

# Влияние нестехиометрии и упорядочения на период базисной структуры кубического карбида титана

© Л.В. Зуева, А.И. Гусев

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

E-mail: gusev@chem.ural.ru

(Поступила в Редакцию 18 ноября 1998 г.)

Изучено влияние нестехиометрии и фазовых превращений типа беспорядок–порядок на период базисной (типа  $B1$ ) структуры карбида титана  $TiC_y$  ( $0.5 < y < 1.0$ ). Установлено, что упорядочение карбида титана  $TiC_y$  с образованием сверхструктур типа  $Ti_2C$  и  $Ti_3C_2$  приводит к росту периода базисной кристаллической решетки по сравнению с неупорядоченным карбидом. С учетом изменения периода решетки обсужден вопрос о направленных статических смещениях атомов вблизи вакансий.

Неупорядоченный карбид титана  $TiC_y$  ( $TiC_y \square_{1-y}$ ) с базисной кубической структурой типа  $B1$  входит в группу сильно нестехиометрических соединений и обладает очень широкой областью гомогенности — от  $TiC_{0.48}$  до  $TiC_{1.00}$  [1–3], в пределах которой атомы углерода  $C$  и структурные вакансии  $\square$  образуют в неметаллической подрешетке раствор замещения. В зависимости от состава, условий синтеза и термообработки карбид  $TiC_y$  может быть в неупорядоченном или упорядоченном состоянии.

Исследования превращений беспорядок–порядок в родственных карбидах ванадия, ниобия и тантала  $VC_y$  [4],  $NbC_y$  [5,6] и  $TaC_y$  [6] обнаружили, что период  $a_{B1}$  базисной кристаллической решетки этих карбидов в упорядоченном состоянии больше, чем период неупорядоченных карбидов с тем же содержанием углерода. Аналогичные систематические исследования влияния упорядочения на период решетки карбида титана не проводились. Имеются лишь отдельные свидетельства об изменении периода  $a_{B1}$  карбида  $TiC_y$ : в [7,8] зафиксирован рост  $a_{B1}$  после упорядочивающего отжига карбидов  $TiC_{0.53}$ ,  $TiC_{0.58}$ ,  $TiC_{0.63}$  и  $TiC_{0.67}$ ; авторы [9] сообщили о росте периода карбида  $TiC_y$  ( $0.6 \leq y < 0.9$ ) после отжига при 1000 и 900 К в течение 15 h при каждой температуре; такой же эффект отмечен на карбидах  $TiC_{0.49}$  и  $TiC_{0.55}$ , отожженных при 773 К [10].

Цель настоящей работы — изучить, как нестехиометрия и упорядочение влияют на период базисной структуры нестехиометрического карбида титана  $TiC_y$ .

## 1. Образцы и методика эксперимента

Образцы нестехиометрического карбида титана  $TiC_y$  ( $0.50 \leq y \leq 1.00$ ) с разным содержанием углерода были синтезированы тремя методами: 1 — твердофазное спекание порошков  $TiC_{0.94}$ , газовой сажи и металлического титана при 2000 К в течение 6 h в вакууме 0.0013 Pa ( $1 \cdot 10^{-5}$  Torr) с промежуточным перетиранием продуктов после 3 h спекания; 2 — твердофазное спекание порошков металлического титана и газовой сажи при 1800 К в течение 8 h в вакууме 0.0013 Pa ( $1 \cdot 10^{-5}$  Torr) с проме-

жуточным перетиранием продуктов после 4 h спекания; 3 — горячее прессование порошковых смесей  $TiC_{0.98}$  и металлического титана в атмосфере высокочистого аргона (условия синтеза приведены в табл. 1). Синтезированные образцы дополнительно отжигали в вакуумированных кварцевых ампулах в течение 4 h при 1200 К с последующей закалкой ампул с образцами в воде для получения неупорядоченного состояния; скорость охлаждения при закалке составляла  $\sim 250 \text{ K min}^{-1}$ .

Состав образцов (табл. 1) и содержание примесей были определены химическим и спектральным анализами: содержание примесного азота было  $\sim 0.1 \text{ wt.}\%$ ; содержание примесного кислорода в образцах, полученных горячим прессованием, составляло 0.05–0.14 wt.%, а в образцах, полученных твердофазным спеканием, — в среднем 0.35 wt.%; содержание металлических примесей не превышало 0.02 wt.%. Рентгеновский анализ закаленных образцов был выполнен на автодифрактометре ДРОН-2 в  $CuK\alpha_{1,2}$ -излучении методом съемки с эталоном (порошком монокристаллического кремния с периодом кубической решетки 0.543086 nm). Дифракционный эксперимент показал, что все закаленные образцы гомогенны (расщепление дублетов рентгеновских отражений наблюдалось уже для линии  $(311)_{B1}$ ) и содержат только неупорядоченную фазу  $TiC_y$  со структурой  $B1$ . Для определения периода решетки  $a_{B1}$  использовали расщепленные дублеты  $CuK\alpha_1$  и  $CuK\alpha_2$  структурных отражений  $(331)_{B1}$ ,  $(420)_{B1}$  и  $(422)_{B1}$ . Ошибка определения периода  $a_{B1}$  не превышала  $\pm 0.0001 \text{ nm}$ . Изменение периода решетки в зависимости от состава неупорядоченного карбида  $TiC_y$  (табл. 1) хорошо согласуется с наиболее точными данными [11].

Для достижения упорядоченного состояния образцы карбидов титана, синтезированные твердофазным спеканием, отжигали в течение 455 h по следующему режиму: 1070 К  $\times$  23 h + 1020 К  $\times$  90 h + 970 К  $\times$  100 h + 920 К  $\times$  65 h + 870 К  $\times$  167 h; далее температуру понижали до 300 К со скоростью 1 К  $\text{min}^{-1}$ . Карбиды  $TiC_{0.52}$ ,  $TiC_{0.54}$ ,  $TiC_{0.58}$ ,  $TiC_{0.62}$ ,  $TiC_{0.68}$ ,  $TiC_{0.83}$  и  $TiC_{0.85}$ , полученные горячим прессованием, отжигали в течение 340 h: 1070 К  $\times$  20 h + 1020 К  $\times$  20 h + 970 К  $\times$  24 h + 920 К  $\times$  48 h

Таблица 1. Состав, условия синтеза и период решетки  $a_{B1}$  образцов неупорядоченного карбида титана  $TiC_y$ .

