

# Фазовые превращения беспорядок–порядок и теплоемкость нестехиометрического карбида ванадия

© В.Н. Липатников, А.И. Гусев, П. Эттмайер\*, В. Ленгауэр\*

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук,  
620219 Екатеринбург, Россия

\* Institut für Chemie Technologie Anorganischer Stoffe, Technische Universität Wien,  
A-1060 Wien, Österreich

E-mail: lipatnik@chem.ural.ru

(Поступила в Редакцию 19 мая 1998 г.

В окончательной редакции 30 сентября 1998 г.)

Исследованы фазовые превращения типа беспорядок–порядок в области гомогенности нестехиометрического кубического карбида ванадия  $VC_y$  ( $0.66 < y < 0.88$ ). Установлено, что в зависимости от состава карбида  $VC_y$  в нем при температуре ниже 1450 К могут образовываться упорядоченная фаза  $V_6C_5$  с моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) или тригональной (пр. гр.  $P3_1$ ) симметрией и кубическая (пр. гр.  $P4_332$ ) упорядоченная фаза  $V_8C_7$ . Исследовано влияние нестехиометрии и упорядочения структурных вакансий на теплоемкость карбида  $VC_y$ . Определены температуры и теплоты обратимых равновесных переходов беспорядок–порядок. Показано, что упорядочение в карбиде  $VC_y$  является фазовым переходом первого рода. Построена равновесная фазовая диаграмма системы V–C, учитывающая упорядочение нестехиометрического карбида ванадия.

Неупорядоченный кубический карбид ванадия имеет структуру типа  $B1$  ( $NaCl$ ) и область гомогенности  $VC_{0.65}$ – $VC_{0.88}$ . Согласно [1–3], в карбиде  $VC_y$  в области  $VC_{0.86}$ – $VC_{0.88}$  наблюдается кубическая упорядоченная фаза типа  $V_8C_7$ . Данная сверхструктура имеет удвоенный период решетки по отношению к периоду решетки неупорядоченного карбида. Элементарная ячейка упорядоченной кубической фазы  $V_8C_7$  относится к пространственной группе  $P4_332$  (или  $P4_132$ ). Другая упорядоченная фаза  $V_6C_5$  может иметь тригональную (пр. гр.  $P3_1$ ) [4] или моноклинную (пр. гр.  $C2$  [5] или  $C2/m$  [6]) симметрию и экспериментально наблюдалась в карбиде ванадия  $VC_y$  в области  $0.76 \leq y \leq 0.86$ .

Исследованию термодинамических характеристик нестехиометрического карбида ванадия в области температур выше 300 К посвящено несколько работ [7–10]. Однако все эти работы были выполнены без учета возможности образования тех или иных упорядоченных структур в  $VC_y$ , причем измерения проводились с очень большим шагом по температуре. Кроме того, плохая химическая аттестация и, что самое важное, отсутствие достоверной структурной аттестации образцов в данных работах не позволяют в достаточной мере доверять полученным в них результатам.

Разброс экспериментальных результатов по теплоемкости и энтальпии нестехиометрических карбидов ванадия достаточно велик, и нет ни одного калориметрического исследования, в котором хотя бы упоминалось о структурном состоянии исследованных карбидов. Между тем исследование карбидов ниобия, тантала, титана показали, что теплоемкость неупорядоченного и упорядоченного карбидов одинакового состава может различаться на 2–5% (см., например, [11–14]).

Следует особо отметить, что до последнего времени остается спорным вопрос о том, относятся ли структур-

ные фазовые переходы порядок–беспорядок в карбиде ванадия к первому или второму роду. Прямых экспериментальных подтверждений той или иной точки зрения о роде этих фазовых переходов до сих пор нет.

Таким образом, в литературе по карбиду ванадия  $VC_y$  имеются, с одной стороны, неплохие структурные исследования упорядочения, а с другой стороны, термодинамические исследования, выполненные без какого-либо учета возможных превращений беспорядок–порядок и с таким большим шагом по температуре, что заметить эти фазовые переходы авторы просто не могли.

В связи с этим в данной работе впервые на одних и тех же образцах проведены структурные исследования упорядочения в карбиде ванадия и тщательные калориметрические измерения в области температур 300–1600 К, где происходят фазовые превращения, связанные с упорядочением нестехиометрического карбида ванадия  $VC_y$  с базисной структурой  $B1$  ( $NaCl$ ).

## 1. Образцы и методика эксперимента

Образцы нестехиометрического карбида ванадия  $VC_y$  с различным содержанием углерода ( $y = 0.66, 0.79, 0.83$  и  $0.87$ ) были получены методом горячего прессования. Все синтезированные образцы имели пористость менее 3%, были гомогенными и содержали только одну фазу  $VC_y$  со структурой типа  $B1$ .

Для получения карбидов  $VC_y$  в упорядоченном состоянии синтезированные образцы отжигались при понижении температуры от 1200 до 300 К. Неупорядоченный карбид  $VC_{0.87}$  был получен закалкой в воду образца, запаянного в кварцевую ампулу и предварительно отожженного при температуре 1450 К.

**Таблица 1.** Химический состав и периоды решетки отожженных упорядоченных ( $a_{ord}$ ) и закаленных неупорядоченных ( $a_{disord}$ ) карбидов ванадия

Карбид VC <sub>y</sub>	Химический состав							Период $a$ , nm	
	wt.%				at.%			$a_{ord}$	$a_{disord}$
	C	N	O	V	C	N	O		
VC <sub>0.87</sub>	16.94	0.09	0.31	53.1	46.1	0.21	0.64	0.41660	0.41638
VC <sub>0.83</sub>	16.33	0.07	0.13	54.4	45.2	0.16	0.27	0.41651	0.41596
VC <sub>0.79</sub>	15.70	0.04	0.24	55.5	43.9	0.11	0.50	0.41607	0.41548
VC <sub>0.66</sub>	13.38	0.04	Не определяли	60.2	39.7	0.12	Не определяли	0.41305	0.41305

Рентгеноструктурные исследования были выполнены в  $CuK\alpha$ -излучении. Съемка велась в режиме сканирования с шагом  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$  в интервале углов  $2\theta = 14-120^\circ$ . Время экспозиции в каждой точке составляло 10 с.

