09
	0,8	439,9	99,3	150,4	0,833	0,019	403,3	365,2	1,10
	1,0	452,0	102,0	154,0	0,880	0,020	414,4	374,2	1,11
HfC_y [60]	0,6	412,1	90,3	88,7	0,551	0,438	379,7	231,5	1,64
	0,7	430,5	94,3	113,1	0,673	0,191	396,6	287,0	1,38
	0,8	448,9	98,4	132,5	0,756	0,094	413,5	329,7	1,25
	1,0	448,9	98,4	132,5	0,824	0,045	447,4	383,0	1,17
NbC_y [55]	0,7	351,5	87,9	121,3	0,920	0,008	316,4	295,9	1,07
	0,8	493,3	123,3	152,0	0,822	0,046	443,9	378,3	1,17
	1,0	598,0	149,5	178,2	0,795	0,064	538,2	446,0	1,21
TaC_y [58]	0,7	664,7	127,2	102,4	0,381	1,208	623,8	276,3	2,26
	0,8	708,9	135,6	149,5	0,522	0,527	665,4	389,2	1,71
	1,0	759,4	145,3	178,5	0,581	0,362	712,7	457,6	1,56

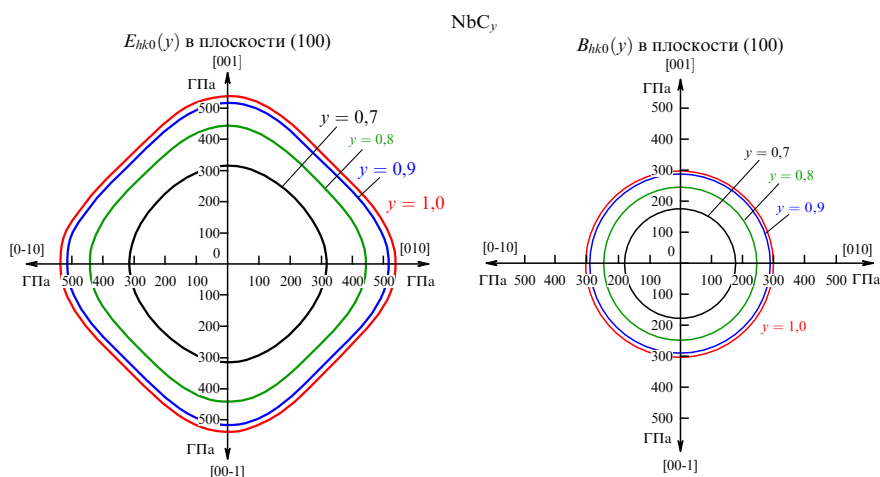


Рис. 11. Зависимости модулей Юнга E и модулей всестороннего сжатия B от кристаллографического направления $[hkl]$ в плоскости (100) кубического карбида ниобия NbC_y с разным относительным содержанием углерода y от 0,7 до 1,0 [55].

На рисунке 11 показаны распределения модуля упругости Юнга $E_{hk0}(y)$ и модуля всестороннего сжатия $B_{hk0}(y)$ в плоскости (100) кубического карбида NbC_y при изменении y от 0,7 до 1,0. Распределения модуля Юнга E в плоскостях (010) и (001) имеют такой же вид. Значение модуля E_{hk0} стехиометрического $NbC_{1,0}$ в плоскости (100) изменяется от ~ 466 до ~ 538 ГПа, а для нестехиометрического карбида $NbC_{0,70}$ значение E_{hk0} изменяется от ~ 301 до ~ 316 ГПа. Из рисунка 11 видно, что наибольшей анизотропией модуля Юнга обладает стехиометрический карбид $NbC_{1,0}$. Пространственное распределение модуля всестороннего сжатия B кубического карбида ниобия имеет сферическую форму и не зависит от направления $[hkl]$. Значение B_{hk0} изменяется от ~ 176 ГПа для $NbC_{0,70}$ до ~ 299 ГПа для стехиометрического карбида $NbC_{1,0}$.

На рисунке 12 показаны зависимости модуля сдвига G_{hkl} и коэффициента Пуассона μ_{hkl} кубического карбида ниобия NbC_y от кристаллографического направления $[hkl]$. Распределения модуля сдвига G и коэффициента

Пуассона μ представлены в плоскостях (100), (110) и (111) для NbC_y при $y = 0,7$ и 1,0. Модуль сдвига G карбидов $NbC_{1,0}$ и $NbC_{0,70}$ в плоскости (100) изменяется от ~ 224 до ~ 178 ГПа и от ~ 132 до ~ 111 ГПа соответственно. Значение модуля сдвига G_{hkl} в плоскости (111) практически не зависит от направления и изменяется от ~ 181 до ~ 188 ГПа для $NbC_{1,0}$ и от 134 до 135 ГПа для $NbC_{0,7}$ (рис. 12в). Коэффициент Пуассона μ_{hkl} карбидов $NbC_{1,00}$ и $NbC_{0,7}$ изменяется в диапазонах $\sim 0,200–0,280$ и $\sim 0,200–0,239$ соответственно (рис. 12г–е).

Расчёт пространственных распределений модуля Юнга E_{hkl} показал, что модуль E_{hkl} стехиометрического $NbC_{1,0}$ имеет максимальное значение ~ 538 ГПа в направлении $[100]$ и эквивалентных направлениях, а наименьшее значение $E_{hkl}^{min} \sim 446$ ГПа — в восьми направлениях $[\pm 1 \pm 1 \pm 1]$. Модуль Юнга E_{hkl} нестехиометрического карбида $NbC_{0,70}$ имеет наибольшее и наименьшее значения ~ 316 и ~ 275 ГПа в тех же направлениях соответственно.

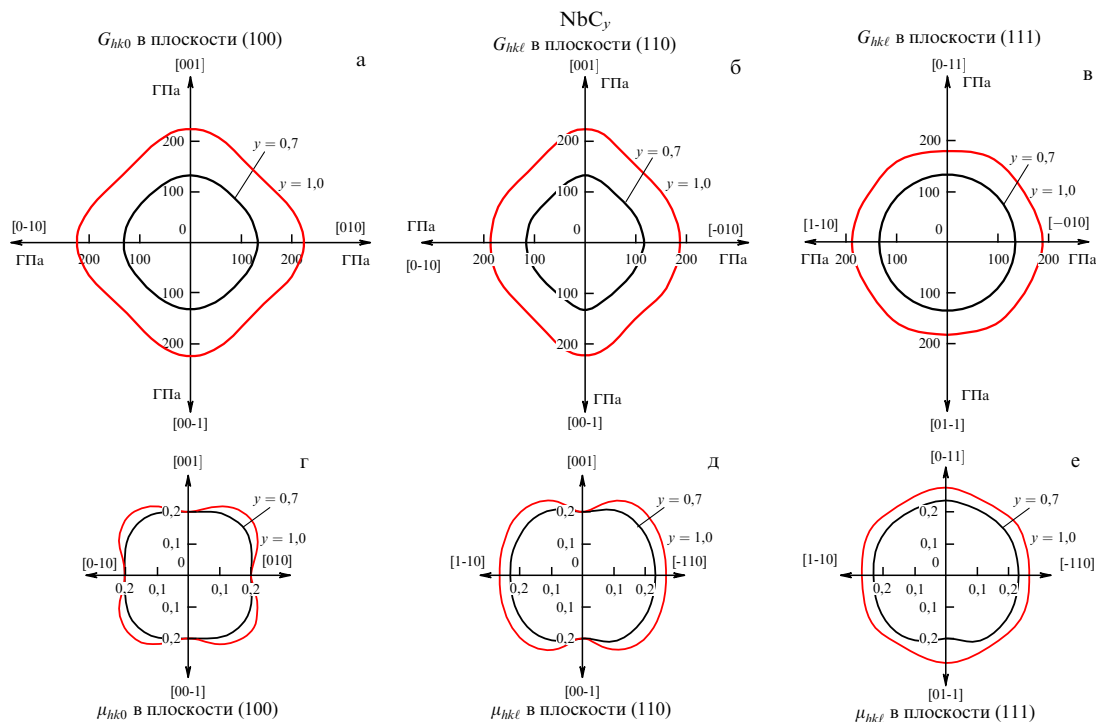


Рис. 12. Изменения модуля сдвига G и коэффициента Пуассона μ от кристаллографического направления $[hkl]$ в плоскостях (а) (100), (б) (110) и (в) (111) кубического карбида ниобия NbC_y с $y = 0,7$ и $1,0$ [55].

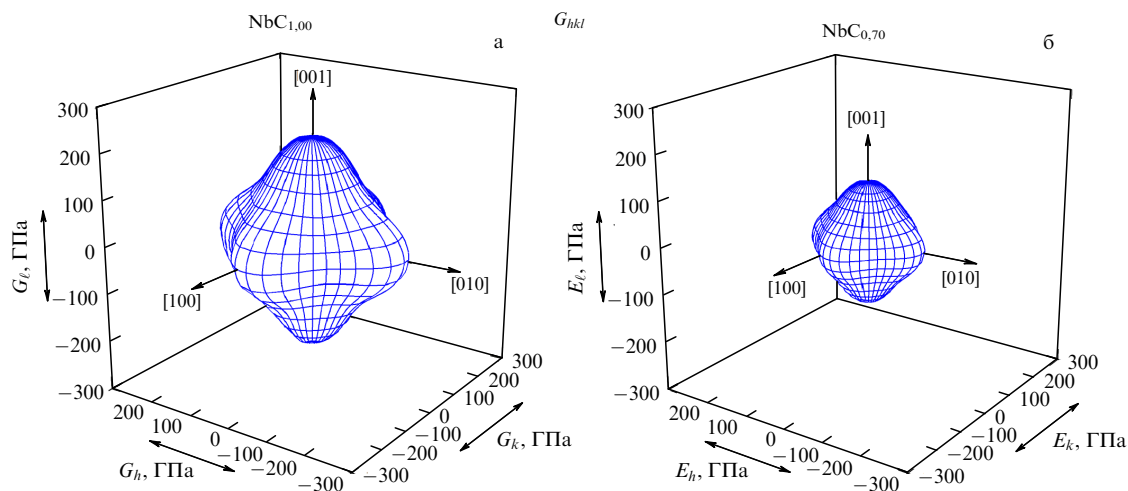


Рис. 13. Пространственное распределение модуля сдвига G_{hkl} (а) стехиометрического карбида $NbC_{1,0}$ и (б) нестехиометрического карбида $NbC_{0,70}$ [55].

На рисунке 13 показаны пространственные распределения модуля сдвига G_{hkl} кубических карбидов ниобия $NbC_{1,0}$ и $NbC_{0,70}$. Модуль сдвига G_{hkl} стехиометрического карбида $NbC_{1,0}$ имеет максимальное значение ~ 224 ГПа в направлении $[100]$ и эквивалентных направлениях. Модуль сдвига G_{hkl} имеет наименьшее значение ~ 154 ГПа в направлениях $[111]$ и эквивалентных направлениях. Максимальные и минимальные значения модуля сдвига G_{hkl} нестехиометрического карбида $NbC_{0,70}$ равны ~ 132 и ~ 111 ГПа и наблюдаются в тех же направлениях, что и для стехиометрического карбида $NbC_{1,0}$. Видно, что стехиометрический карбид $NbC_{1,0}$ имеет большую анизотропию упругости по сравнению с нестехиометрическим карбидом $NbC_{0,70}$.

В работе [58] проанализированы экспериментальные данные по упругим свойствам и анизотропии деформационных искажений неупорядоченного нестехиометрического кубического карбида тантала TaC_y , а также результаты теоретических расчётов упругих констант c_{ij} стехиометрических карбидов $TaC_{1,0}$. Были найдены зависимости упругих констант $c_{ij}(y)$ от состава неупорядоченного карбида TaC_y :

ционных искажений неупорядоченного нестехиометрического кубического карбида тантала TaC_y , а также результаты теоретических расчётов упругих констант c_{ij} стехиометрических карбидов $TaC_{1,0}$. Были найдены зависимости упругих констант $c_{ij}(y)$ от состава неупорядоченного карбида TaC_y :

$$c_{11}(y) = c_{11}(y=1)(1,89031y - 0,85992y^2), \quad (17a)$$

$$c_{12}(y) = c_{12}(y=1)(1,89031y - 0,85992y^2), \quad (17б)$$

$$c_{44}(y) = c_{44}(y=1)(-4,78732 + 12,03181y - 6,2246y^2), \quad (17в)$$

где $c_{11}(y=1) = 737$ ГПа, $c_{12}(y=1) = 141$ ГПа и $c_{44}(y=1) = 175$ ГПа.

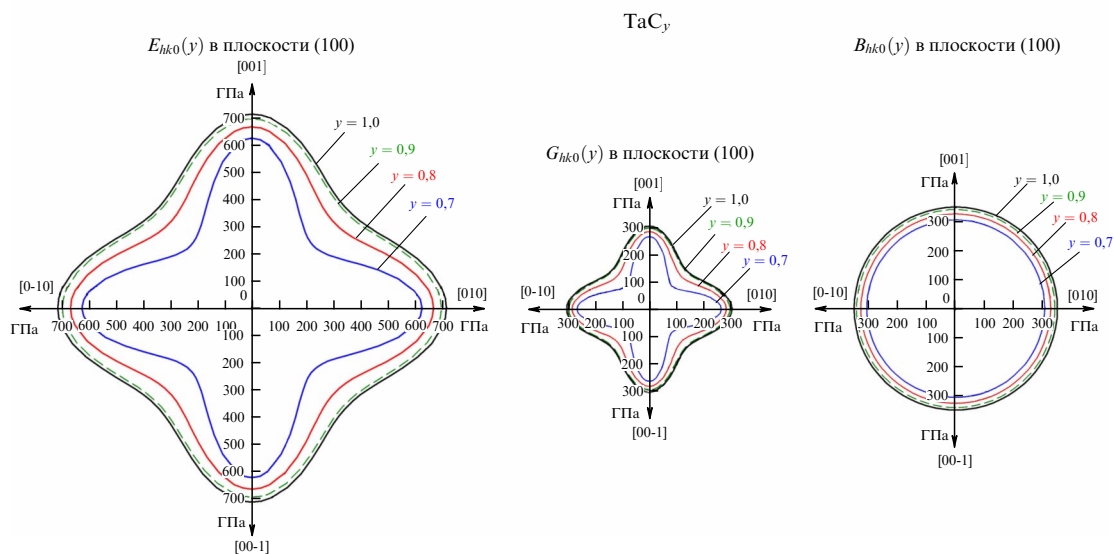


Рис. 14. Зависимости модуля Юнга E , модулей сдвига G и всестороннего сжатия B от кристаллографического направления $[hkl]$ в плоскости (100) кубического карбида TaC_y с разным относительным содержанием углерода y от 0,7 до 1,0 [58].