Состав $TiC_y$	Способ синтеза*	Состав, wt.%					Период решетки $a_{B1}$ , nm	Условия синтеза		
		Ti	$C_{bond}$	$C_{free}$	O	N		температура $T$ , K	время $t$ , h	давление прессования $p$ , MPa
$TiC_{0.50}$	1	88.42	11.18	Нет	0.24	0.15	0.43017	2000	6.0	–
$TiC_{0.50}$	2	88.45	11.20	–”–	0.17	0.08	0.43040	1800	8.0	–
$TiC_{0.52}$	3	88.29	11.51	–”–	0.05	0.06	0.43057	1773	0.5	20
$TiC_{0.54}$	3	87.87	11.96	–”–	0.08	0.06	0.43068	1773	0.5	25
$TiC_{0.55}$	1	87.32	12.08	–”–	0.20	0.07	0.43072	2000	6.0	–
$TiC_{0.58}$	3	87.13	12.71	–”–	0.11	0.07	0.43105	1773	0.5	25
$TiC_{0.59}$	1	86.62	12.90	–”–	0.21	0.08	0.43114	2000	6.0	–
$TiC_{0.60}$	2	86.68	13.13	–”–	0.15	0.07	0.43120	1800	8.0	–
$TiC_{0.62}$	3	86.31	13.43	–”–	0.08	0.07	0.43152	1923	0.5	23
$TiC_{0.63}$	1	86.05	13.58	–”–	0.30	0.06	0.43160	2000	6.0	–
$TiC_{0.67}$	2	85.52	14.30	–”–	0.14	0.08	0.43190	1800	8.0	–
$TiC_{0.68}$	1	84.45	14.37	–”–	0.76	0.07	0.43174	2000	6.0	–
$TiC_{0.68}$	3	85.26	14.63	–”–	0.10	0.07	0.43198	2173	0.5	30
$TiC_{0.69}$	1	84.38	14.70	–”–	0.30	0.08	0.43183	2000	6.0	–
$TiC_{0.70}$	2	85.24	14.84	–”–	0.06	0.05	0.43210	1800	8.0	–
$TiC_{0.80}$	2	82.83	16.67	–”–	0.21	0.09	0.43250	1800	8.0	–
$TiC_{0.81}$	1	82.14	16.75	–”–	0.18	0.08	0.43248	2000	6.0	–
$TiC_{0.83}$	1	82.02	17.03	–”–	0.38	0.07	0.43260	2000	6.0	–
$TiC_{0.83}$	3	82.45	17.24	–”–	0.14	0.07	0.43254	2173	0.5	30
$TiC_{0.85}$	3	82.18	17.51	–”–	0.12	0.07	0.43260	2173	0.5	30
$TiC_{0.90}$	1	80.79	18.30	–”–	0.45	0.08	0.43256	2000	6.0	–
$TiC_{0.90}$	2	80.92	18.32	–”–	0.23	0.06	0.43270	1800	8.0	–
$TiC_{0.925}$	1	80.41	18.65	0.25	0.51	0.07	0.43269	2000	6.0	–
$TiC_{0.94}$	1	79.68	18.84	$\leq 0.01$	0.31	0.07	0.43259	2000	6.0	–
$TiC_{0.97}$	1	79.47	19.35	$\leq 0.01$	0.22	0.08	0.43265	2000	6.0	–
$TiC_{0.98}$	3	80.02	19.69	Нет	0.08	0.07	0.43258	2473	0.5	35
$TiC_{0.99}$	2	79.60	19.72	0.18	0.17	0.09	0.43280	1800	8.0	–
$TiC_{1.00}$	2	79.07	19.79	0.28	0.18	0.12	0.43270	1800	8.0	–

\* 1 и 2 — твердофазное вакуумное спекание; 3 — горячее прессование.

+870 K  $\times$  72 h + 820 K  $\times$  98 h + 770 K  $\times$  48 h; переход от одной температуры отжига к другой, а также охлаждение от 770 до 300 K проводились со скоростью 1 K min<sup>-1</sup>. В результате отжига карбида  $TiC_{0.50}$  вдоль границ зерен выделился металлический титан  $\alpha$ -Ti. Выделения  $\alpha$ -Ti в результате отжига других карбидов  $TiC_y$  ( $y \geq 0.52$ ) не обнаружено.

Фазовый состав и кристаллическую структуру образцов  $TiC_y$  после отжига изучали рентгеновским методом в  $CuK\alpha_{1,2}$ -излучении в режиме пошагового сканирования с  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$  в интервале углов  $2\theta$  от  $14^\circ$  до  $130^\circ$ ; при съемке отожженных карбидов время экспозиции в каждой точке составляло 5 s.