Металлографические исследования проводились в отраженном свете на полированных образцах спеченных и отожженных карбидов, для травления поверхности шлифов применялся водный раствор 10% KOH + 10%  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

Химический анализ образцов на содержание углерода и азота выполнен на газовом хроматографе Carlo Erba CHN 1108. Свободный углерод в образцах не обнаружен. Содержание кислорода в образцах VC<sub>y</sub> определялось методом горячей вакуумной экстракции на экскалографе EAO-201 (Balzers). Химический состав и период решетки образцов карбидов ванадия приведены в табл. 1.

Термодинамические свойства карбидов изучались на дифференциальном сканирующем калориметре Netzsch DSC 404 (Germany) в интервале температур от 300 до 1600 K в атмосфере особо чистого аргона. Измерения проводились при скорости нагрева и охлаждения 20 K/min с шагом 5 K. Для точного определения теплот переходов в карбиде ванадия предварительно в тех же условиях проводились калибровочные эксперименты. Для калибровки использовались высокочистый алюминий и золото. Как эталон сравнения в калориметрических экспериментах применялся сапфир.

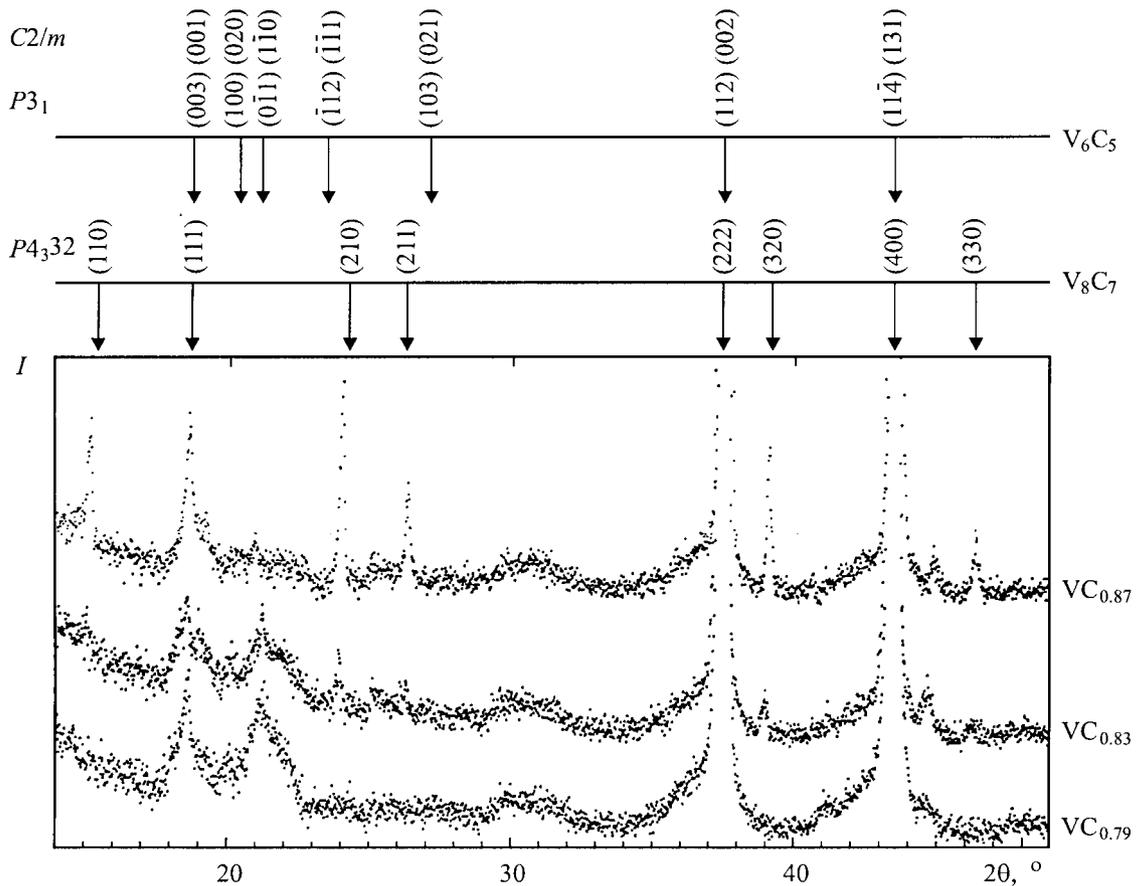
## 2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

В результате отжига образцов нестехиометрического карбида ванадия по режиму, описанному в разделе 1, на рентгенограммах образцов VC<sub>0.79</sub>, VC<sub>0.83</sub>, VC<sub>0.87</sub> наряду с интенсивными структурными рефлексами появились дополнительные пики, интенсивность которых составляла не более 5% от интенсивности структурных линий. Появление дополнительных рефлексов с малой интенсивностью свидетельствует об образовании упорядоченных фаз в термообработанных образцах. В карбиде ванадия VC<sub>0.66</sub> после термообработки на рентгенограмме дополнительных рефлексов не наблюдалось.

1) Кристаллическая структура. На рис. 1 показаны фрагменты рентгенограмм, снятых с отожженных образцов карбидов VC<sub>0.79</sub>, VC<sub>0.83</sub>, VC<sub>0.87</sub>. Интенсивные линии, наблюдаемые в области углов  $2\theta = 37.4$  и  $43.4^\circ$ , являются структурными отражениями  $(111)_{B1}$  и  $(200)_{B1}$ . На рентгенограммах отожженных карбидов в области  $2\theta \approx 21.2-22.0$  и  $\sim 30.0-31.0^\circ$  имеются размытые максимумы, отсутствующие на рентгенограммах неупорядоченных карбидов. Эти максимумы являются паразитными рефлексами от излучения с длиной волны  $\lambda/2$  и соответствуют структурным отражениям  $(200)_{B1}$  и  $(220)_{B1}$ . Они появляются из-за большого накопления при съемке рентгенограмм. Кроме того, на всех рентгенограммах в области углов  $2\theta \approx 44.5-45.0^\circ$  есть примесная линия, которую не удалось идентифицировать.