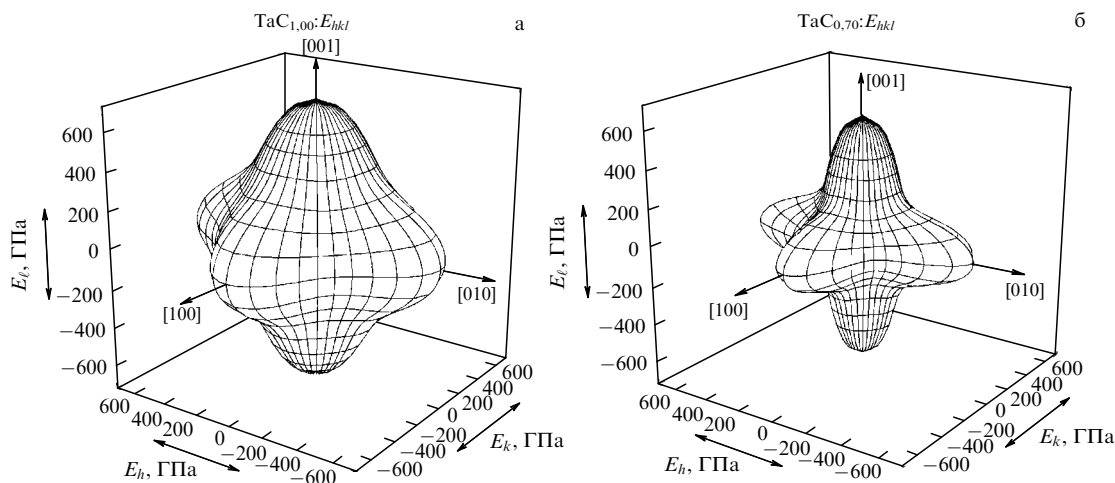


Рис. 15. Пространственное распределение модуля Юнга E_{hkl} (а) стехиометрического карбида $TaC_{1,0}$ и (б) нестехиометрического карбида $TaC_{0,70}$.

На рисунке 14 показаны распределения модуля Юнга E , модуля сдвига G и модуля всестороннего сжатия B кубического карбида TaC_y . Распределения модулей E_{hkl} , G_{hkl} , и B_{hkl} показаны в плоскости (100) для карбидов TaC_y с y от 0,7 до 1,0. Модуль Юнга E_{hkl} карбида $TaC_{1,0}$ в плоскости (100) изменяется от ~ 503 до ~ 713 ГПа, а модуль Юнга нестехиометрического карбида $TaC_{0,7}$ с углеродной подрешёткой, содержащей 30 % вакансий, в той же плоскости изменяется от ~ 323 до ~ 624 ГПа. Максимальное значение модуля сдвига G_{hkl} несколько увеличивается от ~ 269 до ~ 307 ГПа при переходе от нестехиометрического карбида $TaC_{0,7}$ к стехиометрическому карбиду $TaC_{1,0}$. Хорошо видно, что увеличение нестехиометрии карбида тантала сопровождается повышением анизотропии упругих свойств. Модуль всестороннего сжатия B кубического карбида тантала TaC_y изотропен: значение B изменяется от ~ 306 ГПа для $TaC_{0,7}$ до ~ 350 ГПа для стехиометрического карбида $TaC_{1,0}$.

Пространственные распределения модуля Юнга E_{hkl} стехиометрического карбида тантала $TaC_{1,0}$ и нестехио-

метрического карбида $TaC_{0,70}$ показаны на рис. 15. Наибольшее значение модуля Юнга $E_{\max}$ стехиометрического карбида $TaC_{1,0}$ составляет ~ 713 ГПа и наблюдается в направлении $[001]$ и эквивалентных направлениях, а наименьший модуль Юнга $E_{\min}$, равный ~ 458 ГПа, наблюдается в восьми направлениях $[\pm 1 \pm 1 \pm 1]$. Максимальные и минимальные модули $E_{\max}$ и $E_{\min}$ нестехиометрического карбида $TaC_{0,70}$ составляют ~ 624 и ~ 276 ГПа соответственно и наблюдаются в тех же направлениях, что и для стехиометрического карбида $TaC_{1,0}$. Нестехиометрический карбид $TaC_{0,70}$ имеет более высокую анизотропию упругих свойств, чем стехиометрический карбид $TaC_{1,0}$. Отклонение состава карбида тантала от близкого к стехиометрии $TaC_{1,0-0,95}$ к карбиду $TaC_{0,70}$ с наибольшей дефектностью углеродной подрешётки сопровождается уменьшением критерия анизотропии A_{an} с $\sim 0,58$ до $\sim 0,38$. Таким образом, увеличение анизотропии упругих свойств неупорядоченного карбида тантала происходит с ростом дефектности его углеродной подрешётки.

4. Анизотропия упругости кубических монооксидов TiO_y , VO_y и Nb_3O_3

Подход к определению упругих констант и оценке упругой анизотропии нестехиометрических кубических карбидов MC_y ($M = \text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta}$), реализованный в работах [51, 55, 56, 58–60], был применён к неупорядоченному нестехиометрическому кубическому монооксиду титана TiO_y [70, 71].

Неупорядоченный кубический монооксид титана TiO_y и карбид титана TiC_y со структурой типа $B1$ являются родственными нестехиометрическими соединениями внедрения титана. Различие между ними обусловлено наличием структурных вакансий (незанятых атомами узлов кристаллической решётки) как в неметаллической, так и в металлической подрешётках монооксида титана, тогда как в карбиде титана вакансии присутствуют только в неметаллической подрешётке [1]. Вследствие двойной дефектности монооксида TiO_y и одинарной дефектности карбида TiC_y эти соединения при прочих равных условиях имеют различную плотность упаковки атомов, что должно приводить к различию в анизотропии их упругих свойств.

Кубический (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) монооксид титана TiO_y со структурой типа $B1$ имеет одну из самых широких областей гомогенности (от $\text{TiO}_{0,00}$ до $\text{TiO}_{1,25}$ при температуре ~ 1273 К) среди нестехиометрических кубических монооксидов и монокарбидов [1]. Состав монооксида титана с учётом наличия структурных вакансий в каждой из подрешёток имеет вид $\text{Ti}_x\text{O}_z \equiv \text{TiO}_y$ или $\text{Ti}_x\blacksquare_{1-x}\text{O}_z\blacksquare_{1-z} \equiv \text{TiO}_y$, где $y = z/x$, $\blacksquare$ и $\blacksquare$ — структурные вакансии неметаллической (кислородной) и металлической (титановой) подрешёток соответственно. Монооксид титана, формально имеющий стехиометрический эквивалентный состав $\text{TiO}_{1,0}$, содержит 16,7 ат. % вакансий в подрешётках титана и кислорода, поэтому его реальный состав $\text{Ti}_{0,833}\text{O}_{0,833}$.

В неупорядоченном состоянии атомы и структурные вакансии распределены хаотично по узлам каждой из подрешёток монооксида титана Ti_xO_z . Однако кубическая симметрия сохраняется, поскольку вероятность нахождения атома во всех узлах его подрешётки одинакова и совпадает с относительным содержанием занятых узлов подрешётки, т.е. равна x для подрешётки титана и равна z для подрешётки кислорода. Для оценки упругих констант монооксида TiO_y авторы [70, 71] использовали экспериментальные данные [72] о зависимости микротвёрдости монооксида титана от относительного содержания кислорода y и литературные данные о теоретически рассчитанных упругих константах жёсткости c_{ij} и упругих модулях эквивалентного квазистехиометрического монооксида $\text{TiO}_{1,00}$. На основе совместного анализа этих данных были найдены упругие константы $c_{ij}(y)$ как функции состава неупорядоченного монооксида TiO_y :

$$c_{11}(y) = c_{11}(y=1)(-2,60339 + 6,11632y - 2,51292y^2), \quad (18a)$$

$$c_{12}(y) = c_{12}(y=1)(-2,60339 + 6,11632y - 2,51292y^2), \quad (18б)$$

$$c_{44}(y) = c_{44}(y=1)(-3,23902 + 7,17183y - 2,93282y^2), \quad (18в)$$

где $c_{11}(y=1) = 511$, $c_{12}(y=1) = 53$ и $c_{44}(y=1) = 31$ ГПа.

Выражения (18) были использованы для расчёта распределений упругих характеристик монокристаллического кубического TiO_y в зависимости от направления $[hkl]$ и относительного содержания кислорода y . На рисунке 16 показаны распределения модуля Юнга $E_{hkl}(y)$, коэффициента Пуассона $\mu_{hkl}(y)$, модуля сдвига $G_{hkl}(y)$ и модуля всестороннего сжатия $B_{hkl}(y)$ в плоскости (100) кубического монооксида TiO_y с различным относительным содержанием кислорода y . Вследствие кубической симметрии монооксида титана распределения $E_{hkl}(y)$, $G_{hkl}(y)$ и $\mu_{hkl}(y)$ в плоскостях (010) и (001) такие же, как и в плоскости (100). Значение модуля Юнга E_{hkl} монооксида титана $\text{TiO}_{0,80}$, соответствующее нижней границе области гомогенности неупорядоченной кубической фазы, в плоскости (100) изменяется от ~ 341 до ~ 70 ГПа. Для эквивалентного монооксида $\text{TiO}_{1,00}$ модуль Юнга изменяется от ~ 499 до ~ 111 ГПа, а для монооксида $\text{TiO}_{1,20}$ — от ~ 558 до ~ 128 ГПа (см. рис. 15). Максимальные и минимальные значения модуля сдвига G_{hkl} изменяются от ~ 156 до ~ 25 ГПа для монооксида $\text{TiO}_{0,80}$, от ~ 229 до ~ 39 ГПа для эквивалентного $\text{TiO}_{1,00}$ и от ~ 256 до ~ 45 ГПа для $\text{TiO}_{1,20}$ (см. рис. 16). Коэффициент Пуассона μ в плоскости (100) монооксидов титана изменяется в диапазоне от $\sim 0,094$ до $\sim 0,417$ в зависимости от направления $[hkl]$ и практически не зависит от состава TiO_y . Модуль всестороннего сжатия B кубического монооксида титана не зависит от направления $[hkl]$ и имеет сферическую форму; значение B монооксидов $\text{TiO}_{0,80}$, $\text{TiO}_{1,00}$ и $\text{TiO}_{1,20}$ составляет ~ 194 , ~ 217 и ~ 230 ГПа соответственно. Большие изменения E_{hkl} , G_{hkl} и μ_{hkl} в зависимости от направления $[hkl]$ указывают на сильную анизотропию упругих свойств неупорядоченного кубического монооксида титана TiO_y при любом относительном содержании кислорода y в его области гомогенности.

Пространственные трёхмерные распределения модуля Юнга E_{hkl} и модуля всестороннего сжатия B_{hkl} неупорядоченных кубических монооксидов титана $\text{TiO}_{0,80}$, $\text{TiO}_{1,00}$ и $\text{TiO}_{1,20}$ показаны на рис. 17. Монооксид $\text{TiO}_{0,80}$ соответствует нижней границе области гомогенности и имеет наименьшие упругие константы жёсткости c_{11} , c_{12} и c_{44} , тогда как состав монооксида $\text{TiO}_{1,20}$ практически достигает верхней границы области гомогенности и отличается наибольшими значениями упругих констант жёсткости c_{11} , c_{12} и c_{44} . Для всех монооксидов титана наибольший модуль Юнга $E_{\max}$ наблюдается вдоль одной из кристаллографических осей $[00 \pm 1]$, $[0 \pm 10]$ или $[\pm 100]$. Наименьшее значение $E_{\min}$ наблюдается в восьми эквивалентных направлениях $[\pm 1 \pm 1 \pm 1]$. Наибольшие и наименьшие значения модуля Юнга монооксидов титана $\text{TiO}_{0,80}$, $\text{TiO}_{1,00}$ и $\text{TiO}_{1,20}$ составляют ~ 341 и ~ 55 , ~ 501 и ~ 88 , ~ 560 и ~ 101 ГПа соответственно (рис. 17а). Значения модулей всестороннего сжатия B_{hkl} монооксидов $\text{TiO}_{0,80}$, $\text{TiO}_{1,00}$ и $\text{TiO}_{1,20}$ составляют ~ 194 , ~ 217 и ~ 230 ГПа соответственно. Критерий анизотропии $A_{\text{ан}}$ неупорядоченных кубических монооксидов титана TiO_y изменяется от 0,124 до 0,139 для монооксидов от $\text{TiO}_{0,80}$ до $\text{TiO}_{1,20}$. Это свидетельствует об очень большой анизотропии упругих свойств кубического монооксида титана, которая несколько ослабевает с ростом относительного содержания кислорода y в TiO_y .