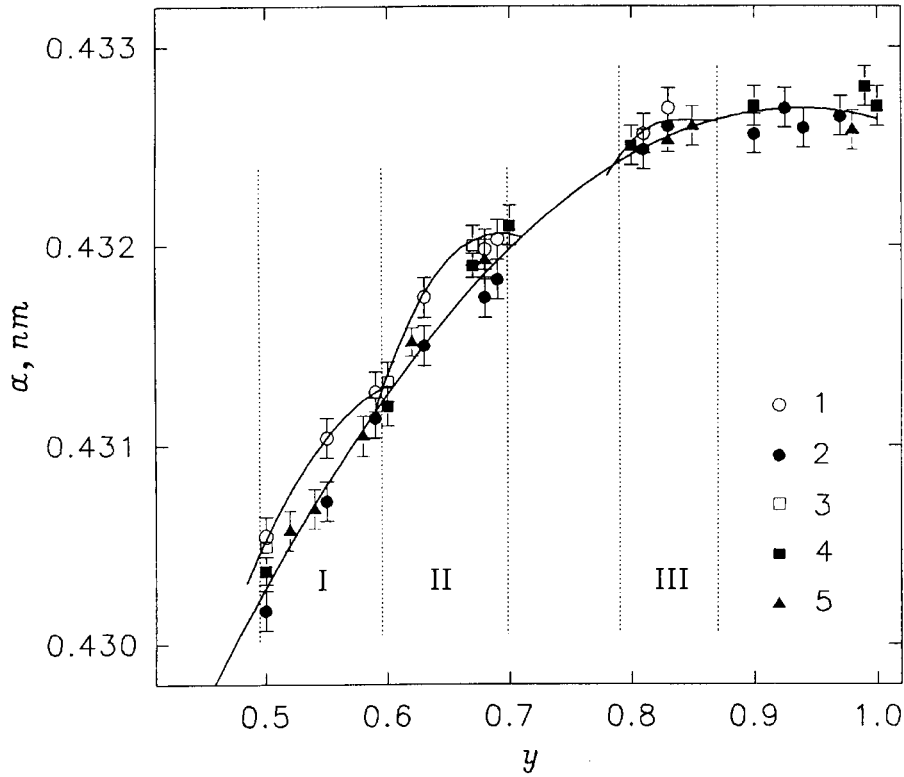
Отжиг привел к появлению сверхструктурных отражений на рентгенограммах карбидов  $TiC_{0.50}$ ,  $TiC_{0.52}$ ,  $TiC_{0.54}$ ,  $TiC_{0.55}$ ,  $TiC_{0.58}$ ,  $TiC_{0.59}$ ,  $TiC_{0.62}$ ,  $TiC_{0.63}$ ,  $TiC_{0.67}$  и  $TiC_{0.68}$ . Одинаковый набор сверхструктурных отражений, соответствующий кубической (пр. гр.  $Fd\bar{3}m$ ) упорядоченной фазе  $Ti_2C$ , наблюдался на рентгенограммах отожженных карбидов  $TiC_{0.50}$ ,  $TiC_{0.52}$ ,  $TiC_{0.54}$ ,  $TiC_{0.55}$ . Особенно сильно дифракционных картин отожженных карбидов  $TiC_{0.58}$  и  $TiC_{0.59}$  является тригональное расщепление структурных линий  $(220)_{B1}$ ,  $(311)_{B1}$ ,  $(331)_{B1}$ ,  $(420)_{B1}$  и  $(422)_{B1}$ ,

указывающее на образование тригональной (пр. гр.  $R\bar{3}m$ ) сверхструктуры  $Ti_2C$ . На рентгенограммах отожженных карбидов  $TiC_{0.62}$  и  $TiC_{0.63}$  наряду с отражениями от тригональной упорядоченной фазы  $Ti_2C$  наблюдались сверхструктурные рефлексы от ромбической (пр. гр.  $C222_1$ ) упорядоченной фазы  $Ti_3C_2$ . Отжиг карбидов  $TiC_{0.67}$  и  $TiC_{0.68}$  привел к появлению сверхструктурных отражений, соответствующих ромбической фазе  $Ti_3C_2$ .

Таким образом, из структурных данных следует, что при упорядочении карбида  $TiC_y$  в областях  $TiC_{0.49}$ – $TiC_{0.59}$  и  $TiC_{0.63}$ – $TiC_{0.68}$  образуются упорядоченные фазы типа  $Ti_2C$  и  $Ti_3C_2$ . Детальный анализ дифракционных данных и описание структуры упорядоченных фаз карбида титана даны в предшествующей работе [12].

## 2. Экспериментальные результаты и обсуждение

Изменение периода базисной кристаллической решетки в зависимости от состава неупорядоченного и упорядоченного карбидов титана  $TiC_y$  показано на рис. 1. Зависимость периода решетки  $a_{B1}$  от состава неупорядоченного



**Рис. 1.** Зависимость периода  $a_{B1}$  базисной кристаллической решетки от состава карбида титана  $TiC_y$  в закаленном неупорядоченном (2, 4, 5) и отожженном упорядоченном (1, 3) состояниях: 1, 2 — образцы, полученные спеканием Ti и  $TiC_{0.94}$ ; 3, 4 — образцы, полученные спеканием Ti и C; 5 — образцы, полученные горячим прессованием Ti и  $TiC_{0.98}$ ; I, II, III — области существования упорядоченных фаз  $Ti_2C$ ,  $Ti_3C_2$  и  $Ti_6C_5$  соответственно.

доченного карбида титана  $TiC_y$  была аппроксимирована полиномом второй степени  $a_{B1}(y, 0) = a_0 + a_1y + a_2y^2$ , где  $a_0 = 0.421595$ ,  $a_1 = 0.023699$  и  $a_2 = -0.012655$  nm.

При изменении состава карбида титана от  $TiC_{1.00}$  до  $TiC_{0.92}$  период решетки слабо увеличивается и проходит через максимум при  $TiC_{0.91-0.93}$ . Дальнейшее уменьшение содержания углерода в неупорядоченном карбиде  $TiC_y$ , т.е. рост концентрации структурных вакансий, приводит к быстрому понижению периода  $a_{B1}$ . Наличие на зависимости  $a_{B1}(y)$  почти горизонтального участка в области  $TiC_{0.90}-TiC_{1.00}$  (рис. 1) указывает на то, что при малой концентрации структурных вакансий создаваемые ими в кристаллической решетке области возмущений имеют малый радиус и не перекрываются. Отсутствие такого участка на зависимостях  $a_{B1}(y)$  карбидов  $NbC_y$  и  $TaC_y$  [5,6] свидетельствует о том, что в этих соединениях возмущения, создаваемые вакансией, являются более дальнедействующими, чем в карбиде титана  $TiC_y$ .