На рентгенограмме отожженного карбида VC<sub>0.87</sub> первое сверхструктурное отражение с дифракционным вектором  $|\mathbf{q}| = (2a_{B1} \sin \theta)/\lambda \approx 0.710$  наблюдается для угла  $2\theta = 15.14^\circ$  (рис. 1). Это отражение соответствует сверхструктурному вектору  $\{1/2 \ 1/2 \ 0\}$ , имеющему длину  $|\mathbf{q}| \approx 0.707$  и принадлежащему звезде  $\{\mathbf{k}_4\}$  с текущим индексом  $\mu_4 = 1/4$  (здесь и далее обозначения звезд  $\{\mathbf{k}_s\}$  волновых векторов первой зоны Бриллюэна ГЦК-кристалла, а также их лучей  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  даны в соответствии с [11]). Следующее отражение с  $|\mathbf{q}| \approx 0.871$  наблюдается при  $2\theta = 18.55^\circ$  и соответствует вектору  $\{1/2 \ 1/2 \ 1/2\}$  звезды  $\{\mathbf{k}_9\}$ . Наибольшую интенсивность из всех сверхструктурных пиков имеет третий рефлекс ( $2\theta = 24.04^\circ$ ). Этот пик соответствует вектору  $\{1 \ 1/2 \ 0\}$  звезды  $\{\mathbf{k}_8\}$ . Следующие три сверхструктурных рефлекса, которые присутствуют на рентгенограмме отожженного образца VC<sub>0.87</sub> (рис. 1), наблюдаются при углах  $2\theta = 26.34$ ,  $39.14$  и  $46.34^\circ$  и соответствуют векторам  $\{1 \ 1/2 \ 1/2\}$  звезды  $\{\mathbf{k}_4\}$ ,  $\{3/2 \ 1 \ 0\}$  звезды  $\{\mathbf{k}_8\}$  и  $\{3/2 \ 3/2 \ 0\}$  звезды  $\{\mathbf{k}_4\}$ . Всего в дифракционном спектре отожженного карбида VC<sub>0.87</sub> в интервале углов  $2\theta$  от  $14$  до  $110^\circ$  наблюдаются 19 сверхструктурных отражений, соответствующих трем звездам  $\{\mathbf{k}_9\}$ ,  $\{\mathbf{k}_8\}$  и  $\{\mathbf{k}_4\}$ .

Анализ положения и интенсивности сверхструктурных отражений показал, что в результате термообработки карбида VC<sub>0.87</sub> образовалась кубическая упорядоченная фаза  $V_8C_7$  (пр. гр.  $P4_332$ ). Элементарная ячейка фазы  $V_8C_7$  имеет удвоенный период по сравнению с периодом



**Рис. 1.** Фрагменты рентгенограмм отожженных нестехиометрических карбидов ванадия  $VC_{0.87}$ ,  $VC_{0.83}$  и  $VC_{0.79}$ . Стрелками показано положение сверхструктурных отражений для упорядоченных фаз  $V_6C_5$  и  $V_8C_7$ ; для всех отражений приведены индексы Миллера, соответствующие пространственной группе упорядоченной фазы.

базисной структуры неупорядоченной фазы. В канал структурного фазового перехода беспорядок–порядок  $VC_{0.87} \rightarrow V_8C_7$  входят все лучи лифшицевских звезд  $\{k_9\}$  и  $\{k_8\}$  и нелифшицевской звезды  $\{k_4\}$  (при  $\mu_4 = 1/4$ ). Из симметричных соображений ясно, что образование упорядоченной фазы  $V_8C_7$  может происходить только как фазовый переход первого рода. Это согласуется с теоретическими выводами [15].

Металлографический анализ отожженного карбида  $VC_{0.87}$  подтвердил наличие в нем упорядоченной фазы, относящейся к кубической сингонии. После травления на шлифах видны домены упорядоченной фазы, имеющие изометричную форму. В отраженном поляризованном белом свете упорядоченные домены не дают интерференции, это является свидетельством изотропности упорядоченной фазы  $V_8C_7$ . Изучение микроструктуры показало, что превращение беспорядок–порядок в карбиде  $VC_{0.87}$  начинается на границах зерен неупорядоченного карбида и со временем распространяется в глубь кристаллитов.

Анализ рентгенограмм отожженного карбида  $VC_{0.83}$  (рис. 1) показал, что данный образец содержит две упорядоченные фазы. Наряду со сверхструктурными рефлексами, которые соответствуют упорядоченной фазе  $V_8C_7$ ,

имеются еще линии от упорядоченной фазы  $V_6C_5$  с тригональной (пр. гр.  $P3_1$ ) или моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) симметрией. Упорядоченной фазе  $V_6C_5$  на рентгенограмме отожженного карбида  $VC_{0.83}$  соответствуют сверхструктурное отражение  $\{1/2 \ 1/2 \ 1/2\}$  ( $2\theta = 18.54^\circ$ ) от звезды  $\{k_9\}$ , которое совпадает по положению с аналогичным отражением для кубической упорядоченной фазы  $V_8C_7$ , а также отражения  $\{2/3 \ 2/3 \ 0\}$  ( $2\theta = 20.11^\circ$ ),  $\{1/6 \ -5/6 \ -1/2\}$  ( $2\theta = 21.14^\circ$ ),  $\{-1/3 \ -1/3 \ 1\}$  ( $2\theta = 23.74^\circ$ ) и  $\{7/6 \ 1/6 \ 1/2\}$  ( $2\theta = 27.34^\circ$ ), соответствующие звездам  $\{k_4\}$  (с  $\mu_4 = 1/3$ ) и  $\{k_3\}$  (с  $\mu_3 = 1/6$ ). Таким образом, в канал фазового перехода беспорядок–порядок, связанный с образованием сверхструктуры  $V_6C_5$ , входят лучи лифшицевской звезды  $\{k_9\}$  и нелифшицевских звезд  $\{k_4\}$  и  $\{k_3\}$ . Из симметричных соображений ясно, что образование упорядоченной фазы  $V_6C_5$  должно происходить как фазовый переход первого рода.

Совокупность наблюдаемых сверхструктурных волновых векторов, образующих канал перехода  $VC_{0.83} \rightarrow V_6C_5$ , может соответствовать тригональной (пр. гр.  $P3_1$ ) или моноклинной (пр. гр.  $C2/m$ ) сверхструктурам типа  $M_6C_5$ .