Пространственные распределения модуля Юнга E_{hkl} кубических монооксидов титана можно сравнить с пространственными распределениями модуля Юнга E_{hkl} ку-

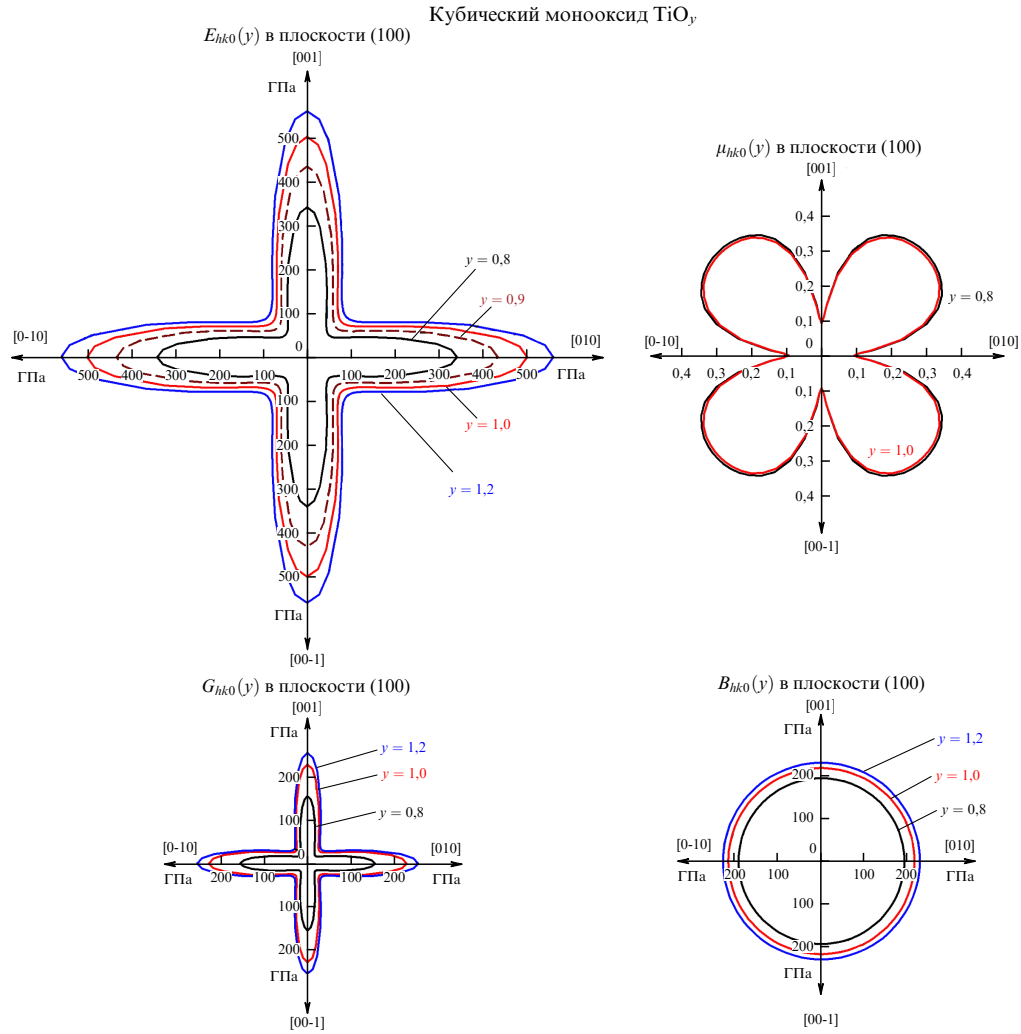


Рис. 16. Модуль Юнга E ($y = 0,8, 0,9, 1,0$ и $1,2$), коэффициент Пуассона μ ($y = 0,8$ и $1,0$), модуль сдвига G ($y = 0,8, 1,0$ и $1,2$) и модуль всестороннего сжатия B ($y = 0,8, 1,0$ и $1,2$) как функции относительного содержания кислорода y в TiO_y и кристаллографического направления $[hkl]$ в плоскости (100) кубического монооксида титана TiO_y [70].

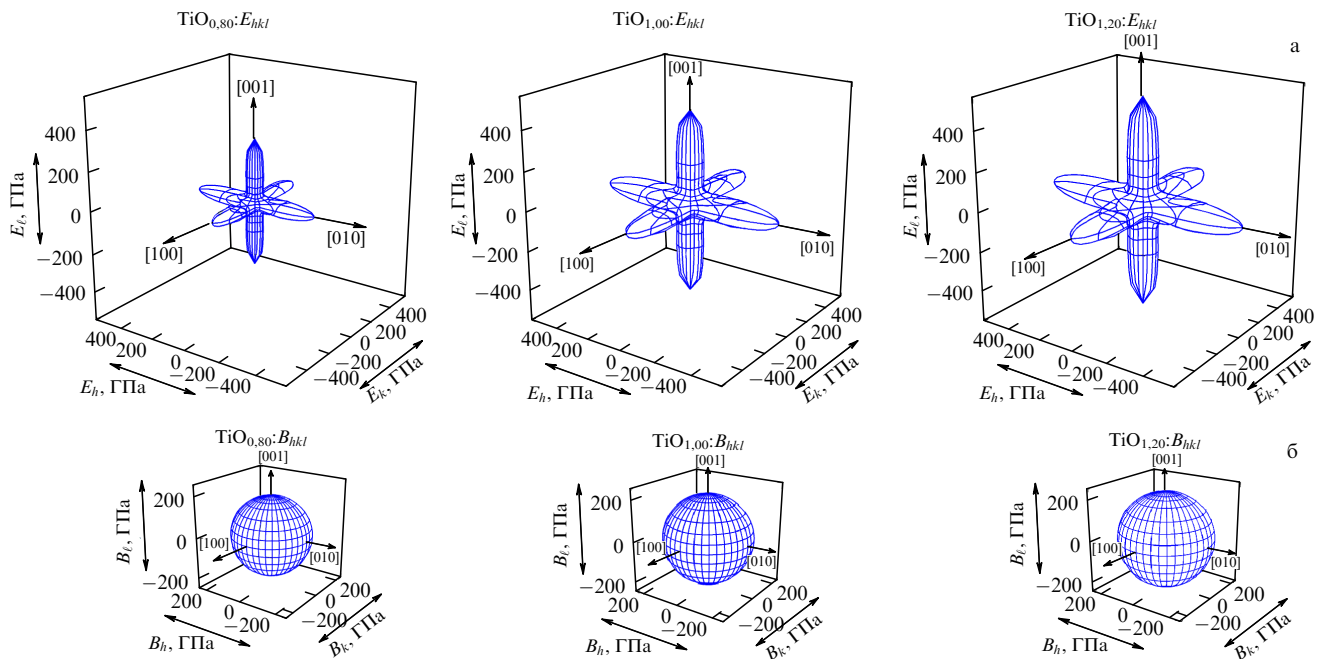


Рис. 17. Пространственные распределения (а) модуля Юнга E_{hkl} и (б) модуля всестороннего сжатия B_{hkl} неупорядоченных кубических монооксидов титана $\text{TiO}_{0,80}$, $\text{TiO}_{1,00}$ и $\text{TiO}_{1,20}$ [71].

бических карбидов титана $\text{TiC}_{0,50}$ и $\text{TiC}_{1,00}$ (см. рис. 6), соответствующими нижней и верхней границам области гомогенности карбида TiC_y . Согласно [51], для нестехиометрического карбида $\text{TiC}_{0,50}$ наибольший и наименьший модули Юнга $E_{hkl}^{\max} = 440$ ГПа и $E_{hkl}^{\min} = 346$ ГПа, а для стехиометрического карбида $\text{TiC}_{1,00}$ наибольший и наименьший модули $E_{hkl}^{\max}$ и $E_{hkl}^{\min}$ составляют 477 и 450 ГПа соответственно. Таким образом, $E_{hkl}^{\max}$ и $E_{hkl}^{\min}$ карбида титана TiC_y весьма мало отличаются друг от друга по сравнению с модулями монооксида титана TiO_y . Очевидно, что монооксид титана TiO_y имеет гораздо большую анизотропию упругих свойств, чем родственный ему кубический карбид титана TiC_y .

В работе [73] показано, что отношение изотропного модуля всестороннего сжатия B к изотропному модулю сдвига G можно использовать для прогнозирования хрупкого и пластичного поведения поликристаллических материалов. Согласно работе [71], высокие значения $B/G > 1,75$ соответствуют пластичным материалам, а низкие значения $B/G < 1,75$ присущи хрупким материалам. В настоящее время в качестве критерия также используется обратное отношение $k = G/B$. Критическое значение обратного отношения G/B , разделяющее пластичные вещества от хрупких, составляет примерно 0,57. Таким образом, вещества с $k = G/B < 0,57$ являются пластичными. Изотропные упругие модули B и G поликристаллического монооксида титана были рассчитаны методом Фойгта – Ройсса – Хилла [70] с использованием найденных констант упругой жёсткости c_{ij} (18). Значение B/G монооксида титана TiO_y велико во всей области гомогенности и варьируется от 2,70 до 2,58, а обратное отношение $k = G/B$ изменяется от $\sim 0,370$ до $\sim 0,387$, поэтому монооксид титана можно считать пластичным материалом. Это согласуется с работой [15], в которой значение $k = G/B$ монооксида титана $\text{TiO}_{1,00}$ равно 0,382, и отмечается, что монооксид $\text{TiO}_{1,00}$ является ковким и пластичным веществом.

Анизотропия упругих свойств кубического (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) монооксида ванадия с широкой областью гомогенности изучена в работе [72]. Неупорядоченный кубический монооксид ванадия VO_y со структурой $B1$, как и монооксид титана TiO_y , является соединением с двойной дефектностью и имеет широкую область гомогенности $\text{VO}_{0,85} - \text{VO}_{1,23}$ [1].

Неупорядоченный монооксид ванадия термодинамически стабилен при $T > 1600$ К, а при температуре ниже 1070 К в разных концентрационных и температурных интервалах образуется несколько упорядоченных фаз разного типа с различной симметрией. Сведения о механических свойствах неупорядоченного кубического монооксида ванадия ограничены измерениями микротвёрдости образцов монооксида ванадия на закалённых образцах VO_y в области $0,57 \leq y \leq 1,29$ [76] (рис. 18). Данные [75] по микротвёрдости H_V явно завышены, а скачок H_V , наблюдаемый в работе [76] в области стехиометрического $\text{VO}_{\sim 1,00}$, обусловлен ошибками измерения. В целом, как видно из рис. 18, наблюдается нелинейное изменение микротвёрдости при изменении y в VO_y .

Теоретические расчёты упругих характеристик представлены в единственной работе [77] только для эквивалентного квазистехиометрического монооксида $\text{VO}_{1,00}$ со структурой $B1$. Теоретические оценки упругих свойств в работе [77] получены в рамках теории функционала плотности с использованием приближения обобщённого

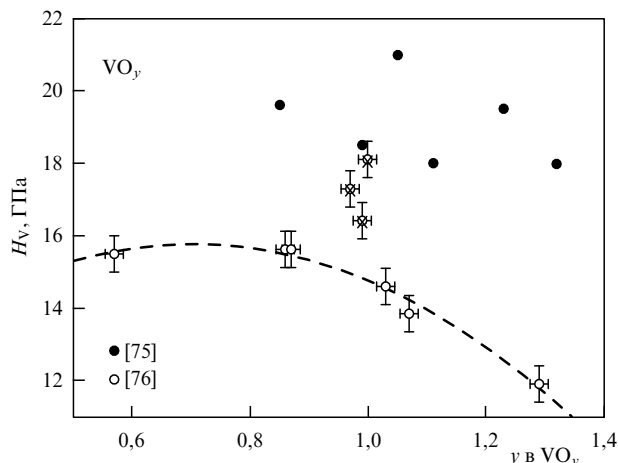


Рис. 18. Микротвёрдость $H_V(y)$ неупорядоченного кубического монооксида ванадия VO_y по данным работ [75] и [76]. Данные [75] по микротвёрдости H_V явно завышены, а скачок H_V , наблюдаемый в области стехиометрического $\text{VO}_{\sim 1,00}$ в работе [76], обусловлен ошибками измерения. Штриховая линия — аппроксимация микротвёрдости $H_V(y)$, измеренной в работе [76].

градиента (GGA) для обменно-корреляционных потенциалов и кода VASP (Vienna *Ab initio* Simulation Package). Согласно данным [77], кубический монооксид ванадия VO обладает анизотропией упругих свойств. Его константы упругости c_{11} , c_{12} , c_{44} равны 484,6, 134,3 и 18,2 ГПа соответственно.

По данным [76] зависимость микротвёрдости неупорядоченного кубического монооксида ванадия VO_y может быть аппроксимирована функцией

$$H_V(y) = 10,0500 + 16,2659y - 11,5620y^2 \quad [\text{ГПа}]. \quad (19)$$

Изучение карбидов, нитридов и других соединений [76] обнаружило общую тенденцию к понижению их твёрдости H_V при уменьшении модулей сдвига G и всестороннего сжатия B . Согласно [51, 78], для нестехиометрических соединений зависимость микротвёрдости от модуля сдвига имеет вид $H_V(y) = 0,151G(y)$. Использование этой функции позволяет найти изменение модуля сдвига $G(y)$ в зависимости от состава неупорядоченного монооксида VO_y по данным [76] об изменении его микротвёрдости как

$$G(y) = \frac{H_V(y)}{0,151}. \quad (20)$$

Формула (20) предложена в работе [78]. В работе [79] связь микротвёрдости H_V с модулем сдвига G проверена для карбидов TiC , ZrC , NbC , TaC и многих других соединений, включая нестехиометрические кубические нитриды и оксиды.