В карбидах со структурой типа B1 каждый атом металла находится в октаэдрическом окружении шести узлов неметаллической подрешетки, а каждый узел неметаллической подрешетки окружен шестью атомами металла. Наличие одной или нескольких структурных вакансий в ближайшем окружении атома металла приводит к

его статическим смещениям из-за асимметрии общего воздействия ближайших соседей. Обсудим, в каком направлении могут смещаться атомы металла, чтобы обеспечить экспериментально наблюдаемое уменьшение периода кристаллической решетки карбида  $TiC_y$  при увеличении концентрации структурных вакансий.

Если атомы металла смещаются к вакансии, то рост концентрации вакантных междоузлий  $\square M_6$ , имеющих меньший линейный размер по сравнению с заполненными октаэдрическими междоузлиями  $SM_6$ , будет сопровождаться уменьшением периода  $a_{B1}$ . Уменьшение периода будет происходить, если статические смещения атомов металла монотонно уменьшаются и асимптотически стремятся к нулю при увеличении расстояния от вакансии и даже в том случае, если создаваемые вакансией возмущения распространяются только на первую координационную сферу.

Если ближайшие к вакансии атомы металла смещаются от нее, то для уменьшения периода решетки атомы металла, образующие вторую координационную сферу, должны смещаться в противоположном направлении, т.е. к вакансии. Таким образом, создаваемое вакансией поле возмущений должно распространяться не менее чем на две координационные сферы атомов металла. В этом случае затухание возмущений с увеличением расстояния

**Таблица 2.** Параметры ближнего порядка  $\alpha$ , средние статические атомные смещения  $\langle u \rangle^*$  (в единицах  $a_{B1} \times 10^{-4}/2$ ) и смещения относительно изолированной вакансии  $u$  в карбиде титана

Координационная сфера ( $hkl$ )		TiC <sub>0.64</sub> ( $a_{B1} = 0.4322$ nm при 300 K)				TiC <sub>0.76</sub> ( $a_{B1} = 0.4330$ nm при 300 K)			
		$\alpha$ [16]	$\langle u \rangle^*$ [16]	$\langle u \rangle$ , nm (при 300 K)	$u$ , nm (при 300 K)	$\alpha$ [16]	$\langle u \rangle^*$ [16]	$\langle u \rangle$ , nm (при 300 K)	$u$ , nm (при 300 K)
100 (I)	□ – Ti	0	253	0.00547	0.00662	0	232	0.00502	0.00589
110 (II)	□ – C	-0.058	-45	-0.00097		-0.047	-38	-0.00082	
111 (III)	□ – Ti	0	-48	-0.00104		0	-40	-0.00087	
200 (IV)	□ – C	-0.291	42	0.00091		-0.122	-13	-0.00028	

Примечание. Центром координационных сфер является вакансия.

от вакансии представляет собой осцилляции Фриделя. Судя по оценкам [1,13–16], в нестехиометрических кубических карбидах  $MC_y$  эффективный радиус возмущения превышает период элементарной ячейки и возмущение распространяется более чем на две координационные сферы (например, в карбиде ниобия корреляции распространяются на восемь координационных сфер [13]).

Таким образом, в самом общем случае уменьшение периода решетки неупорядоченного карбида с ростом концентрации вакансий может происходить при смещении атомов металла первой координационной сферы как к вакансии, так и от нее. Имеющиеся экспериментальные результаты по карбиду TiC<sub>y</sub> показывают, что атомы титана в первой координационной сфере смещаются от вакансии.

Ранее средние статические атомные смещения  $\langle u \rangle$  были определены методом упругого диффузного рассеяния нейтронов на монокристаллах TiC<sub>0.64</sub> и TiC<sub>0.76</sub> [16–18]. Измерения проводили при температуре 1173 K, которая заведомо выше температуры перехода беспорядок–порядок  $T_{trans}$ , т. е. на неупорядоченных карбидах. Найденные параметры ближнего порядка  $\alpha$  и статические атомные смещения  $\langle u \rangle$  для четырех координационных сфер с вакансией в центре приведены в табл. 2. Положительная величина смещений соответствует удалению атома от вакансии. Как видно из табл. 2, для неупорядоченных карбидов основное атомное смещение — сдвиг атомов титана в первой координационной сфере от вакансии примерно на 0.005 nm.

Схема уменьшения периода решетки с учетом направлений атомных смещений при образовании вакансии показана на рис. 2. Она построена для плоскости (110)<sub>B1</sub> нестехиометрического карбида  $MC_y$  со структурой B1. Схема учитывает распространение поля смещений вокруг вакансии □ на несколько координационных сфер и осцилляционное затухание смещений с увеличением расстояния от вакансии. С использованием данных [17] на рис. 3 показаны величина и направление статических смещений атомов титана и углерода  $\langle u_{\square-Ti}^{hkl} \rangle$  и  $\langle u_{\square-C}^{hkl} \rangle$  в 12 координационных сферах вакансии в неупорядоченном карбиде TiC<sub>0.64</sub>. Как видно из рис. 3, смещения атомов Ti и C осциллируют, уменьшаясь по абсолютной величине с увеличением расстояния  $r$  от

вакансии, причем создаваемые вакансией возмущения распространяются на расстояние, равное почти двум периодам элементарной ячейки.

Смещения  $\langle u \rangle$ , найденные из диффузного рассеяния, являются средними по всем атомным конфигурациям, существующим в карбидах TiC<sub>0.64</sub> и TiC<sub>0.76</sub> с высокой концентрацией структурных вакансий. В первом приближении поля смещений, создаваемые вакансиями, являются аддитивными, поэтому смещения  $\langle u_{\square-Ti}^{100} \rangle$  атомов титана первой координационной сферы можно представить в виде