Отожженный карбид  $VC_{0.83}$  содержит домены двух упорядоченных фаз. Одна фаза имеет зерна преимущественно изометричной формы и не дает интерференции, т.е. является изотропной, поэтому можно считать, что это кубическая упорядоченная фаза  $V_8C_7$ ; ее содержание в образце составляет 15–20%. Содержание второй фазы в образце составляет 80–85%. Ее домены имеют таблитчатую и призматическую форму, характерную для кристаллов моноклинной и тригональной сингоний, и обладают интерференционной окраской, т.е. анизотропны. Это позволяет считать, что вторая фаза является фазой  $V_6C_5$ .

На рентгенограмме отожженного карбида  $VC_{0.79}$  имеются сверхструктурные рефлексы только от фазы  $V_6C_5$  (рис. 1), а его микроструктура содержит домены лишь анизотропной упорядоченной фазы. Следовательно, в карбиде  $VC_{0.79}$  в результате отжига образовалась единственная упорядоченная фаза типа  $V_6C_5$ .

На рентгенограмме карбида  $VC_{0.66}$  после отжига никаких дополнительных отражений не появилось, хотя в нем можно было ожидать образования фазы  $\zeta-V_4C_{3-x}$ . Карбид  $\zeta-V_4C_{3-x}$  не является упорядоченной фазой кубического карбида  $VC_y$ , так как имеет ромбическую, а не ГЦК-металлическую подрешетку [16]. Согласно [17],  $\zeta-V_4C_{3-x}$  образуется и устойчив при температуре ниже 1593 К. Отсутствие фазы  $\zeta-V_4C_{3-x}$  в отожженном карбиде  $VC_{0.66}$  связано, по-видимому, с тем, что отжиг производился от более низкой температуры 1200 К.

2) Теплоемкость. Теплоемкость отожженных образцов  $VC_y$  измерялась при нагреве от 300 до 1500–1600 К и последующем охлаждении до 300 К.

Измерение теплоемкости  $C_p$  отожженного карбида  $VC_{0.87}$  обнаружило, что при увеличении температуры от 300 до 1350 К величина  $C_p$  плавно возрастает вследствие возбуждения фононной подсистемы. Далее при температуре  $\sim 1380$  К наблюдается резкий скачок (разрыв) теплоемкости (рис. 2), связанный с равновесным превращением порядок–беспорядок  $V_8C_7 \rightarrow VC_y$  и характерный для фазовых переходов первого рода. При охлаждении от 1500 К наблюдается аналогичная картина с той лишь

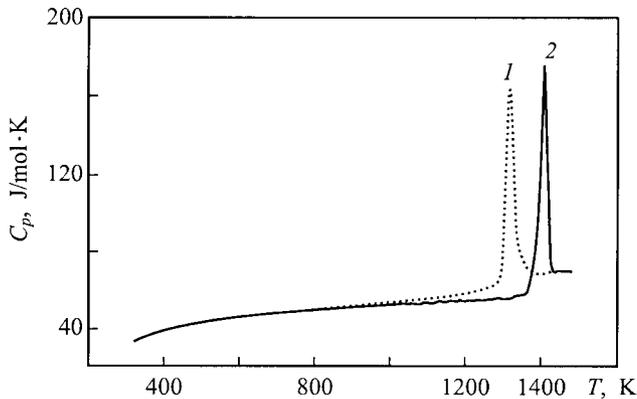


Рис. 2. Изменение теплоемкости  $C_p$  карбида  $VC_{0.87}$  при нагреве (1) и охлаждении (2).

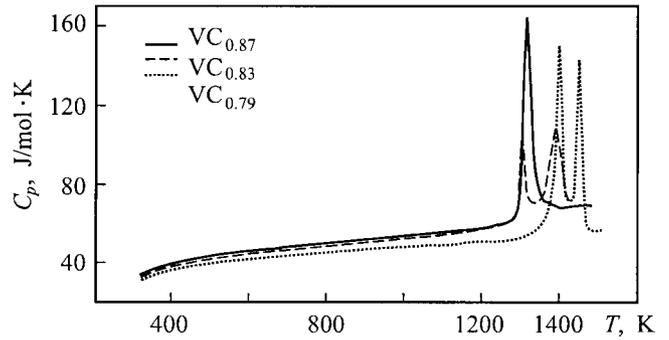


Рис. 3. Сопоставление эффектов фазовых превращений, наблюдаемых на температурных зависимостях теплоемкости  $C_p(T)$  карбидов  $VC_{0.87}$ ,  $VC_{0.83}$  и  $VC_{0.79}$  при охлаждении от 1500 К.

разницей, что пик теплоемкости, связанный с равновесным фазовым переходом беспорядок–порядок, сдвинут в область более низких температур (рис. 2). Температурный интервал между пиками теплоемкости прямого и обратного хода представляет собой область метастабильности, наличие которой также указывает на первый род обратимого фазового перехода беспорядок–порядок, связанного с образованием упорядоченной фазы  $V_8C_7$ . Заметим, что в окрестности температуры перехода  $T_{trans}$  теплоемкость неупорядоченного карбида заметно больше, чем теплоемкость упорядоченного карбида. На температурных зависимостях  $C_p(T)$  карбида  $VC_{0.87}$  имеется только один пик; это означает, что в изученной области температур в карбиде  $VC_{0.87}$  образуется только одна упорядоченная фаза  $V_8C_7$ .

Температурные зависимости теплоемкости карбидов ванадия  $VC_{0.83}$ ,  $VC_{0.79}$  и  $VC_{0.87}$ , измеренные при охлаждении от 1500 К, представлены на рис. 3. Как видно, в отличие от карбида  $VC_{0.87}$  на зависимостях  $C_p(T)$  карбидов  $VC_{0.79}$  и  $VC_{0.83}$  имеется по два пика.