Согласно количественному расчёту [74] по функции (20), модуль сдвига $G_{y=1}$ стехиометрического монооксида $\text{VO}_{1,00}$ равен 97,1 ГПа, а зависимость $G(y)$ неупорядоченного монооксида ванадия VO_y от его состава y имеет вид

$$G(y) = 66,55629 + 107,72119y - 76,56954y^2 = G_{y=1}(0,68544 + 1,10938y - 0,78856y^2) \quad [\text{ГПа}]. \quad (21)$$

Наличие зависимостей микротвёрдости $H_V(y)$ (19) и модуля сдвига $G(y)$ (20) закалённого неупорядоченного

монооксида VO_y позволяет найти модуль всестороннего сжатия $B(y)$ как функцию относительного содержания кислорода y . С этой целью можно использовать эмпирическую функцию $H_V = [2(k^2 G)^{0,585} - 3]$, где $k = G/B$, предложенную в работе [79]. Преобразование этой функции позволяет установить зависимость $B(y)$ от $G(y)$ и $H_V(y)$ в виде

$$B(y) = \frac{[G(y)]^{3/2}}{[(H_V(y) + 3)/2]^{1,17}}. \quad (22)$$

Зависимость модуля всестороннего сжатия B неупорядоченного монооксида ванадия VO_y , рассчитанная с помощью соотношения (22) из концентрационной зависимости $H_V(y)$ (19) микротвёрдости закалённого монооксида ванадия [76] с использованием найденной количественной зависимости $G(y)$ (21), имеет вид

$$\begin{aligned} B(y) &= 58,5517 + 52,3784y - 35,8511y^2 = \\ &= B_{y=1}(0,779868 + 0,697644y - 0,477512y^2) \text{ [ГПа]}. \end{aligned} \quad (23)$$

Из (23) следует, что модуль всестороннего сжатия $B_{y=1}$ стехиометрического монооксида ванадия $\text{VO}_{1,00}$ равен 75,08 ГПа. В первом приближении зависимость $B(y)$ монокристаллических частиц монооксида ванадия VO_y от относительного содержания кислорода y имеет такой же вид, как зависимость $B(y)$ (23), найденная на основе экспериментальных данных [76] по микротвёрдости $H_V(y)$.

С учётом найденных упругих модулей $B_{\text{calc}, y=1} = 250,6$ ГПа и $G_{\text{calc}, y=1} = 54,6$ ГПа и упругих констант $c_{11} = 484,6$, $c_{12} = 134,3$ и $c_{44} = 18,2$ ГПа [77] экваторного стехиометрического монооксида ванадия, между теоретическими упругими константами $c_{ij}(y=1)$ и теоретическими значениями модуля всестороннего сжатия и модуля сдвига стехиометрического $\text{VO}_{1,00}$, представленными в работе [77], можно установить эмпирические соотношения $c_{11}(y=1) = 1,93376B_{\text{calc}, y=1}$, $c_{12}(y=1) = 0,53591B_{\text{calc}, y=1}$ и $c_{44}(y=1) = 0,333333G_{\text{calc}, y=1}$. Ранее на примере неупорядоченных кубических монооксида и карбида титана TiO_y и TiC_y было показано, что зависимости упругих констант c_{11} и c_{12} от состава нестехиометрического соединения качественно одинаковы, поэтому константы $c_{11}(y)$ и $c_{12}(y)$ как функции состава неупорядоченного монооксида VO_y равны

$$c_{11}(y) = c_{11}(y=1)(0,779868 + 0,697644y - 0,477512y^2), \quad (24a)$$

$$c_{12}(y) = c_{12}(y=1)(0,779868 + 0,697644y - 0,477512y^2), \quad (24b)$$

$$c_{44}(y) = c_{44}(y=1)(0,68544 + 1,10938y - 0,78856y^2), \quad (24в)$$

где $c_{11}(y=1) = 484,6$ ГПа, $c_{12}(y=1) = 134,3$ ГПа и $c_{44}(y=1) = 18,2$ ГПа.

Зависимости модуля Юнга E_{hkl} , коэффициента Пуассона μ_{hkl} и модуля сдвига G_{hkl} кубического монооксида ванадия от направления $[hkl]$ были рассчитаны с применением соотношений (6)–(8).

На рисунке 19 показаны построенные распределения модуля Юнга $E_{hkl}(y)$ и модуля сдвига $G_{hkl}(y)$ в плоскости (100) кубического монооксида VO_y с разным содержанием кислорода y . Коэффициент Пуассона $\mu_{hkl}(y)$ монооксида ванадия почти не зависит от состава y , поэтому его распределение показано только для $y = 1,0$ (см. рис. 19). Благодаря кубической симметрии распределения упругих характеристик $E_{hkl}(y)$, $G_{hkl}(y)$ и $\mu_{hkl}(y)$ монооксида ванадия в плоскостях (010) и (001) такие же, как в плоскости (100).

Модуль Юнга E_{hkl0} монооксида ванадия $\text{VO}_{0,80}$, находящегося вблизи нижней границы области гомогенности неупорядоченной кубической фазы, в плоскости (100) изменяется от ~ 440 до ~ 72 ГПа. Для экваторного монооксида $\text{VO}_{1,00}$ модуль Юнга изменяется от ~ 426 до ~ 69 ГПа, а для монооксида $\text{VO}_{1,20}$ от ~ 396 до ~ 60 ГПа (см. рис. 19). Максимальная и минимальная величины модуля сдвига G_{hkl0} составляют от ~ 180 до ~ 25 ГПа для монооксида $\text{VO}_{0,80}$, от ~ 175 до ~ 24 ГПа для экваторного $\text{VO}_{1,00}$ и от ~ 163 до ~ 21 ГПа для $\text{VO}_{1,20}$ (см. рис. 19). Коэффициент Пуассона μ в плоскости (100) монооксидов ванадия в зависимости от направления $[hkl]$ изменяется в интервале от $\sim 0,177$ до $\sim 0,455$ и почти не зависит от состава VO_y (см. рис. 19). Модуль всестороннего сжатия B кубического монооксида ванадия имеет сферическую форму, величина B для монооксидов $\text{VO}_{0,80}$, $\text{VO}_{1,00}$ и $\text{VO}_{1,20}$ составляет ~ 259 , ~ 251 и ~ 233 ГПа соответственно. Весьма заметные изменения E_{hkl0} , G_{hkl0} и μ_{hkl0} в зависимости от направления $[hkl]$ указывают на сильную анизотропию упругих свойств неупорядоченного кубического монооксида ванадия VO_y с любым содержанием кислорода y . Обратим внимание, что построенные распределения модуля Юнга $E_{hkl}(y)$ и модуля сдвига $G_{hkl}(y)$ в плоскости (100) кубического монооксида VO_y очень похожи на аналогичные распределения, рассчитанные ранее для кубического монооксида титана TiO_y .

Пространственное трёхмерное распределение модуля Юнга E_{hkl} неупорядоченного кубического монооксида ванадия $\text{VO}_{1,00}$ показано на рис. 20. Наибольший модуль Юнга E_{max} наблюдается вдоль одной из кристаллографических осей $[00 \pm 1]$, $[0 \pm 10]$ или $[\pm 100]$. Наименьшая величина E_{min} наблюдается в восьми эквивалентных направлениях $[\pm 1 \pm 1 \pm 1]$. Наибольшие и наименьшие значения модуля Юнга монооксида ванадия $\text{VO}_{1,00}$ равны ~ 435 и ~ 82 ГПа соответственно (см. рис. 20). В целом из выполненного анализа изменения упругих свойств в зависимости от состава VO_y следует, что неупорядоченный кубический монооксид ванадия во всей области гомогенности имеет более сильно выраженную анизотропию, чем монооксид титана TiO_y .

В неупорядоченных кубических карбидах TiC_y , ZrC_y , HfC_y , NbC_y , TaC_y и в монооксиде титана TiO_y нестехиометрия изменяется в области их гомогенности. Напротив, кубический монооксид ниобия NbO с высоким содержанием вакансий в каждой подрешётке практически не имеет области гомогенности. Это уникальное соединение содержит наибольшее количество структурных вакансий среди всех известных соединений. Согласно [80–83], металлическая и неметаллическая подрешётки кубического монооксида ниобия содержат по 25 % вакансий. Монооксид ниобия не имеет широкой области гомогенности и существует в очень узком диапазоне от $\text{NbO}_{0,98}$ до $\text{NbO}_{1,02}$, близком к стехиометрическому составу NbO . Это принципиально отличает кубический монооксид ниобия от

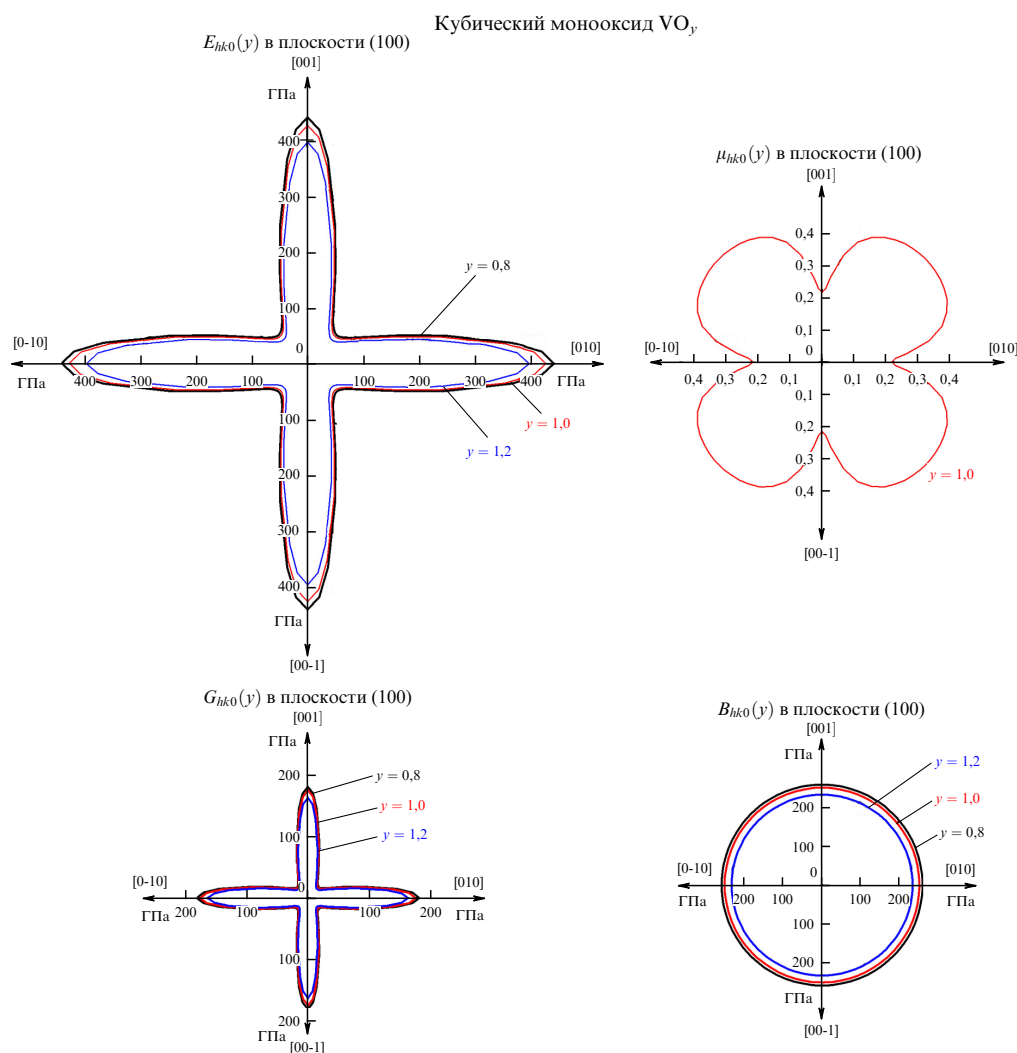


Рис. 19. Зависимости модуля Юнга E ($y = 0,8, 1,0$ и $1,2$), коэффициента Пуассона μ ($y = 1,0$), модуля сдвига G ($y = 0,8, 1,0$ и $1,2$) и модуля всестороннего сжатия B ($y = 0,8, 1,0$ и $1,2$) от кристаллографического направления $[hkl]$ в плоскости (100) кубического монооксида ванадия VO_y с разным относительным содержанием кислорода y [74].

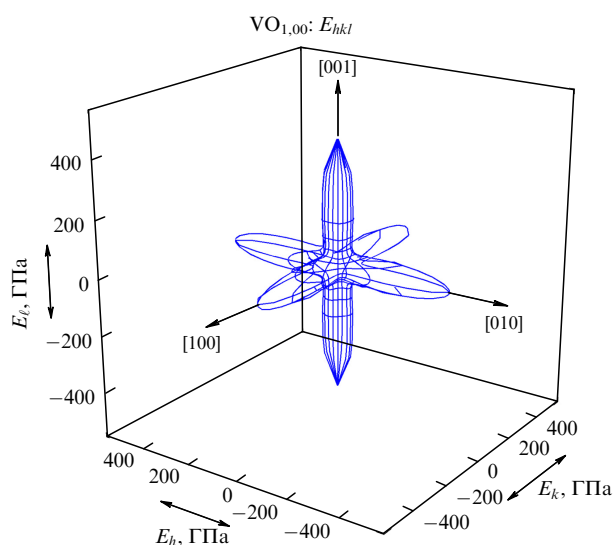


Рис. 20. Пространственное распределение модуля Юнга E_{hkl} неупорядоченного кубического монооксида ванадия $\text{VO}_{1,00}$ [74].