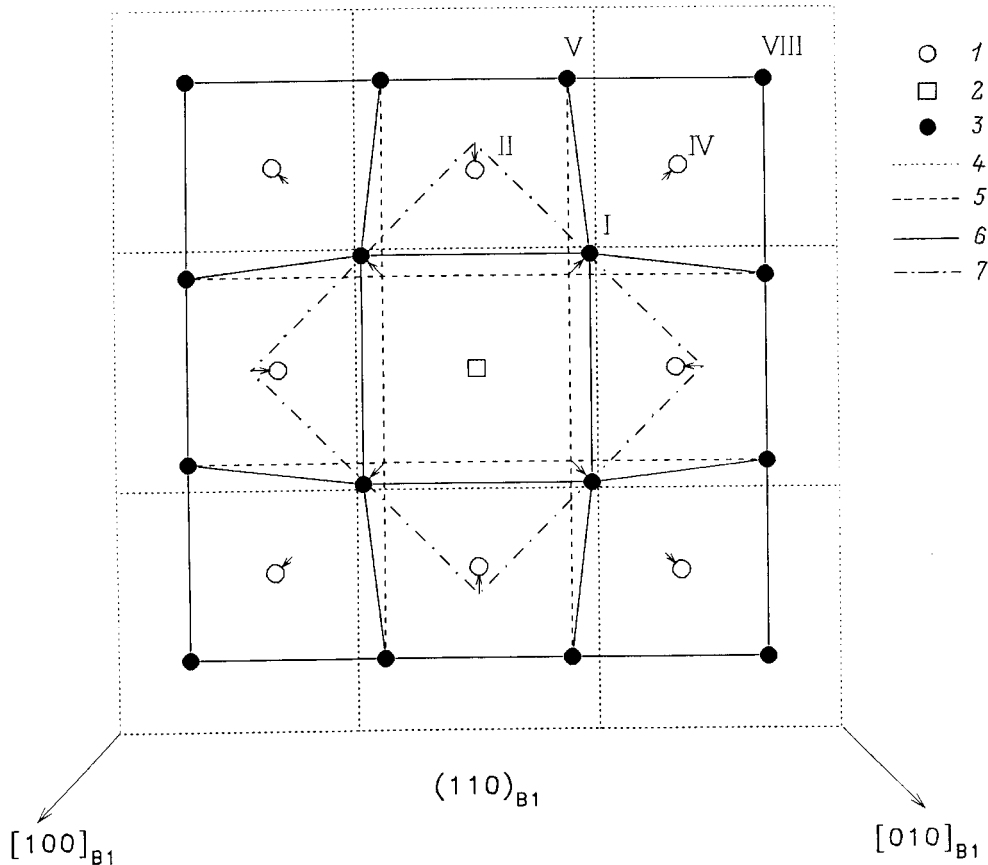
$$\langle u_{\square-Ti}^{100} \rangle = P_{\square-C}^{200} u_{\square-Ti}^{100} + P_{\square-\square}^{200} u_{\square-Ti}^{100(2)}, \quad (1)$$

где  $P_{\square-C}^{200} = y(1 - \alpha_{200})$  и  $P_{\square-\square}^{200} = 1 - y(1 - \alpha_{200})$  — вероятности существования пар □ – C и □ – □;  $u_{\square-Ti}^{100}$  — смещение атомов титана относительно изолированной вакансии, т. е. в цепочке □ – Ti – C;  $u_{\square-Ti}^{100(2)} \equiv 0$  — смещение атомов титана в цепочке □ – Ti – □, тождественно равно нулю из-за симметричного расположения атома Ti. С учетом отмеченного смещение атомов титана относительно изолированной вакансии,  $u_{\square-Ti}^{100}$ , можно найти по формуле

$$u_{\square-Ti}^{100} = \langle u_{\square-Ti}^{100} \rangle / [y(1 - \alpha_{200})]. \quad (2)$$

Рассчитанные значения  $u_{\square-Ti}^{100}$  (табл. 2) равны 0.006–0.007 nm (величины смещений  $u_{\square-Ti}^{100}$ , приведенные в [16,17], неверны, так как при расчете вместо значений  $\alpha_{200}$  по ошибке использованы значения  $\alpha_{110}$ ). Это достаточно близко к литературным данным: смещение атомов Ti от изолированной вакансии составляет 0.0044 nm в TiC<sub>0.90</sub> [14], 0.0097 nm в TiC<sub>0.94</sub> [19] и 0.0080 nm в TiC<sub>0.97</sub> [20].

Исследования структуры отожженных образцов TiC<sub>y</sub> показали, что в интервалах составов TiC<sub>0.50</sub>–TiC<sub>0.59</sub> и TiC<sub>0.63</sub>–TiC<sub>0.68</sub> образуются упорядоченные фазы Ti<sub>2</sub>C и Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>, а интервал TiC<sub>0.59</sub>–TiC<sub>0.63</sub> соответствует двухфазной области Ti<sub>2</sub>C + Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>. Кроме того, согласно теоретическим расчетам [21], в интервале TiC<sub>0.79</sub>–TiC<sub>0.87</sub> возможно образование упорядоченной фазы Ti<sub>6</sub>C<sub>5</sub>. Упорядочение сопровождается ростом периода базисной кристаллической решетки  $a_{B1}$  карбида титана. На зависимости  $a_{B1}(y)$  упорядоченного карбида TiC<sub>y</sub> можно



**Рис. 2.** Схема уменьшения периода решетки нестехиометрических карбидов  $MC_y$  ( $TiC_y$ ) со структурой  $B1$  при образовании вакансии  $\square$  и статических атомных смещений вокруг вакансии в плоскости  $(110)_{B1}$ : 1 — атомы внедрения (C); 2 — вакансия; 3 — атомы металла (Ti); 4 — идеальная бездефектная решетка; 5 — решетка с вакансией (без учета атомных смещений); 6 — реальная решетка с учетом атомных смещений; 7 — контур элементарной ячейки; I, II, IV, V, VIII — номера координационных сфер (относительно вакансии); направления смещений показаны стрелками.