Обсудим сначала теплоемкость карбида  $VC_{0.83}$ . При охлаждении неупорядоченного карбида  $VC_{0.83}$  от 1500 К в области температур 1440–1400 К наблюдается первый скачок теплоемкости, а при дальнейшем снижении температуры в интервале 1330–1300 К на зависимости  $C_p(T)$  наблюдается второй пик (рис. 3). По содержанию углерода карбид  $VC_{0.83}$  соответствует стехиометрическому составу упорядоченной фазы  $V_6C_5$ , поэтому можно предположить, что первый скачок теплоемкости при 1400–1440 К связан с переходом  $VC_{0.83} \rightarrow V_6C_5$ . Следующее превращение, происходящее при температуре 1330 К, может быть переходом порядок–порядок  $V_6C_5 (VC_{0.83}) \rightarrow V_8C_7$ . Подтверждением этого является наличие на рентгенограмме отожженного карбида  $VC_{0.83}$  сверхструктурных линий не только от фазы  $V_6C_5$ , но и от кубической упорядоченной фазы  $V_8C_7$  (рис. 1). Это означает, что область существования упорядоченной фазы  $V_8C_7$  простирается в карбиде ванадия  $VC_y$  по меньшей мере до состава  $VC_{0.83}$ .

**Таблица 2.** Температуры и теплоты фазовых превращений в нестехиометрическом карбиде ванадия VC<sub>y</sub>

Карбид VC <sub>y</sub>	Фазовое превращение											
	V <sub>6</sub> C <sub>5</sub> ↔ VC <sub>y</sub>				V <sub>8</sub> C <sub>7</sub> ↔ VC <sub>y</sub>				ζ-V <sub>4</sub> C <sub>3-x</sub> ↔ VC <sub>y</sub>			
	T <sub>trans</sub> ± 5, К		ΔH <sub>trans</sub> , kJ/mol		T <sub>trans</sub> ± 5, К		ΔH <sub>trans</sub> , kJ/mol		T <sub>trans</sub> ± 5, К		ΔH <sub>trans</sub> , kJ/mol	
	Нагрев	Охлаждение	Нагрев	Охлаждение	Нагрев	Охлаждение	Нагрев	Охлаждение	Нагрев	Охлаждение	Нагрев	Охлаждение
VC <sub>0.79</sub>	1433	1428	2.11	-2.22	—	—	—	—	1473	1473	1.56	-1.64
VC <sub>0.83</sub>	1445	1438	1.16	-1.37	1336	1331	0.64	-0.75	—	—	—	—
VC <sub>0.87</sub>	—	—	—	—	1358	1353	2.23	-2.35	—	—	—	—

При нагреве отожженного карбида VC<sub>0.79</sub> на зависимости C<sub>p</sub>(T) также наблюдаются два пика: при ~ 1440 и ~ 1475 К. При охлаждении от 1500 К оба пика сохраняются, но интенсивность высокотемпературного пика несколько возрастает (рис. 3). Низкотемпературный пик на зависимости C<sub>p</sub>(T) карбида VC<sub>0.79</sub> по положению почти совпадает с высокотемпературным пиком на зависимости C<sub>p</sub>(T) карбида VC<sub>0.83</sub>, поэтому можно считать, что он связан с обратимым переходом порядок–беспорядок V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> ↔ VC<sub>y</sub>. Это согласуется со структурными данными: на рентгенограмме отожженного карбида VC<sub>0.79</sub> имеются сверхструктурные отражения только от упорядоченной фазы V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> (рис. 1).

Высокотемпературный пик на кривой C<sub>p</sub>(T) карбида VC<sub>0.79</sub>, по-видимому, связан с ромбической фазой ζ-V<sub>4</sub>C<sub>3-x</sub> карбида ванадия. Карбид ζ-V<sub>4</sub>C<sub>3-x</sub> наблюдается лишь в присутствии других фаз в количестве не более 15–20% и образуется, согласно [17], при температуре T < 1593 К. Карбид VC<sub>0.79</sub> по содержанию углерода соответствует верхней границе области гомогенности фазы ζ-V<sub>4</sub>C<sub>3-x</sub>, поэтому в нем может быть небольшое (менее 3–5%) количество ζ-фазы.

Максимальные температуры T<sub>trans</sub> переходов V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> ↔ VC<sub>y</sub> и V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> ↔ VC<sub>y</sub> имеют карбиды VC<sub>0.83</sub> и VC<sub>0.87</sub> (табл. 2), соответствующие стехиометрическим составам упорядоченных фаз. Температуры T<sub>trans</sub> переходов V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> ↔ VC<sub>y</sub> на ~ 90 К выше, чем T<sub>trans</sub> переходов V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> ↔ VC<sub>y</sub>.

На рис. 4 приведены данные по T<sub>trans</sub> переходов V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> ↔ VC<sub>y</sub> и V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> ↔ VC<sub>y</sub>, полученные в настоящей работе и авторами [8,18–20]. Значение температур T<sub>trans</sub>, измеренные нами, примерно на 20–25 К ниже, чем по данным [18]; с учетом ошибок измерения T<sub>trans</sub>, составляющих ±5 К в этой работе и ±15 К в [18], согласование можно считать неплохим. Результаты [8] по T<sub>trans</sub> перехода V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> ↔ VC<sub>y</sub>, явно занижены, а сообщаемая в [20] для этого же перехода величина T<sub>trans</sub> = 1548 ± 8 К сильно завышена. Небольшую (видимо, завышенную) величину T<sub>trans</sub> = 1413 К для перехода V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> ↔ VC<sub>0.89</sub> нашли авторы [19]; по нашим результатам и данным [8,18,20] для перехода V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> ↔ VC<sub>0.87–0.88</sub> величина T<sub>trans</sub> лежит в интервале температур 1358–1397 К (рис. 4).

Измеренные теплоты фазовых превращений типа упорядочения в карбиде VC<sub>y</sub> (табл. 2) достаточно близки

к литературным результатам: согласно [18], теплоты ΔH<sub>trans</sub> переходов V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> ↔ VC<sub>0.833</sub> и V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> ↔ VC<sub>0.875</sub> равны 1.45 ± 0.71 и 1.54 ± 0.62 kJ/mol соответственно, а по данным [8] теплоты фазовых превращений в карбидах VC<sub>0.842</sub> и VC<sub>0.884</sub> равны 2.38 и 2.06 kJ/mol.