родственных кубических монооксидов титана $\text{TiO}_{0,80} - \text{TiO}_{1,25}$ и ванадия $\text{VO}_{0,85} - \text{VO}_{1,23}$ [1, 84–86], которые имеют очень широкие области гомогенности.

Структуру монооксида ниобия можно рассмотреть в двух вариантах. В первом варианте монооксид ниобия Nb_3O_3 имеет кубическую структуру типа $B1$, в которой вакансии в подрешётках ниобия и кислорода распределены хаотично, а его состав соответствует $\text{Nb}_{0,75} \blacksquare_{0,25} \text{O}_{0,75} \square_{0,25}$ ($\blacksquare$ и $\square$ — вакантные узлы в подрешётках Nb и O соответственно). Во втором варианте монооксид ниобия Nb_3O рассматривается как самостоятельная фаза с кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) структурой. Особенностью структуры этой фазы является то, что только три из четырёх узлов каждой подрешётки заняты атомами.

Согласно экспериментальным данным [87–89] и результатам расчётов [89, 90], монооксид ниобия с кубической (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) вакансионно-упорядоченной структурой Nb_3O_3 действительно существует и является более энергетически выгодным по сравнению с Nb_4O_4 с гипотетической бездефектной гранецентрированной кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структурой.

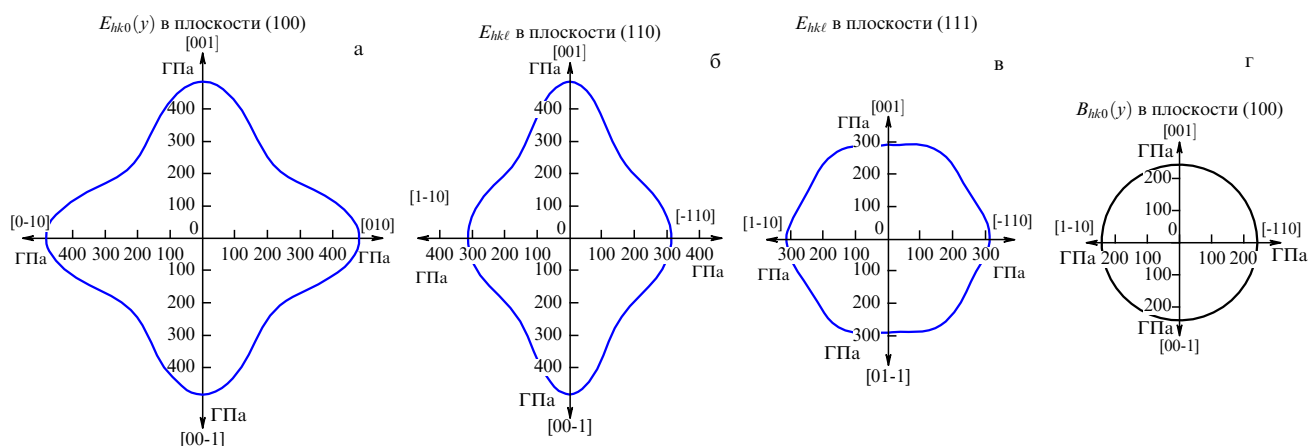


Рис. 21. Изменения модуля Юнга E в кристаллографическом направлении $[hkl]$ в плоскостях (а) (100), (б) (110) и (в) (111) кубического Nb_3O_3 . Распределение модуля всестороннего сжатия B показано только для плоскости (100) (г); распределения модуля B в любых других плоскостях имеют тот же вид и не зависят от направления $[hkl]$ [91].

• Упругие константы кубического монооксида Nb_3O_3 , равные $c_{11} = 529$, $c_{12} = 101$ и $c_{44} = 112$ ГПа, были рассчитаны в работе [91] методом теории функционала плотности [92] с использованием обобщённого градиентного приближения. Упругие константы монооксида ниобия Nb_3O_3 , представленные в виде базы данных на сайте [93] Materials Projects mp-2331 и равные $c_{11} = 519$, $c_{12} = 105$, $c_{44} = 107$ ГПа, были рассчитаны *ab initio* с использованием кода ELATE. Этот код описан в общем виде в работе [94] и предназначен для анализа тензоров упругой жёсткости и визуализации анизотропных механических свойств [77]. Упругие константы кубического (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) монооксида ниобия Nb_3O_3 существенно ниже, чем в [93] и равны $c_{11} = 242$, $c_{12} = 52$, $c_{44} = 60$ ГПа. Сравнение рассчитанных констант $c_{11} = 529$, $c_{12} = 101$ и $c_{44} = 112$ ГПа [91], кубического (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) монооксида ниобия Nb_3O_3 показало, что эти константы хорошо согласуются с данными [90], тогда как данные [77] явно занижены. Учитывая это, рассчитанные константы упругой жёсткости $c_{11} = 529$, $c_{12} = 101$ и $c_{44} = 112$ ГПа были использованы для анализа анизотропии монооксида Nb_3O_3 в работе [91].

На рисунке 21 показаны распределения модуля Юнга E_{hkl} в плоскостях (100), (110) и (111) для монооксида Nb_3O_3 . Значение модуля Юнга E_{hk0} в плоскости (100) изменяется от ~ 484 до ~ 313 ГПа, в плоскости (110) от ~ 484 до ~ 280 ГПа, а в плоскости (111) от ~ 313 до ~ 280 ГПа. Модуль всестороннего сжатия B не зависит от направления $[hkl]$; его распределение показано только для плоскости (100) (рис. 21г); значение модуля B монооксида Nb_3O_3 составляет ~ 243 ГПа. Изменения модуля сдвига G_{hkl} и коэффициента Пуассона μ_{hkl} в плоскостях (100), (110) и (111) монооксида Nb_3O_3 показаны на рис. 22. Максимальные и минимальные значения модуля сдвига G_{hk0} в плоскости (100) составляют ~ 207 и ~ 122 ГПа, а в плоскостях (110) и (111) они изменяются от ~ 207 до ~ 107 ГПа и от ~ 122 до ~ 107 ГПа соответственно (рис. 22а–в). Коэффициент Пуассона μ_{hk0} в плоскости (100) монооксида ниобия Nb_3O_3 изменяется от $\sim 0,168$ до $\sim 0,285$ в зависимости от направления $[hkl]$ (см. рис. 11). Величина μ_{hkl} в плоскости (110) составляет от $\sim 0,168$ до $\sim 0,308$, а в плоскости (111) изменяется от $\sim 0,285$ до $\sim 0,308$ (рис. 22д, е).

Небольшие изменения модулей E_{hkl} и G_{hkl} в зависимости от направления $[hkl]$ свидетельствуют о слабой анизотропии упругих свойств кубического монооксида Nb_3O_3 . Действительно, критерий анизотропии $A_{\text{an}} = 2c_{44}/(c_{11} - c_{12})$ [63] кубического монооксида Nb_3O_3 равен $\sim 0,52$, а отношение $E_{hkl}^{\text{max}}/E_{hkl}^{\text{min}}$ равно 1,70. Это свидетельствует о сравнительно небольшой анизотропии упругих свойств кубического монооксида ниобия, близкой к анизотропии стехиометрических кубических карбидов ниобия и тантала.

Пространственные трёхмерные распределения модуля Юнга E_{hkl} и модуля всестороннего сжатия B_{hkl} кубического (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) монооксида ниобия Nb_3O_3 показаны на рис. 23. Наибольшее значение модуля Юнга E_{max} наблюдается при внешней деформации, приложенной вдоль одного из кристаллографических направлений $[001]$, $[010]$ или $[100]$. Наименьшее значение E_{min} наблюдается в восьми эквивалентных направлениях $[\pm 1 \pm 1 \pm 1]$. Наибольшее и наименьшее значения модуля Юнга монооксида ниобия Nb_3O_3 равны ~ 497 и ~ 291 ГПа соответственно (см. рис. 23). Модуль всестороннего сжатия B_{hkl} равен ~ 243 ГПа.

Константы упругости описанных неупорядоченных карбидов и монооксидов представлены в виде табл. 2.

Для монооксидов VO_y и Nb_3O_3 данные по упругим свойствам крайне ограничены, но других теоретических работ, кроме статей [78] и [92], по монооксидам VO_y и Nb_3O_3 в литературе нет. Действительно, работа [78] является единственной теоретической работой по расчёту упругих характеристик стехиометрического монооксида $\text{VO}_{1,00}$ со структурой $B1$.

В таблице 3 приведены критерии анизотропии A_{an} и A^U и соотношения $E_{hkl}^{\text{max}}/E_{hkl}^{\text{min}}$ для кубических монооксидов титана TiO_y , ванадия VO_y и ниобия Nb_3O_3 по данным работ [71, 72, 75, 93]. Видно, что монооксид титана TiO_y имеет очень высокую анизотропию упругих свойств, тогда как упругая анизотропия монооксида ниобия значительно меньше и близка к таковой для стехиометрического карбида ниобия $\text{NbC}_{1,0}$ и нестехиометрического карбида тантала $\text{TaC}_{0,7-0,8}$.

При подготовке рукописи были использованы данные ряда проктов системы "Materials Project", например, такие как "mp-910_NbC (Cubic, $Fm\bar{3}m$, 225)", "mp-1009459_NbC

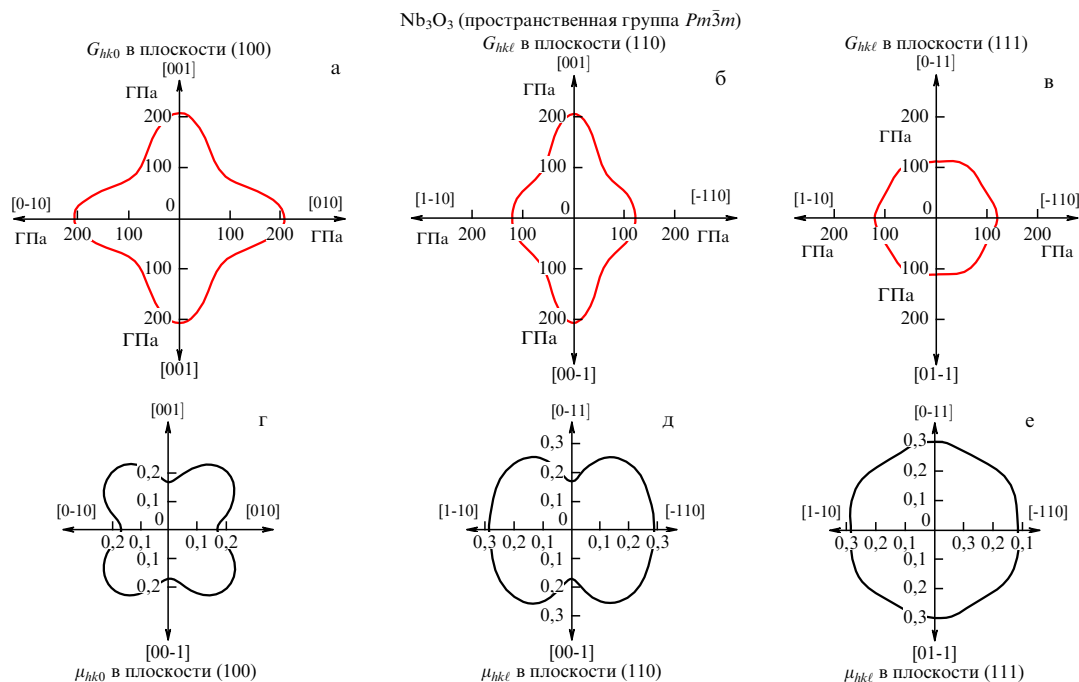


Рис. 22. Изменения модуля сдвига G_{hkl} и показателя Пуассона μ_{hkl} в кристаллографическом направлении $[hkl]$ в плоскостях (100), (110) и (111) кубического монооксида ниобия Nb_3O_3 [91].

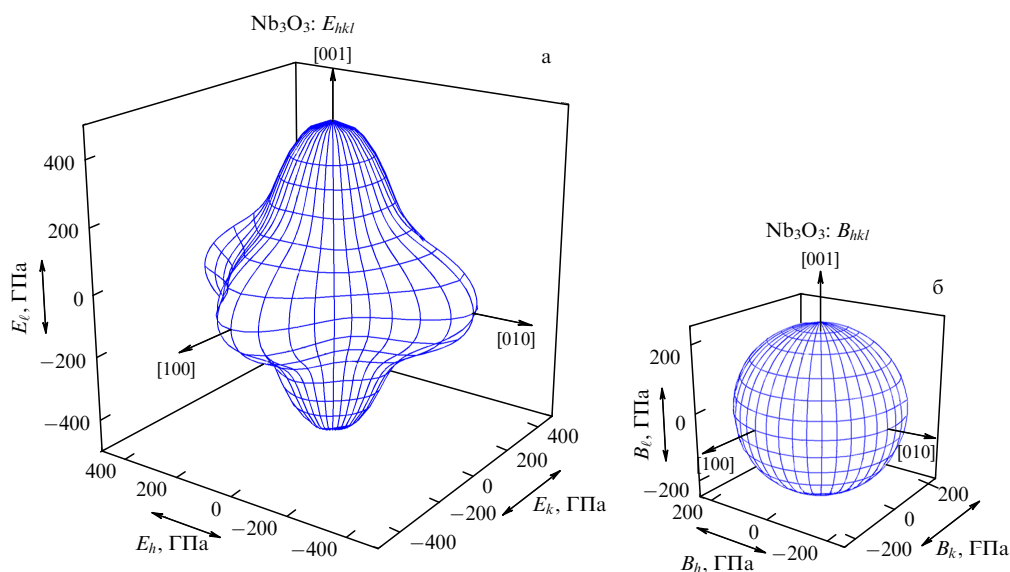


Рис. 23. Пространственные распределения (а) модуля Юнга E_{hkl} и (б) модуля всестороннего сжатия B_{hkl} кубического (пр. гр. $Pm\bar{3}m$) монооксида ниобия Nb_3O_3 .