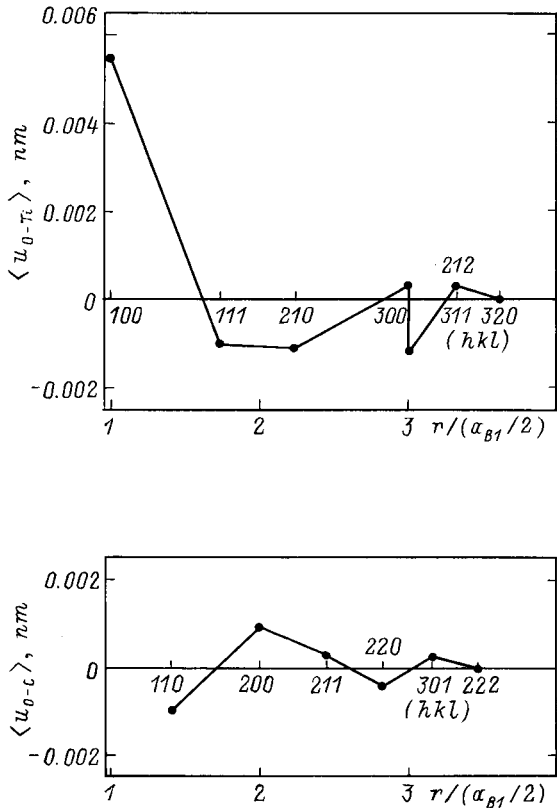
выделить три участка, соответствующих возможным упорядоченным фазам  $Ti_2C$ ,  $Ti_3C_2$  и  $Ti_6C_5$  (рис. 1). Наиболее заметное увеличение периода решетки наблюдается при образовании упорядоченных фаз  $Ti_3C_2$  и в меньшей степени  $Ti_2C$ . В области  $TiC_{0.79}$ – $TiC_{0.87}$ , где возможно образование фазы  $Ti_6C_5$ , увеличение периода незначительно превышает ошибку измерений.

Упорядочение карбида титана наблюдается при высокой концентрации структурных вакансий  $0.5 \geq (1 - y) > 0.2$ . В неупорядоченном карбиде при такой концентрации вакансий создаваемые ими области возмущения перекрываются, в результате чего возмущения распространяются по всему объему кристалла, приводя к быстрому понижению периода  $a_{B1}$ . В результате упорядочения вакансии и атомы углерода перераспределяются по узлам неметаллической подрешетки таким образом, что относительное число вакансий, являющихся ближайшими соседями, в упорядоченном карбиде оказывается меньше, чем в неупорядоченном карбиде того же состава. Тем самым снижается степень перекрытия областей возмущения и период  $a_{B1}$  базисной кристал-

лической решетки упорядоченного карбида оказывается больше, чем неупорядоченного карбида того же состава.

Ранее [6] для количественного анализа изменения периода  $a_{B1}$  при образовании в карбидах  $NbC_y$  и  $TaC_y$  упорядоченной фазы  $M_6C_5$  была предложена феноменологическая модель. Рассмотрим ее применение к упорядоченным фазам  $M_{2t}C_{2t-1}$  ( $t = 1, 1.5, 2, 3$  и 4), которые могут образовываться в нестехиометрических карбидах.

В нестехиометрических карбидах с базисной структурой  $B1$  каждый атом металла находится в ближайшем окружении шести узлов неметаллической подрешетки, которые могут быть заняты атомами углерода или вакантны. Это дает возможность представить кристалл со структурой  $B1$  как совокупность кластеров в форме многогранников Дирихле–Вороного, т.е. искаженной ячейки Вигнера–Зейтца (в структуре  $B1$  ячейкой Вигнера–Зейтца является ромбододекаэдр). Каждый кластер включает в себя атом металла, расположенный в центре, и шесть узлов неметаллической подрешетки (рис. 4). Такие кластеры в виде многогранников Дирихле–Вороного заполняют весь объем кристалла и учитывают все узлы кристаллической решетки.



**Рис. 3.** Осцилляция статических смещений атомов титана и углерода  $\langle u_{0-Ti} \rangle$  и  $\langle u_{0-C} \rangle$  относительно вакансии при увеличении радиуса  $r$  координационной сферы  $(hkl)$  в неупорядоченном карбиде  $TiC_{0.64}$  (положительная величина смещений соответствует удалению атома от вакансии, а отрицательная — приближению атома к вакансии); построено с использованием экспериментальных данных [17].

В первом приближении будем полагать, что объем кластера  $V_m$  зависит только от числа вакансий  $m$  в нем и не зависит от их взаимного расположения. В этом случае объем  $V$  кристалла, содержащего  $N$  узлов металлической подрешетки, имеет вид

$$V = N \sum_{m=0}^6 \lambda_m P_m(y, \eta) V_m, \quad (3)$$

где  $P_m(y, \eta)$  — вероятность образования кластера с числом вакансий, равным  $m$ ;  $\eta$  — параметр дальнего порядка;  $\lambda_m = C_6^m$  — мультиплетность  $m$ -конфигурации кластера. С другой стороны, объем неупорядоченного карбида титана можно представить через период базисной структуры  $a_{B1}(y) = a_0 + a_1y + a_2y^2$  как  $V = (N/4)a_{B1}^3(y)$ . С учетом этого уравнение (3) для неупорядоченного карбида примет вид

$$\sum_{m=0}^6 \lambda_m P_m(y, 0) V_m = \frac{(a_0 + a_1y + a_2y^2)^3}{4}, \quad (4)$$

где  $P_m(y, 0) = (1 - y)^m y^{(6-m)}$  — вероятность образования в неупорядоченном карбиде кластера, включающего

$m$  вакансий. Решая уравнение (4), найдем объем кластера

$$V_m = \frac{1}{4} \sum_{k=m}^6 A_{6-k} \frac{k!(6-m)!}{6!(k-m)!}, \quad (5)$$

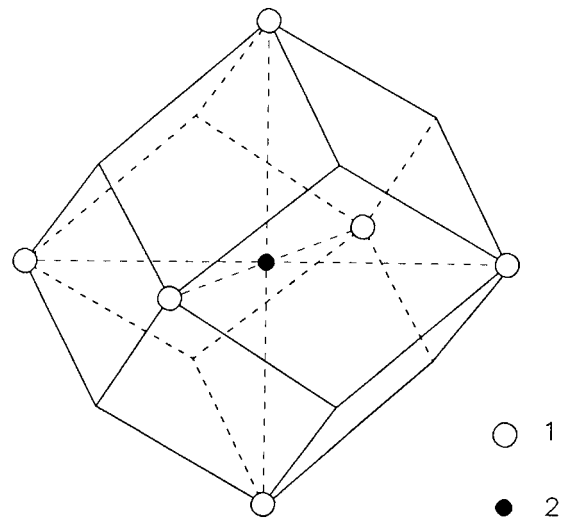
где  $A_{6-k}$  — коэффициенты при  $y^k$  в правой части уравнения (4).