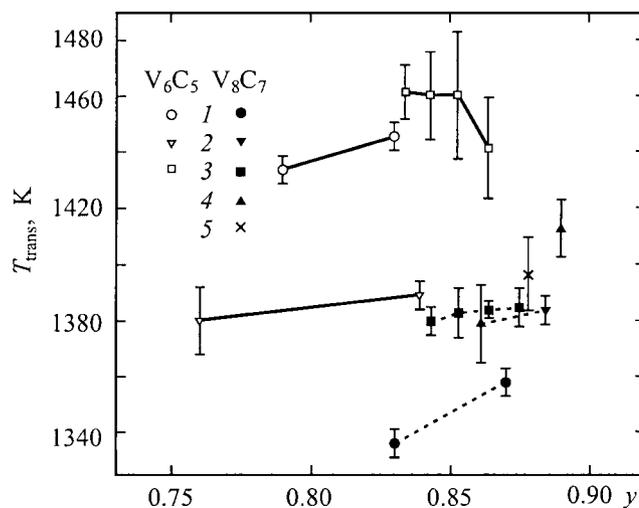
В целом калориметрические измерения и структурные исследования показывают, что образование в нестехиометрическом карбиде ванадия упорядоченных фаз V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> и V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> происходит как фазовый переход первого рода.

Экспериментальные данные по температурной зависимости теплоемкости карбидов ванадия с разным содержанием углерода в температурном интервале от 300 до 1300 К были аппроксимированы уравнением вида

$$C_p(T) = f_1 + f_2T + f_3T^2 + f_0T^{-1}. \quad (1)$$

Коэффициенты зависимости (1) для карбидов VC<sub>0.79</sub>, VC<sub>0.83</sub> и VC<sub>0.87</sub>, находящихся при T < 1300 К в термодинамически равновесном упорядоченном состоянии, приведены в табл. 3.

3) Фазовая диаграмма. В литературе до сих пор нет надежной фазовой диаграммы системы V–C,



**Рис. 4.** Температуры T<sub>trans</sub> фазовых переходов V<sub>6</sub>C<sub>5</sub> ↔ VC<sub>y</sub> и V<sub>8</sub>C<sub>7</sub> ↔ VC<sub>y</sub> для карбида ванадия VC<sub>y</sub> с разным содержанием углерода. 1 — результаты данной работы, 2 — [8], 3 — [18], 4 — [19], 5 — [20].

**Таблица 3.** Коэффициенты полиномов (1) и (3), описывающих теплоемкость  $C_p(T)$ , параметры  $F_0(T)$ ,  $F_1(T)$  и  $F_2(T)$  свободной энергии  $F(y, 0, T)$  неупорядоченного нестехиометрического карбида ванадия  $VC_y$  и свободную энергию  $F(T)$  гексагонального неупорядоченного карбида  $V_2C_y$  ( $\beta$ - $V_2C$ ) и упорядоченного карбида  $V_8C_7$  ( $VC_{0.875}$ )

Фаза	Параметр	Коэффициенты					
		$f_0$ , kJ/mol	$f_1 \cdot 10^3$ , kJ/(mol·K)	$f_2 \cdot 10^6$ , kJ/(mol·K <sup>2</sup> )	$f_3$ , kJ·K/mol	$f_4 \cdot 10^3$ , kJ/(mol·K)	$f_5 \cdot 10^9$ , kJ/(mol·K <sup>3</sup> )
$VC_{0.79}$	$C_p$ (298–1300 К)	–8.437	61.26	–13.6	–	–	8.479
$VC_{0.83}$	$C_p$ (298–1300 К)	–9.687	68.66	–21.2	–	–	1.295
$VC_{0.87}$	$C_p$ (298–1300 К)	–9.041	65.31	–11.8	–	–	7.562
$VC_y$	$F_0$ (298–2000 К)	97.09	145.0	–11.84	–208	–26.95	–
	$F_1$ (298–2000 К)	–437.49	–86.23	11.75	932	18.29	–
	$F_2$ (298–2000 К)	211.36	267.21	0	0	–42.47	–
$V_2C_y$ ( $\beta$ - $V_2C$ )	$F$ (298–1600 К)	–180.96	513.67	–1.70	1290	–83.12	–
$V_8C_7$ ( $VC_{0.875}$ )	$F$ (298–1400 К)	–123.89	274.13	–1.56	608	–43.46	–

учитывающей образование упорядоченных фаз. Первая попытка построить участок фазовой диаграммы системы V–C, где сосуществуют упорядоченные фазы  $V_6C_5$  и  $V_8C_7$ , была предпринята в работе [5]. Позднее авторы [19] попытались учесть фазовые равновесия в  $VC_y$  в узкой области составов ( $0.84 \leq y \leq 0.93$ ) и температур ( $1273 < T < 1473$  К). На приведенной в [21] фазовой диаграмме системы V–C область упорядочения показана предположительно и, по существу, является повторением [5].

Основная трудность в построении фазовой диаграммы системы V–C состоит в том, что верхней границей области гомогенности неупорядоченного кубического карбида ванадия  $VC_y$  является карбид  $VC_{0.88}$ , а не карбид  $MC_{1.0}$  стехиометрического состава, как в карбидах других переходных металлов. Необычное положение верхней границы области гомогенности карбида  $VC_y$  обуславливает краевой эффект, который проявляется в образовании в  $VC_y$  упорядоченной фазы типа  $M_8C_7$ , не существующей в других карбидах.

Полученные в данной работе экспериментальные результаты по температурам и теплотам превращений  $V_6C_5 \longleftrightarrow VC_y$  и  $V_8C_7 \longleftrightarrow VC_y$  позволяют учесть упорядочение карбида  $VC_y$  на фазовой диаграмме системы V–C.