(Cubic, $Pm\bar{3}m$, 221)", "mp-2664_TiO (Cubic, $Fm\bar{3}m$, 225)", "mp-1282_VC (Cubic, $Fm\bar{3}m$, 225)", "mp-21075_HfC (Cubic, $Fm\bar{3}m$, 225)", "Elastic analysis of TaC (Materials Project id mp-1086)", "mp-2311_NbO (Cubic, $Pm\bar{3}m$, 221)", "mp-2692_NbO (Cubic, $Fm\bar{3}m$, 225)" и другие для кубических карбидов и оксидов.

Пространственные трёхмерные распределения модуля Юнга E_{hkl} кубических карбидов MC_y ($M = Ti, Zr, Hf, Nb, Ta$) (см. рис. 5, 7, 9, 12, 14) и монооксидов MO_y ($M = Ti, V$) (см. рис. 17, 20) имеют форму искажённого октаэдра (рис. 24). В литературе аналогичные зависимости получены для распределения скорости продольных акустических колебаний c_l (скорости звука) в за-

висимости от кристаллографического направления для монокристалла кубического сульфида свинца PbS при 300 K [96]. Позднее авторы [96], используя данные [95] и экспериментальные результаты по коэффициенту теплового расширения нанокристаллической плёнки PbS, установили, что скорости продольных c_l и поперечных c_t акустических колебаний в кубическом сульфиде свинца PbS при ~ 300 K составляют ~ 3975 и ~ 1881 м с $^{-1}$. Авторы [96] построили пространственные распределения этих скоростей в зависимости от кристаллографического направления $[hkl]$ для монокристалла PbS (см. рис. 24). В отличие от искажённого октаэдра скоростей продольных акустических колебаний, трёхмерные рас-

Таблица 2. Константы упругой жёсткости c_{ij} (ГПа) и константы упругой податливости s_{ij} (Па⁻¹) для неупорядоченных кубических карбидов MC_y и монооксидов MO_y с разным относительным содержанием y неметаллических атомов

	y	c_{11}	c_{12}	c_{44}	s_{11}	s_{12}	s_{44}
TiC_y	0,50	478,4	106,0	127,4	$2,273 \times 10^{-12}$	$-0,412 \times 10^{-12}$	$7,852 \times 10^{-12}$
	0,55	484,4	107,3	141,2	$2,245 \times 10^{-12}$	$-0,407 \times 10^{-12}$	$7,081 \times 10^{-12}$
	0,60	490,0	108,6	152,6	$2,219 \times 10^{-12}$	$-0,403 \times 10^{-12}$	$6,555 \times 10^{-12}$
	0,65	495,1	109,7	161,4	$2,196 \times 10^{-12}$	$-0,398 \times 10^{-12}$	$6,197 \times 10^{-12}$
	0,70	499,9	110,8	167,7	$2,175 \times 10^{-12}$	$-0,395 \times 10^{-12}$	$5,964 \times 10^{-12}$
	0,75	504,1	111,7	171,4	$2,157 \times 10^{-12}$	$-0,391 \times 10^{-12}$	$5,834 \times 10^{-12}$
	0,80	508,0	112,6	172,6	$2,141 \times 10^{-12}$	$-0,388 \times 10^{-12}$	$5,792 \times 10^{-12}$
	0,85	511,4	113,3	172,3	$2,126 \times 10^{-12}$	$-0,386 \times 10^{-12}$	$5,802 \times 10^{-12}$
	0,90	514,4	114,0	188,4	$2,114 \times 10^{-12}$	$-0,383 \times 10^{-12}$	$5,307 \times 10^{-12}$
	0,95	516,9	114,5	192,0	$2,104 \times 10^{-12}$	$-0,382 \times 10^{-12}$	$5,209 \times 10^{-12}$
	1,00	519,0	115,0	183,0	$2,095 \times 10^{-12}$	$-0,380 \times 10^{-12}$	$5,465 \times 10^{-12}$
ZrC_y	0,60	400,3	90,3	142,9	$2,725 \times 10^{-12}$	$-0,502 \times 10^{-12}$	$6,996 \times 10^{-12}$
	0,65	412,8	93,1	145,1	$2,642 \times 10^{-12}$	$-0,486 \times 10^{-12}$	$6,889 \times 10^{-12}$
	0,70	423,5	95,6	147,1	$2,575 \times 10^{-12}$	$-0,474 \times 10^{-12}$	$6,796 \times 10^{-12}$
	0,75	432,6	97,6	148,9	$2,521 \times 10^{-12}$	$-0,464 \times 10^{-12}$	$6,717 \times 10^{-12}$
	0,80	439,9	99,3	150,4	$2,479 \times 10^{-12}$	$-0,456 \times 10^{-12}$	$6,649 \times 10^{-12}$
	0,85	445,5	100,5	151,7	$2,448 \times 10^{-12}$	$-0,451 \times 10^{-12}$	$6,594 \times 10^{-12}$
	0,90	449,4	101,4	152,7	$2,427 \times 10^{-12}$	$-0,447 \times 10^{-12}$	$6,550 \times 10^{-12}$
	0,95	451,5	101,9	153,5	$2,415 \times 10^{-12}$	$-0,445 \times 10^{-12}$	$6,517 \times 10^{-12}$
	1,00	452,0	102,0	154,0	$2,413 \times 10^{-12}$	$-0,444 \times 10^{-12}$	$6,494 \times 10^{-12}$
HfC_y	0,60	400,3	90,3	142,9	$2,725 \times 10^{-12}$	$-0,502 \times 10^{-12}$	$6,996 \times 10^{-12}$
	0,65	412,8	93,1	145,1	$2,642 \times 10^{-12}$	$-0,486 \times 10^{-12}$	$6,889 \times 10^{-12}$
	0,70	423,5	95,6	147,1	$2,575 \times 10^{-12}$	$-0,474 \times 10^{-12}$	$6,796 \times 10^{-12}$
	0,75	432,6	97,6	148,9	$2,521 \times 10^{-12}$	$-0,464 \times 10^{-12}$	$6,717 \times 10^{-12}$
	0,80	439,9	99,3	150,4	$2,479 \times 10^{-12}$	$-0,456 \times 10^{-12}$	$6,649 \times 10^{-12}$
	0,85	445,5	100,5	151,7	$2,448 \times 10^{-12}$	$-0,451 \times 10^{-12}$	$6,594 \times 10^{-12}$
	0,90	449,4	101,4	152,7	$2,427 \times 10^{-12}$	$-0,447 \times 10^{-12}$	$6,550 \times 10^{-12}$
	0,95	451,5	101,9	153,5	$2,415 \times 10^{-12}$	$-0,445 \times 10^{-12}$	$6,517 \times 10^{-12}$
	1,00	452,0	102,0	154,0	$2,413 \times 10^{-12}$	$-0,444 \times 10^{-12}$	$6,494 \times 10^{-12}$
NbC_y	0,70	351,5	87,9	121,3	$3,161 \times 10^{-12}$	$-0,632 \times 10^{-12}$	$8,244 \times 10^{-12}$
	0,75	429,8	107,5	138,1	$2,585 \times 10^{-12}$	$-0,517 \times 10^{-12}$	$7,240 \times 10^{-12}$
	0,80	493,3	123,3	152,0	$2,253 \times 10^{-12}$	$-0,451 \times 10^{-12}$	$6,579 \times 10^{-12}$
	0,83	524,2	131,0	158,9	$2,120 \times 10^{-12}$	$-0,424 \times 10^{-12}$	$6,292 \times 10^{-12}$
	0,85	541,8	135,4	163,0	$2,051 \times 10^{-12}$	$-0,410 \times 10^{-12}$	$6,137 \times 10^{-12}$
	0,90	575,4	143,9	171,0	$1,931 \times 10^{-12}$	$-0,386 \times 10^{-12}$	$5,849 \times 10^{-12}$
	0,95	594,1	148,5	176,1	$1,870 \times 10^{-12}$	$-0,374 \times 10^{-12}$	$5,680 \times 10^{-12}$
	1,00	598,0	149,5	178,2	$1,858 \times 10^{-12}$	$-0,372 \times 10^{-12}$	$5,612 \times 10^{-12}$
TaC_y	0,70	664,7	127,2	99,3	$1,603 \times 10^{-12}$	$-0,257 \times 10^{-12}$	$10,068 \times 10^{-12}$
	0,75	688,4	131,7	121,8	$1,549 \times 10^{-12}$	$-0,249 \times 10^{-12}$	$8,212 \times 10^{-12}$
	0,80	708,9	135,6	140,3	$1,503 \times 10^{-12}$	$-0,241 \times 10^{-12}$	$7,128 \times 10^{-12}$
	0,85	726,3	139,0	154,9	$1,467 \times 10^{-12}$	$-0,236 \times 10^{-12}$	$6,457 \times 10^{-12}$
	0,90	740,5	141,7	165,5	$1,439 \times 10^{-12}$	$-0,231 \times 10^{-12}$	$6,042 \times 10^{-12}$
	0,95	751,5	143,8	172,2	$1,418 \times 10^{-12}$	$-0,228 \times 10^{-12}$	$5,806 \times 10^{-12}$
	1,00	759,4	145,3	175,0	$1,403 \times 10^{-12}$	$-0,225 \times 10^{-12}$	$5,714 \times 10^{-12}$
TiO_y	0,80	348,2	36,1	19,3	$2,929 \times 10^{-12}$	$-0,275 \times 10^{-12}$	$51,91 \times 10^{-12}$
	0,85	398,5	41,3	22,9	$2,559 \times 10^{-12}$	$-0,240 \times 10^{-12}$	$43,71 \times 10^{-12}$
	0,90	442,4	45,9	26,0	$2,305 \times 10^{-12}$	$-0,217 \times 10^{-12}$	$38,40 \times 10^{-12}$
	0,95	479,9	49,8	28,7	$2,125 \times 10^{-12}$	$-0,200 \times 10^{-12}$	$34,79 \times 10^{-12}$
	1,00	511,0	53,0	31,0	$1,996 \times 10^{-12}$	$-0,188 \times 10^{-12}$	$32,26 \times 10^{-12}$
	1,05	535,7	55,6	32,8	$1,904 \times 10^{-12}$	$-0,179 \times 10^{-12}$	$30,49 \times 10^{-12}$
	1,10	553,9	57,4	34,1	$1,841 \times 10^{-12}$	$-0,173 \times 10^{-12}$	$29,29 \times 10^{-12}$
	1,15	565,7	58,7	35,0	$1,803 \times 10^{-12}$	$-0,169 \times 10^{-12}$	$28,55 \times 10^{-12}$
	1,20	571,1	59,2	35,5	$1,786 \times 10^{-12}$	$-0,168 \times 10^{-12}$	$28,20 \times 10^{-12}$
	1,25	570,1	59,1	35,4	$1,789 \times 10^{-12}$	$-0,168 \times 10^{-12}$	$28,22 \times 10^{-12}$
VO_y	0,75	501,3	138,9	19,5	$2,267 \times 10^{-12}$	$-4,920 \times 10^{-12}$	$51,16 \times 10^{-12}$
	0,80	500,3	138,6	19,4	$2,272 \times 10^{-12}$	$-4,931 \times 10^{-12}$	$51,43 \times 10^{-12}$
	0,85	498,1	138,0	19,3	$2,282 \times 10^{-12}$	$-4,952 \times 10^{-12}$	$51,90 \times 10^{-12}$
	0,90	494,8	137,1	19,0	$2,297 \times 10^{-12}$	$-4,986 \times 10^{-12}$	$52,57 \times 10^{-12}$
	0,95	490,2	135,9	18,7	$2,318 \times 10^{-12}$	$-5,031 \times 10^{-12}$	$53,46 \times 10^{-12}$
	1,00	484,6	134,3	18,3	$2,346 \times 10^{-12}$	$-5,090 \times 10^{-12}$	$54,60 \times 10^{-12}$
	1,05	477,8	132,4	17,9	$2,379 \times 10^{-12}$	$-5,163 \times 10^{-12}$	$56,02 \times 10^{-12}$
	1,10	469,8	130,2	17,3	$2,420 \times 10^{-12}$	$-5,250 \times 10^{-12}$	$57,74 \times 10^{-12}$
	1,15	460,7	127,7	16,7	$2,468 \times 10^{-12}$	$-5,354 \times 10^{-12}$	$59,83 \times 10^{-12}$
	1,20	450,4	124,8	16,0	$2,524 \times 10^{-12}$	$-5,477 \times 10^{-12}$	$62,36 \times 10^{-12}$
	1,25	439,0	121,6	15,3	$2,590 \times 10^{-12}$	$-5,619 \times 10^{-12}$	$65,41 \times 10^{-12}$
Nb_3O_3	0,75	529	101	112	$2,413 \times 10^{-12}$	$-0,348 \times 10^{-12}$	$9,354 \times 10^{-12}$

Таблица 3. Влияние нестехиометрии на константы упругой жёсткости c_{ij} (ГПа), критерии анизотропии A_{an} и A^U и отношение $E_{hkl}^{max}/E_{hkl}^{min}$ для кубических монооксидов титана TiO_y , ванадия VO_y и ниобия Nb_3O_3 [70, 71, 74, 93]

Монооксид MO_y	y	c_{11}	c_{12}	c_{44}	A_{an}	A^U	E_{hkl}^{max}	E_{hkl}^{min}	$E_{hkl}^{max}/E_{hkl}^{min}$
TiO_y [71, 72]	0,80	348,2	36,1	19,3	0,124	7,468	341,4	55,3	6,18
	1,00	511,0	53,0	31,0	0,135	6,627	501,0	88,6	5,66
	1,20	571,1	59,2	35,5	0,139	6,427	560,0	101,2	5,53
	1,25	576,1	115,0	35,4	0,139	6,417	559,0	101,1	5,53
VO_y [75]	0,80	500,3	138,6	19,4	0,107	8,889	440,2	72,6	6,06
	0,90	494,8	137,1	19,0	0,106	9,909	435,3	71,1	6,10
	1,00	484,6	134,3	18,3	0,105	9,202	426,3	69,2	6,17
	1,10	469,8	130,2	17,3	0,102	9,488	413,3	64,9	6,36
	1,20	450,4	124,8	16,0	0,098	9,899	396,3	60,2	6,58
Nb_3O_3 ($Nb_{0,75}O_{0,75}$) [93]	0,75	529,0	101,0	112,0	0,523	0,521	496,6	291,4	1,70



Рис. 24. Искажённый октаэдр, моделирующий пространственное распределение скорости продольных акустических колебаний от кристаллографического направления для кубических кристаллов [96].