Вклад каждого кластера в общий объем кристалла пропорционален его вероятности  $P_m$ . Для равновесных условий вероятность  $P_m(y, \eta)$  существования кластера с  $m$  вакансий в упорядоченной фазе типа  $M_{2t}C_{2t-1}$  с любой степенью дальнего порядка можно представить [1,2,22] в виде

$$P_{m,t}(y, \eta) = \frac{1}{\Phi} \sum_f \frac{g_f}{C_6^{\nu(t,f)}} \sum_{\nu=0}^{\nu(t,f)} C_{6-m}^{\nu(t,f)-\nu} C_m^{\nu} \times n_1^{[\nu(t,f)-\nu]} n_2^{[6-m-\nu(t,f)+\nu]} \times (1 - n_1)^\nu (1 - n_2)^{(m-\nu)}, \quad (6)$$

где  $n_1 = y - (2t - 1)\eta/2t$  и  $n_2 = y + \eta/2t$  — вероятности обнаружения атома углерода на узле вакансионной и углеродной подрешеток при образовании сверхструктуры типа  $M_{2t}C_{2t-1}$ ;  $g_f$  — мультиплетность неэквивалентных позиций атомов металла, находящихся в центре каждого кластера ( $\sum_f g_f = \Phi$ );  $\nu(t, f)$  — число узлов вакансионной подрешетки, принадлежащих кластеру с мультиплетностью  $g_f$  в сверхструктуре  $M_{2t}C_{2t-1}$ .

Используя уравнения (3), (5) и (6), можно найти объем кристалла и период базисной решетки  $a_{B1}$  нестехиометрического карбида с любой степенью порядка. Расчет периода  $a_{B1}$  упорядоченного карбида титана проводили в двух вариантах.



**Рис. 4.** Кластерная фигура (без учета искажений), используемая для описания нестехиометрических карбидов  $MC_y$  с базисной структурой типа  $B1$ : 1 — узел неметаллической подрешетки; 2 — атом металла  $M$ .

**Таблица 3.** Изменение периода  $\Delta a_{B1} = a_{B1}(y, \eta) - a_{B1}(y, 0)$  базисной (типа  $B1$ ) кристаллической решетки при упорядочении нестехиометрического карбида титана  $TiC_y$ 

Карбид $TiC_y$	Фазовое превращение	$\Delta a_{B1} = a_{B1}(y, \eta) - a_{B1}(y, 0)$ , nm							
		Эксперимент	Расчет						
			$\eta = \eta_{equilibr}$			$\eta = \eta_{trans}$		$\eta = \eta_{max}$	
			$\eta$	$T$ , К	$\Delta a_{B1}$	$\eta$	$\Delta a_{B1}$	$\eta$	$\Delta a_{B1}$
$TiC_{0.50}$	$TiC_y \rightarrow Ti_2C$	0.00010	0.640	940	0.000100	–	–	1.000	0.000622
$TiC_{0.50}$	$TiC_y \rightarrow Ti_2C$	0.00035	0.735	760	0.000350	–	–	1.000	0.000622
$TiC_{0.55}$	$TiC_y \rightarrow Ti_2C$	0.00032	0.710	730	0.000320	–	–	0.900	0.000506
$TiC_{0.59}$	$TiC_y \rightarrow Ti_2C$	0.00013	0.510	1020	0.000229	–	–	0.820	0.000421
$TiC_{0.60}$	$TiC_y \rightarrow Ti_3C_2$	0.00010	0.340	800	0.000100	0.190	0.000018	0.900	0.000401
$TiC_{0.63}$	$TiC_y \rightarrow Ti_3C_2$	0.00014	0.400	760	0.000140	0.233	0.000030	0.945	0.000501
$TiC_{0.67}$	$TiC_y \rightarrow Ti_3C_2$	0.00010	0.365	760	0.000100	0.281	0.000043	0.990	0.000551
$TiC_{0.68}$	$TiC_y \rightarrow Ti_3C_2$	0.00024	0.560	600	0.000240	0.289	0.000046	0.960	0.000519
$TiC_{0.69}$	$TiC_y \rightarrow Ti_3C_2$	0.00020	0.515	610	0.000200	0.296	0.000049	0.930	0.000487
$TiC_{0.81}$	$TiC_y \rightarrow Ti_6C_5$	0.00008	< 0.60	< 600	0.000080	0.632	0.000140	0.972	0.000332
$TiC_{0.83}$	$TiC_y \rightarrow Ti_6C_5$	0.00020	0.750	610	0.000200	0.635	0.000142	0.996	0.000349

В первом варианте предполагалось, что в карбиде титана была достигнута максимальная степень дальнего порядка  $\eta_{max}$ . Согласно [1,2], зависимость  $\eta_{max}$  от состава карбида  $MC_y$  при образовании упорядоченной фазы типа  $M_{2t}C_{2t-1}$  имеет вид

$$\eta_{max}(y) = \begin{cases} 2t(1-y), & \text{если } y \geq (2t-1)/2t, \\ 2ty/(2t-1), & \text{если } y < (2t-1)/2t. \end{cases} \quad (7)$$

Во втором варианте предполагали, что в упорядоченном карбиде титана параметр дальнего порядка имеет такую же величину, как при температуре фазового перехода беспорядок–порядок  $T_{trans}$ , т.е.  $\eta = \eta_{trans}$ .