Фазовые равновесия в области упорядочения нестехиометрического кубического карбида  $VC_y$  были рассчитаны методом функционала параметров порядка [11–13, 22, 23] по методике, подробно описанной в [24]. Необходимые для расчета свободная энергия  $F(y, 0, T) = F_0(T) + yF_1(T) + y^2F_2(T) - TS_c(y, 0)$  неупорядоченного кубического карбида  $VC_y$  и свободная энергия  $F(T)$  гексагонального карбида  $V_2C_2$  ( $\beta$ - $V_2C$ ) были найдены с использованием справочных термодинамических данных и результатов [8–10]. При расчете было принято, что упорядоченная фаза  $V_8C_7$  не

имеет области гомогенности. Свободная энергия фазы  $V_8C_7(VC_{0.875})$  была представлена в виде

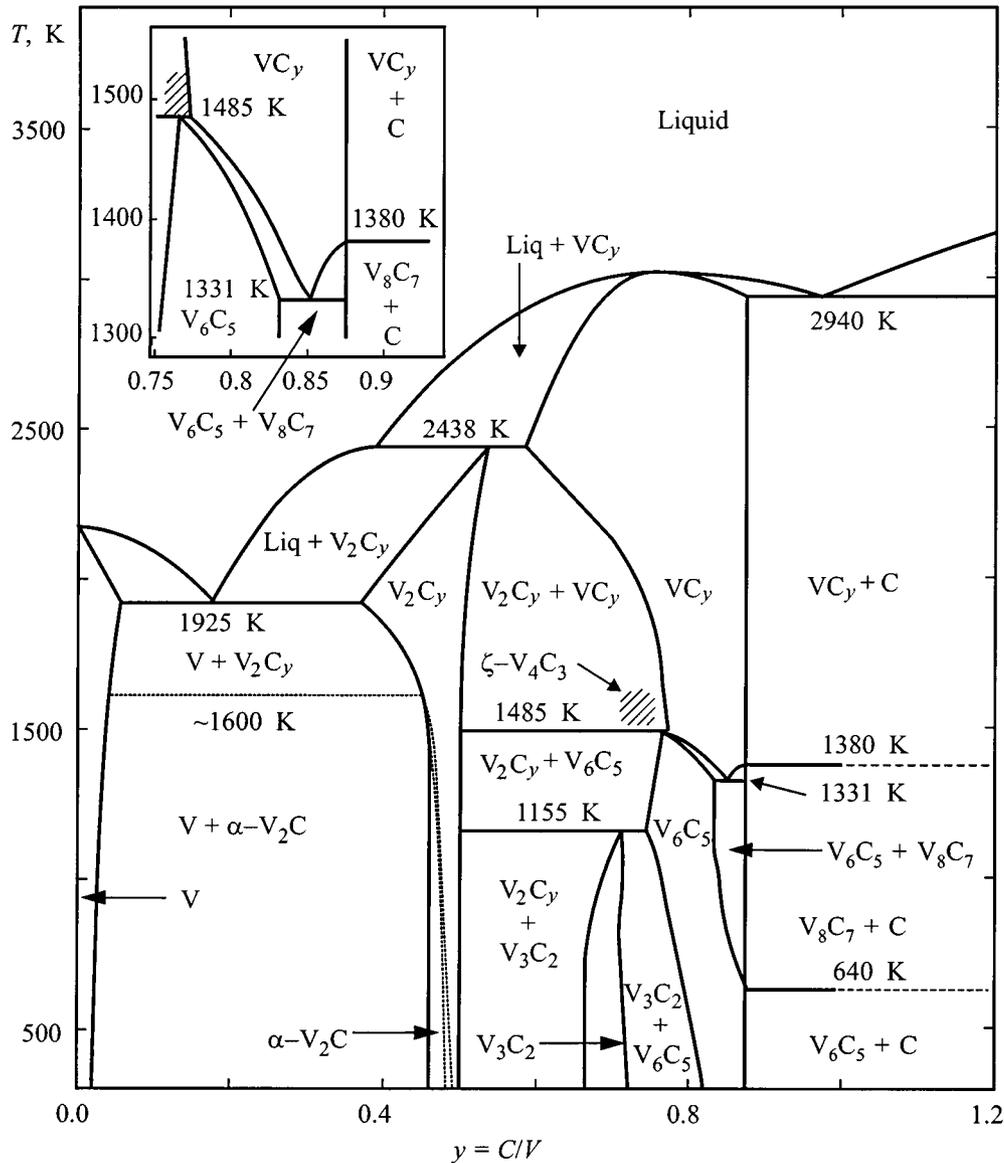
$$F_{V_8C_7(VC_{0.875})}(T) = F(T) - TS_c + (\Delta H_{\text{trans}}/T_{\text{trans}})(T - T_{\text{trans}}), \quad (2)$$

где  $F(T) = F_0(T) + xF_1(T) + x^2F_2(T)$  при  $x = 0.875$  (параметры  $F_0(T)$ ,  $F_1(T)$  и  $F_2(T)$  те же самые, что для неупорядоченного карбида  $VC_y$ ),  $S_c$  — конфигурационная энтропия карбида  $VC_{0.875}$ ,  $\Delta H_{\text{trans}} = 3$  кДж/моль и  $T_{\text{trans}} = 1380$  К — теплота и температура перехода  $V_8C_7 \rightarrow VC_{0.875}$ , оцененные из экспериментальных данных. Энергетические параметры  $F(T)$  свободных энергий были представлены полиномами

$$F(T) = f_0 + f_1T + f_2T^2 + f_3T^{-1} + f_4T \ln T. \quad (3)$$

Численные значения коэффициентов  $f_1$  приведены в табл. 3.

Построенная фазовая диаграмма системы V–C показана на рис. 5. Основной упорядоченной фазой карбида ванадия является фаза  $V_6C_5$ , образующаяся при температуре ниже 1485 К и имеющая при 1100 К область гомогенности от  $VC_{0.745}$  до  $VC_{0.831}$ . Эта фаза может наблюдаться также и в двухфазных областях, благодаря чему область ее существования перекрывает почти всю область гомогенности карбида  $VC_y$  (рис. 5). Упорядоченная фаза  $V_8C_7$  образуется при более низкой температуре 1380 К и при 1330 К может наблюдаться вместе с  $V_6C_5$  в двухфазной области от  $VC_{0.83}$  до  $VC_{0.875}$ ; это хорошо согласуется с экспериментальными данными [18, 19]. При понижении температуры ширина двухфазной области  $V_6C_5 + V_8C_7$ , где существует упорядоченная фаза  $V_8C_7$ , сокращается. Фазы  $V_6C_5$  и  $V_8C_7$  сокращаются. Фазы  $V_6C_5$  и  $V_8C_7$  образуют эвтектику с  $T_e = 1331$  К и  $y_e = 0.852$ ; это очень близко к оценке [19], по которой



**Рис. 5.** Равновесная фазовая диаграмма системы V–C, построенная с учетом атомного упорядочения нестехиометрического кубического карбида ванадия  $VC_y$ .  $V_8C_7$ ,  $V_6C_5$  и  $V_3C_2$  — упорядоченные фазы кубического карбида  $VC_y$ ,  $\alpha-V_2C$  — упорядоченная фаза низшего гексагонального карбида  $V_2C_y$  ( $\beta-V_2C$ ); на вставке показана увеличенная часть области упорядочения вблизи верхней границы области гомогенности карбида  $VC_y$ ; положение фазовых границ за пределами областей упорядочения показано в соответствии с [21].