пределения упругих модулей неупорядоченных нестехиометрических кубических карбидов и монооксидов имеют сглаженные рёбра и вершины за счёт точного учёта констант упругой жёсткости.

5. Температуры плавления нестехиометрических карбидов TiC_y , ZrC_y и HfC_y как функции их упругих констант

Теоретические предсказания температур плавления и упругих свойств имеют долгую историю [97]. Такие предсказания основаны на различных вычислительных подходах и методах описания межатомных взаимодействий. В последние десятилетия теория функционала плотности [92, 98] зарекомендовала себя как важный инструмент общего моделирования материалов. Этому способствовала растущая доступность вычислительной мощности. Однако предсказание температур плавления на основе DFT остаётся сложной задачей. Теоретические оценки температур плавления и упругих свойств, обычно получаемые в различных версиях теории функционала

плотности, доступны только для стехиометрических соединений.

Нестехиометрические карбиды титана, циркония и гафния (TiC_y , ZrC_y и HfC_y) с кубической (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структурой имеют широкие области гомогенности от $\sim TiC_{0,47-0,50}$ до $TiC_{1,00}$, от $\sim ZrC_{0,60}$ до $ZrC_{1,00}$ и от $\sim HfC_{0,54-0,56}$ до $HfC_{1,00}$ соответственно [1, 99]. Эти карбиды являются единственными соединениями в своих системах и относятся к наиболее тугоплавким соединениям, при этом наибольшая температура плавления T_m обнаружена у нестехиометрических карбидов с относительным содержанием углерода $y < 1,0$. Согласно фазовым диаграммам систем $Ti-C$, $Zr-C$ и $Hf-C$ [99–103], карбиды TiC_y , ZrC_y и HfC_y имеют максимумы температур плавления $\sim 3340 \pm 20$, $\sim 3710 \pm 20$ и $\sim 4220 \pm 20$ К при относительном содержании углерода y_m , равном $\sim 0,80$, $\sim 0,82$ и $\sim 0,94$ соответственно. В литературе представлены эмпирические зависимости температуры плавления различных металлов и интерметаллидов, а также некоторых соединений (силицидов, гексаборидов, четвертичных кубических карбидов) от их упругих свойств [104–109]. Согласно [105], существует корреляция между модулем упругости и температурой плавления. Например, вольфрам, имеющий самую высокую температуру плавления среди кубических металлов, имеет самые высокие упругие константы среди этих же металлов. Эмпирические соотношения между упругими константами и температурой плавления металлов рассмотрены в работе [105].

В работе [110] проведена эмпирическая оценка температур плавления T_m неупорядоченных нестехиометрических кубических карбидов TiC_y , ZrC_y и HfC_y в зависимости от их состава на основе упругих констант $c_{ij}(y)$ этих карбидов. Упругие константы жёсткости c_{11} , c_{12} и c_{44} , найденные как функции состава y этих карбидов в работах [51, 59, 60], имеют вид (13)–(15). Карбиды TiC_y , ZrC_y и HfC_y имеют максимумы температур плавления при относительном содержании углерода y_m , равном 0,80, 0,82 и 0,94 соответственно. Максимальная температура плавления карбида титана $\sim TiC_{0,80}$, рассчитанная по уравнению (25), составляет ~ 3344 К, что на 5–6 К больше экспериментальной температуры плавления 3338 К по данным работы [104], на 5 К больше экспериментальной температуры плавления 3339 К по данным работы [105] и примерно на 25–26 К больше экспериментальной температуры плавления ~ 3308 К этого карбида титана. Максимальная температура плавления карбида циркония $\sim ZrC_{0,82}$, рассчитанная по уравнению (25), составляет ~ 3708 К, а по экспериментальным данным

[103] равна 3705 ± 20 К, т.е. результаты расчёта практически совпадают с экспериментом.

Сопоставление экспериментальных данных по температурам плавления T_m карбидов TiC_y , ZrC_y и HfC_y , выполненное в работе [110], с константами упругой жёсткости $c_{ij}(y)$, найденными в [51, 59, 60], и их совместный анализ позволили предложить следующую эмпирическую зависимость $T_m(y)$ нестехиометрических карбидов от величин $c_{11}(y)$ и $c_{44}(y)$:

$$T_m(y) = A[3c_{11}(y) + c_{44}(y)] - Bc_{11}(y)(y - y_m)^2 + C [K]. \quad (25)$$

Наличие в формуле (25) второго члена, пропорционального $(y - y_m)^2$, обеспечивает максимальную температуру плавления карбида MC_y в окрестности состава $y = y_m$; коэффициенты A и B равны 2 и 20 К/ГПа соответственно. Величина C является некоторой нормировочной константой, характерной для конкретного карбида, и равна -50 , $+740$ и $+1030$ К для TiC_y , ZrC_y и HfC_y соответственно. Константы упругой жёсткости $c_{11}(y)$ и $c_{44}(y)$ карбидов MC_y для оценки температуры плавления берутся в ГПа. Максимальная температура плавления карбида титана $\sim TiC_{0.80}$, рассчитанная по уравнению (25), составляет 3345 К. Максимальная температура плавления карбида циркония $\sim ZrC_{0.82}$, рассчитанная по (25), составляет ~ 3708 К и по экспериментальным данным [102] практически совпадает с $T_m = 3705 \pm 20$ К. Согласно расчёту по соотношению (25), максимальная температура плавления карбида $HfC_{0.94-0.95}$ составляет ~ 4192 К. Это полностью согласуется с данными работ [102, 111], где максимальные температуры плавления T_m равны $\sim 4200-4220$ или $\sim 4200 \pm 20$ К соответственно.

Таким образом, в работе [110] предложен метод эмпирической оценки температур плавления T_m неупорядоченных нестехиометрических кубических карбидов TiC_y , ZrC_y и HfC_y в зависимости от их состава на основе упругих постоянных $c_{ij}(y)$ этих карбидов. Установлено, что карбиды TiC_y , ZrC_y и HfC_y имеют максимумы температур плавления 3345, 3708 и 4192 К при относительном содержании углерода y , равном 0,80, 0,82 и 0,94 соответственно. Рассчитанные зависимости температур плавления $T_m(y)$ карбидов TiC_y , ZrC_y и HfC_y качественно согласуются с литературными фазовыми диаграммами систем $Ti-C$, $Zr-C$ и $Hf-C$.

Нестехиометрические карбиды титана, циркония и гафния (TiC_y , ZrC_y и HfC_y) выбраны потому, что они являются единственными соединениями в своих системах, тогда как в системах $Nb-C$ и $Ta-C$ существуют ещё низшие карбиды M_2C . Эмпирические соотношения между упругими константами и температурой плавления ранее были рассмотрены в работе [106]. Сопоставление экспериментальных данных по температурам плавления T_m карбидов TiC_y , ZrC_y и ZrC_y с найденными константами упругой жёсткости c_{11} , c_{12} и c_{44} этих карбидов и их совместный анализ позволили предложить эмпирическую зависимость $T_m(y)$ (25) от величин c_{11} и c_{44} . Наличие в формуле (25) второго члена, пропорционального $(y - y_m)^2$, обеспечивает максимальную температуру плавления карбида MC_y в окрестности состава $y = y_m$. Коэффициенты A и B в формуле (25) подобраны эмпирически и равны 2 и 20 К ГПа⁻¹ соответственно. Величина C в формуле (25) является нормирующей константой, характерной

для конкретного карбида, и также подобрана эмпирически. Согласно работе [106], упругая константа c_{11} используется при аппроксимации температуры плавления кубических соединений и интерметаллидов. Линейная комбинация упругих констант $(3c_{11} + c_{44})$ в предложенной формуле (25) обеспечивает более высокую точность оценки температуры плавления.

6. Заключение

В настоящем обзоре впервые представлены и систематизированы основные достижения и результаты исследования упругих характеристик неупорядоченных кубических карбидов и оксидов TiC_y , ZrC_y , HfC_y , NbC_y , TaC_y , TiO_y , VO_y и NbO в зависимости от их отклонения от стехиометрии. Отсутствие в литературе данных об упругих свойствах этих соединений в зависимости от их состава ограничивало их возможное применение в качестве функциональных материалов с контролируемыми механическими свойствами. Полуэмпирический подход к определению упругих констант и оценке упругой анизотропии, развитый в работах [51, 55, 56, 58–60, 70, 71, 91], позволил впервые установить концентрационные зависимости упругих констант жёсткости c_{ij} неупорядоченных нестехиометрических кубических карбидов и оксидов. Проведённые исследования показали, что все рассмотренные соединения MX_y обладают анизотропией упругих свойств, а константы упругой жёсткости $c_{ij}(y)$ являются квадратичными функциями состава y этих соединений. Сравнение упругих свойств неупорядоченных нестехиометрических кубических карбидов показало, что наименьшей упругой анизотропией во всей области гомогенности обладает карбид циркония ZrC_y , чья анизотропия незначительно меняется в зависимости от состава y . Низкая анизотропия упругости характерна для карбида титана TiC_y , но она увеличивается с ростом нестехиометрии при приближении к нижней границе области гомогенности $TiC_{0.50}$ этого карбида. Низкая анизотропия упругости, которая уменьшается с ростом нестехиометрии при приближении к нижней границе области гомогенности $NbC_{0.70}$, наблюдается для карбида ниобия NbC_y . Нестехиометрический карбид тантала TaC_y является соединением с большей анизотропией упругости, чем карбид NbC_y . Для всех рассмотренных кубических карбидов и монооксидов наибольшие значения модулей Юнга и сдвига наблюдаются в кристаллографических направлениях $[\pm 100]$, $[0 \pm 10]$, $[00 \pm 1]$, а наименьшие значения модулей Юнга и сдвига — в восьми направлениях $[\pm 1 \pm 1 \pm 1]$. Предложенная эмпирическая зависимость температур плавления нестехиометрических карбидов MC_y от их констант упругой жёсткости позволяет найти максимальную температуру плавления как функцию состава карбидов. Определение составов карбидов MC_y , обладающих пониженной хрупкостью и повышенной пластичностью при сохранении высоких механических свойств, является важной задачей, решение которой возможно путём изменения нестехиометрии карбидов. Установленные зависимости упругих свойств от состава неупорядоченных нестехиометрических кубических соединений TiC_y , ZrC_y , HfC_y , NbC_y , TaC_y , TiO_y и VO_y открывают дополнительные возможности для целенаправленного регулирования их свойств, обеспечивая их расширенное практическое применение в качестве материалов с высокими механическими характеристиками.

Подводя итог, можно сказать, что синтез, потенциальные инженерные приложения и фундаментальные механические свойства неупорядоченных нестехиометрических кубических карбидов и монооксидов требуют дальнейших исследовательских усилий и более глубокого понимания. Благодаря возможности управления механическими и упругими свойствами неупорядоченных нестехиометрических кубических карбидов и монооксидов путём изменения их состава, такие соединения являются прекрасными кандидатами для широкого применения. Можно ожидать, что всё больше исследователей будут изучать эти уникальные материалы и делать значительные научные разработки в области влияния нестехиометрии на упругие свойства твёрдых тел.

Работа выполнена по государственному заданию Министерства образования и науки РФ FUWF-2024-0010 № 124020600013-9, исследования по карбиду и оксиду ниобия проведены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 19-73-20012-П, <https://rscf.ru/en/project/19-73-20012/>) в Институте химии твёрдого тела Уральского отделения РАН.

Список литературы

- Gusev A I, Rempel A A, Magerl A J *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds. Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides* (Springer Series in Materials Science, Vol. 47) (Berlin: Springer, 2001) DOI:10.1007/978-3-662-04582-4
- Гусев А И *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле* (М.: Физматлит, 2007)
- Storms E K (Ed.) *Refractory Materials Vol. 2 The Refractory Carbides* (New York: Academic Press, 1967)
- Holleck H *Binäre und Ternäre Carbide- und Nitridsysteme der Übergangsmetalle* (Materialkundlich-Technische Reihe, Nr. 6, Hrsg. G Petzow) (Berlin: Gebrüder Borntraeger, 1984)
- Shabalov I L *Ultra-High Temperature Materials II. Refractory Carbides I* (Ta, Hf, Nb and Zr Carbides) (Dordrecht: Springer, 2019) DOI:10.1007/978-94-024-1302-1
- Bauccio M (Ed.) *ASM Engineering Materials Reference Book 2nd ed.* (Materials Park, OH: ASM Intern., 1994)
- Upadhyaya G S *Nature and Properties of Refractory Carbides* (Commack, NY: Nova Science Publ., 1996)
- Gogotsi Y G, Andrievski R A (Eds) *Materials Science of Carbides, Nitrides and Borides* (NATO Science Partnership Subser. 3, Vol. 68) (Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1999) DOI:10.1007/978-94-011-4562-6
- Ramqvist L *Jernkontorets Annaler* **152** 467 (1968)
- Ramqvist L *Jernkontorets Annaler* **152** 517 (1968)
- Kral C et al. *J. Alloys Compd.* **265** 215 (1998)
- Валева А А и др. *Успехи химии* **90** 601 (2021); Valeeva A A et al. *Russ. Chem. Rev.* **90** 601 (2021)
- Yang Y et al. *J. Alloys Compd.* **485** 542 (2009)
- Krasnenko V, Briki M G *Solid State Sci.* **14** 1431 (2012)
- Luo Y-T, Chen Z-Q, in *Intern. Symp. on Materials Application and Engineering, SMAE 2016, 20–21 August 2016, Chiang Mai, Thailand* (MATEC Web Conf. Volume 67, Eds M Jawaid et al.) (Les Ulis Cedex A: EDP Sciences, 2016) p. 06014, DOI:10.1051/mateconf/20166706014
- Zhang J, McMahon J M *J. Mater. Sci.* **56** 4266 (2021)
- Ahmed R et al. *J. Mater. Res. Technol.* **24** 4808 (2023)
- Landau L D, Lifshitz E M *Theory of Elasticity* (Oxford: Pergamon Press, 1959)
- Fedorov F I *Theory of Elastic Waves in Crystals* (New York: Plenum Press, 1968) DOI:10.1007/978-1-4757-1275-9
- Nye J F *Physical Properties of Crystals. Their Representation by Tensors and Matrices* (Oxford: Clarendon Press, Oxford Univ. Press, 1985)
- Weber W *Phys. Rev. B* **8** 5082 (1973)
- Ahuja R et al. *Phys. Rev. B* **53** 3072 (1996)
- Amriou T et al. *Physica B* **25** 46 (2003)
- Cheng D, Wang S, Ye H J. *Alloys Compd.* **377** 221 (2004)
- Wu Z et al. *Phys. Rev. B* **71** 214103 (2005)
- López-de-la-Torre L et al. *Solid State Commun.* **134** 245 (2005)
- Zaoui A, Bouhafs B, Ruterana P *Mater. Chem. Phys.* **91** 108 (2005)
- He L F et al. *Scripta Mater.* **58** 679 (2008)
- Ivashchenko V I, Turchi P E A, Shevchenko V I *J. Phys. Condens. Matter* **21** 395503 (2009)
- Li Y et al. *Sci. China Phys. Mech. Astron.* **54** 2196 (2011)
- Wang X et al. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **21** 1373 (2011)
- Feng W et al. *Physica B* **406** 3631 (2011)
- Aksyonov D A, Lipnitskii A G, Kolobov Yu R *Comput. Mater. Sci.* **65** 434 (2012)
- Srivastava A, Diwan B D *Can. J. Phys.* **90** 331 (2012)
- Zeng Q et al. *Phys. Rev. B* **88** 214107 (2013)
- Wu L et al. *J. Alloys Compd.* **561** 220 (2013)
- Liu Y et al. *J. Alloys Compd.* **582** 500 (2014)
- Ma S-Q et al. *Commun. Theor. Phys.* **62** 895 (2014)
- Dang D Y, Fan J L, Gong H R *J. Appl. Phys.* **116** 033509 (2014)
- Yu X-X, Weinberger C R, Thompson G B *Acta Mater.* **80** 341 (2014)
- Xie C et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18** 12299 (2016)
- Jiang M et al. *Sci. Rep.* **7** 9344 (2017)
- Glechner T et al. *Sci. Rep.* **8** 17669 (2018)
- Hong D et al. *Physica B* **558** 100 (2019)
- Jubair M et al. *J. Phys. Commun.* **3** 055017 (2019)
- Sun W et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **22** 5018 (2020)
- Oganov A R, Glass C W *J. Chem. Phys.* **124** 244704 (2006)
- Kresse G, Furthmüller J *Comput. Mater. Sci.* **6** 15 (1996)
- Kresse G, Furthmüller J *Phys. Rev. B* **54** 11169 (1996)
- Kresse G, Joubert D *Phys. Rev. B* **59** 1758 (1999)
- Gusev A I *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 18558 (2021)
- Wolf W et al. *Philos. Mag.* **B 79** 839 (1999)
- Садовников С И *Письма в ЖЭТФ* **112** 203 (2020) DOI: 10.31857/S1234567820150100; Sadovnikov S I *JETP Lett.* **112** 193 (2020) DOI:10.1134/S0021364020150096
- Sadovnikov S I, Gusev A I *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23** 2914 (2021)
- Valeeva A A, Gusev A I *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **95** 105435 (2021)
- Гусев А И *Физика твердого тела* **63** 1921 (2021) DOI:10.21883/FTT.2021.11.51598.151; Gusev A I *Phys. Solid State* **64** 2173 (2022) DOI:10.21883/PSS.2022.13.52322.151
- Kostenko M G, Gusev A I, Lukoyanov A V *Acta Mater.* **223** 117449 (2022)
- Gusev A I *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **103** 105760 (2022)
- Gusev A I *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **113** 106192 (2023)
- Gusev A I *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **120** 106602 (2024)
- Newnham R E *Properties of Materials. Anisotropy, Symmetry, Structure* (New York: Oxford Univ. Press, 2005)
- Gnäupel-Herold T, Brand P C, Prask H J *J. Appl. Cryst.* **31** 929 (1998)
- Gnäupel-Herold T, Brand P, Prask H J, in *Advances in X-ray Analysis, Proc. of the 47th Denver X-Ray Conf., August 3–7, 1998, Colorado Springs* (Adv. in X-ray Analysis, Vol. L42) (Newtown Square, PA: ICDD, 1998) p. 464; https://www.icdd.com/assets/resources/axasearch/VOL42/V42_54.pdf
- Atkins A G, Tabor D *Proc. R. Soc. London A* **292** 441 (1966) DOI:10.1098/rspa.1966.0146
- Samsonov G V et al. *Phys. Status Solidi A* **1** 327 (1970)
- Zhang J-M et al. *J. Phys. Chem. Solids* **68** 503 (2007)
- Zener C *Elasticity and Anelasticity of Metals* (Chicago, IL: Univ. of Chicago Press, 1948)
- Ranganathan S I, Ostoja-Starzewski M *Phys. Rev. Lett.* **101** 055504 (2008)
- Hill R *Proc. Phys. Soc. A* **65** 349 (1952)
- Валева А А, Гусев А И *Физика твердого тела* **85** 789 (2024); Valeeva A A, Gusev A I *Phys. Solid State* **66** 761 (2024)
- Gusev A I, Valeeva A A *Mendelev Commun.* **34** 647 (2024) DOI:10.1016/j.mencom.2024.09.007
- Валева А А и др. *Неорганические материалы* **53** 1194 (2017); Valeeva A A et al. *Inorg. Mater.* **53** 1174 (2017)
- Pugh S F *Philos. Mag.* **45** 823 (1954)
- Гусев А И *Письма в ЖЭТФ* **121** 903 (2025)
- Гельд П В, Алямовский С И, Матвеев И И *Журн. структурной химии* **2** 301 (1961)

76. Валеева А А и др. *Неорганические материалы* **45** 975 (2009); Valeeva et al. *Inorg. Mater.* **45** 905 (2009)
77. Cinthia A J et al. *Int. J. Sci. Eng. Res.* **5** 1 (2014)
78. Teter D M *MRS Bull.* **23** 22 (1998)
79. Chen X-Q et al. *Intermetallics* **19** 1275 (2011)
80. Andersson G, Magneli A *Acta Chem. Scand.* **11** 1065 (1957) DOI:10.3891/acta.chem.scand.11-1065
81. Bowman A L et al. *Acta Cryst.* **21** 843 (1966)
82. Burdett J K, Hughbanks T J. *Am. Chem. Soc.* **106** 3101 (1984)
83. Ha N N *Оптика и спектроскопия* **115** 272 (2013) DOI:10.7868/S003040341308014X; *Opt. Spectrosc.* **115** 233 (2013) DOI:10.1134/S0030400X13080134
84. Andersson S et al. *Acta Chem. Scand.* **11** 1641 (1957) DOI:10.3891/acta.chem.scand.11-1641
85. Banus M D, Reed T B, Strauss A J *Phys. Rev. B* **5** 2775 (1972)
86. Gusev A I, Davydov D A, Valeeva A A *J. Alloys Compd.* **509** 1364 (2011)
87. Hulm J K et al. *J. Low. Temp. Phys.* **7** 291 (1972)
88. Okaz A M, Keesom P H *Phys. Rev. B* **12** 4917 (1975)
89. Efimenko A K et al. *Phys. Rev. B* **96** 195112 (2017)
90. Schulz W W, Wentzcovitch R M *Phys. Rev. B* **48** 16986 (1993)
91. Gusev A I *Solid State Commun.* **372** 115310 (2023)
92. Kohn W, Sham L J *Phys. Rev.* **140** A1133 (1965)
93. NbO₃, mp-2311. Materials Explorer. The Materials Project, <https://materialsproject.org/materials/mp-2311>
94. Gaillac R, Pullumbi P, Couder F-X *J. Phys. Condens. Matter* **28** 275201 (2016)
95. Чудинов А А *Физика твердого тела* **5** 1459 (1963); Chudinov A A *Sov. Phys. Solid State* **5** 1061 (1963)
96. Sadovnikov S I, Gusev A I *J. Alloys Compd.* **610** 196 (2014)
97. Frenkel D, Smit B *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications* 2nd ed. (San Diego, CA: Academic Press, 2002) DOI:10.1016/B978-0-12-267351-1.X5000-7
98. Hohenberg P, Kohn W *Phys. Rev.* **136** B864 (1964)
99. Rudy E, Harmon D P, Brukl C E, in *Ternary Phase Equilibria in Transition Metal–Boron–Carbon–Silicon Systems* (AFML-TR-65-2, Pt. 1, Vol. 2, Eds E Rudy, D P Harmon) (Dayton, OH: Wright-Patterson Air Force Base, 1965) p. 1
100. Okamoto H *J. Phase Equilibria Diffusion* **27** 306 (2006)
101. Okamoto H *J. Phase Equilibria* **17** 162 (1996)
102. Okamoto H *Bull. Alloy Phase Diagrams* **11** 396 (1990)
103. Sara R V J. *Am. Ceram. Soc.* **48** 243 (1965)
104. Seifert H J, Lukas H L, Petzow G *J. Phase Equilibria* **17** 24 (1996)
105. Fine M E, Brown L D, Marcus H L *Scripta Metallurg.* **18** 951 (1984)
106. Alouani M, Albers R C, Methfessel M *Phys. Rev. B* **43** 6500 (1991)
107. Wang S-L, Pan Y J. *Am. Ceram. Soc.* **102** 4822 (2019)
108. Pan Y, Chen S, Jia Y *RSC Adv.* **9** 33625 (2019)
109. Liu S-Y et al. *J. Eur. Ceram. Soc.* **41** 6267 (2021)
110. Gusev A I *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **126** 106920 (2025)
111. Rudy E, in *Ternary Phase Equilibria in Transition Metal–Boron–Carbon–Silicon Systems* (AFML-TR-65-2. Pt. 1. Related Binary Systems, Vol. 4, Eds E Rudy, D P Harmon) (Dayton, OH: Wright-Patterson Air Force Base, 1965) p. 1

Anisotropy of elasticity of strongly nonstoichiometric disordered cubic carbides MC_y ($M = \text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta}$) and monoxides MO_y ($M = \text{Ti, V, Nb}$)

S.I. Sadovnikov*, A.I. Gusev**

*Institute of Solid State Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences,
ul. Pervomaiskaya 91, 620990 Ekaterinburg, Russian Federation
E-mail: *sadovnikov@ihim.uran.ru, **gusev@ihim.uran.ru*

In recent years, significant progress has been achieved in the study of the anisotropy of elastic properties of nonstoichiometric cubic carbides MC_y ($M = \text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta}$) and monoxides MO_y ($M = \text{Ti, Nb}$). The composition of nonstoichiometric cubic compounds MX_y ($X = \text{C, O}$) determines their electronic structure, mechanical (elastic) properties and possible fields of application in modern engineering. This critical review summarizes recent achievements in the semi-empirical evaluation of elastic characteristics of nonstoichiometric cubic compounds. The main results on the dependences of elastic constants c_{ij} on the composition of disordered nonstoichiometric cubic carbides MC_y ($M = \text{Ti, Zr, Hf, Nb, Ta}$) and monoxides MO_y ($M = \text{Ti, Nb}$) are systematized for the first time. The effect of nonstoichiometry on the elastic anisotropy of carbides and monoxides is considered. It is shown that the maxima and minima of the spatial three-dimensional distributions of elastic moduli of the discussed nonstoichiometric cubic compounds are observed in the equivalent directions $[\pm 100]$, $[0 \pm 10]$, $[00 \pm 1]$ or directions $[\pm 1 \pm 1 \pm 1]$, respectively. It is shown that among the considered nonstoichiometric compounds, cubic titanium monoxide TiO_y has the largest anisotropy of elastic properties, which is a plastic material in terms of the ratio of shear and bulk moduli. An empirical relationship between the elastic stiffness constants c_{ij} of nonstoichiometric cubic carbides MC_y and their melting temperature is proposed.

Keywords: nonstoichiometry, nonmetal sublattice defectivity, elastic properties anisotropy, melting temperature

PACS numbers: **46.25. – y**, **46.35. + z**, 62.20.D – , 62.20.de

Bibliography — 111 references

Received 23 May 2025, revised 9 July 2025

Uspekhi Fizicheskikh Nauk **196** (2) 149 – 172 (2026)

Physics – Uspekhi **69** (2) (2026)

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNr.2025.08.039994>

DOI: <https://doi.org/10.3367/UFNe.2025.08.039994>