$T_e \approx 1300$  К и  $y_e \approx 0.852$ . Из расчета следует также, что в равновесных условиях в карбиде ванадия при температуре 1155 К и ниже по перитектоидной реакции  $V_2C_y + V_6C_5 \rightarrow V_3C_2$  может возникнуть упорядоченная фаза  $V_3C_2$  с достаточно узкой областью гомогенности; экспериментально эту фазу до сих пор не наблюдали.

В области гомогенности низшего гексагонального карбида  $V_2C_y$  ( $\beta-V_2C$ ) образуется упорядоченная ромбическая фаза  $\alpha-V_2C$ . Точная температура упорядочения неизвестна; согласно [21], она ниже 1870 К. При измерении магнитной восприимчивости упорядоченного карбида  $\alpha-V_2C$  в интервале температур

300–1300 К зафиксировать структурный фазовый переход  $\alpha-V_2C \rightarrow V_2C_y$  ( $\beta-V_2C$ ) не удалось вплоть до 1300 К [25]. С учетом [21,25] температура перехода порядок–беспорядок  $\alpha-V_2C \rightarrow V_2C_y$  ( $\beta-V_2C$ ) на фазовой диаграмме системы V–C (рис. 5) предположительно показана  $\sim 1600$  К.

Как ясно из фазовой диаграммы системы V–C (рис. 5), все превращения беспорядок–порядок в карбиде ванадия  $VC_y$  являются переходами первого рода. Для карбида  $VC_{0.79}$  рассчитанные температура  $T_{trans}$  и теплота  $\Delta H_{trans}$  перехода  $V_6C_5 \rightarrow VC_{0.79}$  равны 1450 К и 2.84 кДж/моль; экспериментальная величина  $\Delta H_{trans}$  (табл. 2) несколько

меньше, так как в карбиде  $VC_{0.79}$ , судя по калориметрическим измерениям, образуется небольшое количество фазы  $\zeta$ - $V_4C_{3-x}$ .

В целом выполненное исследование кристаллической структуры и теплоемкости нестехиометрического карбида ванадия  $VC_y$  ( $0.66 \leq y \leq 0.88$ ) показало, что упорядочение карбида ванадия приводит к образованию упорядоченных фаз  $V_6C_5$  и  $V_8C_7$ . Наличие на зависимостях  $C_p(T)$  изученных карбидов точек разрыва в области обратимых равновесных переходов беспорядок–порядок является свидетельством того, что превращения  $V_6C_5 \longleftrightarrow VC_y$  и  $V_8C_7 \longleftrightarrow VC_{0.875}$  являются фазовыми переходами первого рода. Температуры указанных переходов составляют 1400–1450 и 1360–1380 К соответственно.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 98-03-32890а).

## Список литературы

- [1] C.H. de Novion, N. Lorenzelli, P. Costa. R. C. Acad. Sci. (Paris) **B263**, 13, 775 (1966).
- [2] D. Froidevaux, D. Rossier. J. Phys. Chem. Sol. **28**, 7, 1197 (1967).
- [3] С.И. Алямовский, П.В. Гельд, Г.П. Швейкин, Е.Н. Щетников. ЖНХ **13**, 3, 895 (1968).
- [4] J.D. VENABLE, D. Kahn, R.G. Lye. Phil. Mag. **18**, 151, 177 (1968).
- [5] J. Billingham, P.S. Bell, M.H. Lewis. Phil. Mag. **25**, 3, 661 (1972).
- [6] R. Kesri, S. Hमार-Thibault. Acta Met. **36**, 1, 149 (1988).
- [7] E.G. King. J. Am. Chem. Soc. **71**, 1, 316 (1949).
- [8] Н.М. Волкова, П.В. Гельд. В кн.: Химия соединений редких тугоплавких элементов. Труды Ин-та химии УФАН СССР. Свердловск (1967). Т. 14. С. 41.
- [9] Н.М. Волкова, П.В. Гельд, С.И. Алямовский. ЖНХ **10**, 7, 1758 (1965).
- [10] Л.А. Королев, И.И. Спивак. Изв. АН СССР. Неорганические материалы **18**, 1, 54 (1982).
- [11] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. Наука, М. (1988). 308 с.
- [12] А.И. Гусев. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. Наука, М. (1991). 286 с.
- [13] А.А. Ремпель. Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения. Наука, Екатеринбург (1992). 232 с.
- [14] А.А. Ремпель. УФН **166**, 1, 33 (1996).
- [15] A.I. Gusev, A.A. Rempel. Phys. Stat. Sol. (a) **135**, 1, 15 (1993).
- [16] K. Yvon, E. Parthé. Acta Cryst. **B26**, 2, 149 (1970).
- [17] A.H. Chaneya, O.N. Carlson, J. Less-Comm. Mett. **109**, 1, 57 (1985).
- [18] G.H. Emmons, W.S. Williams. J. Mater. Sci. **18**, 9, 2589 (1983).
- [19] T. Athanassiadis, N. Lorenzelli, C.H. de Novion. Ann. Chim. France **12**, 2, 129 (1987).
- [20] L.W. Shacklette, W.S. Williams. Phys. Rev. **B7**, 12, 5041 (1973).

- [21] O.N. Carlson, A.H. Chaneya, J.F. Smith. Bull. Alloy Phase Diagrams **6**, 1, 115 (1985).
- [22] A.I. Gusev. Phil. Mag. **B60**, 3, 307 (1989).
- [23] А.И. Гусев. ФТТ **32**, 9, 2752 (1990).
- [24] A.I. Gusev, A.A. Rempel. Phys. Stat. Sol. (a) **163**, 2, 273 (1997).
- [25] В.Н. Липатников, А.И. Гусев. В кн.: Тез. докл. 5-го Всесоюз. совещ. по химии, технологии и применению ванадиевых соединений. Урал. науч. центр АН СССР, Свердловск (1987). Ч. 1. С. 166.