Расчет величины  $\Delta a_{B1} = a_{B1}(y, \eta) - a_{B1}(y, 0)$  в приближениях  $\eta = \eta_{max}$  и  $\eta = \eta_{trans}$  (табл. 3) показал, что экспериментальные значения  $\Delta a_{B1}$  соответствуют промежуточному значению параметра дальнего порядка  $\eta_{trans} < \eta < \eta_{max}$ . В табл. 3 приведены рассчитанные значения параметра  $\eta = \eta_{equilibr}$ , при котором достигается экспериментальное изменение периода  $\Delta a_{B1}$  и температура  $T$ , для которой это значение параметра дальнего порядка является равновесным. Значения  $\eta_{trans}$  и  $\eta_{equilibr}$  рассчитывали методом функционала параметров порядка [2,21,22].

Изменения периода карбида  $TiC_y$  при упорядочении, найденные в настоящей работе, близки к значениям  $\Delta a_{B1}$  (0.00052 nm для  $TiC_{0.60}$ , 0.00028 nm для  $TiC_{0.70}$  и 0.00012 nm для  $TiC_{0.80}$ ), измеренным авторами [9]. Согласно [8], после длительного упорядочивающего отжига карбидов  $TiC_{0.53}$  и  $TiC_{0.58}$  величина  $\Delta a_{B1}$  составила 0.00168 и 0.00112 nm. Однако при отжиге этих карбидов выделился металлический титан в количестве 11.3 и 3.3 at.%, и фактический состав образцов был  $TiC_{0.58}$  и  $TiC_{0.60}$ . С учетом этого изменение  $\Delta a_{B1}$ , обусловленное упорядочением карбидов  $TiC_{0.58}$ ,

$TiC_{0.60}$ ,  $TiC_{0.63}$  и  $TiC_{0.67}$ , равно 0.00088, 0.00082, 0.00032 и 0.00008 nm [8].

Изменения периода решетки карбида  $TiC_y$  при упорядочении по величине сравнимы с изменениями периода  $a_{B1}$  в тех частях области гомогенности  $TiC_y$ , где образуются упорядоченные фазы. Например, при изменении состава неупорядоченного карбида от  $TiC_{0.50}$  до  $TiC_{0.59}$  период  $a_{B1}$  увеличивается на 0.00089 nm, а в результате образования упорядоченной фазы  $Ti_2C$  максимальное увеличение периода составляет 0.00035 nm; в области  $TiC_{0.63}$ – $TiC_{0.68}$ , где образуется сверхструктура типа  $Ti_3C_2$ , период неупорядоченного карбида меняется на 0.00036 nm, а при упорядочении изменение  $\Delta a_{B1} = 0.00024$  nm. Таким образом, эффекты нестехиометрии и упорядочения на периоде базисной решетки карбида  $TiC_y$  сравнимы по величине.

Изменения периода базисной решетки, происходящие в результате упорядочения нестехиометрического карбида титана  $TiC_y$ , указывают на то, что фазовые превращения  $TiC_y \leftrightarrow Ti_2C$  и  $TiC_y \leftrightarrow Ti_3C_2$  являются скорее всего переходами первого рода. Это совпадает с выводами [12] о первом роде фазовых превращений беспорядок–порядок в карбиде титана  $TiC_y$ .

Исследование поддержано проектом РФФИ (грант № 98-03-32856а).

## Список литературы

- [1] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. Наука, М. (1988). 308 с.
- [2] А.И. Гусев. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. Наука, М. (1991). 286 с.
- [3] A.I. Gusev. Phys. Stat. Sol. (b) **163**, 1, 17 (1991).

- [4] T. Athanassiadis, N. Lorenzelli, C.H. de Novion. *Ann. Chim. France* **12**, 2, 129 (1987).
- [5] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. *ФТТ* **26**, 12, 3622 (1984).
- [6] В.Н. Липатников, А.А. Ремпель, А.И. Гусев. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы* **26**, 12, 2522 (1990).
- [7] V. Moisy-Maurice. *Structure atomique des carbures non-stoechiometriques de metaux de transition. Rapport CEA-R-5127. Commissariat a l'Energie Atomique. Gif-sur-Yvette, France* (1981). 184 p.
- [8] V. Moisy-Maurice, N. Lorenzelli, C.H. de Novion, P. Convert. *Acta Metall* **30**, 9, 1769 (1982).
- [9] V.N. Lipatnikov, A.A. Rempel, A.I. Gusev. *Int. J. Refract. Metals and Hard Mater.* **15**, 1–3, 61 (1997).
- [10] А.Н. Емельянов. *ТВТ* **28**, 2, 269 (1990).
- [11] L. Ramqvist. *Jernkont. Annaler.* **152**, 10, 517 (1968).
- [12] В.Н. Липатников, А. Коттар, Л.В. Зуева, А.И. Гусев. *ФТТ* **40**, 7, 1332 (1998).
- [13] V. Moisy-Maurice, C.H. de Novion, A.N. Christensen, W. Just. *Solid State Commun.* **39**, 5, 661 (1981).
- [14] R. Kaufmann, O. Meyer. *Solid State Commun.* **51**, 7, 539 (1984).
- [15] A.I. Gusev, A.A. Rempel. *Phys. Stat. Sol. (b)* **154**, 2, 453 (1989).
- [16] C.H. de Novion, B. Beuneu, T. Priem, N. Lorenzelli, A. Finel. In: *The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides* / Ed. by R. Freer. Kluwer Acad. Publ., Netherlands (1990). P. 329–355.
- [17] T. Priem. *Etude de l'ordre a courte distance dans les carbures et nitrures non-stoechiometriques de metaux de transition par diffusion diffuse de neutrons. Rapport CEA-R-5499. Commissariat a l'Energie Atomique. Gif-sur-Yvette (France)* (1989). 162 p.
- [18] T. Priem, B. Beuneu, C.H. de Novion, J. Chevrier, F. Livet, A. Finel, S. Lefebvre. *Physica* **B156–157**, 1, 47 (1989).
- [19] A. Dunand, H.D. Flack, K. Yvon. *Phys. Rev.* **B31**, 4, 2299 (1985).
- [20] V. Moisy-Maurice, C.H. de Novion. *J. de Phys. France* **49**, 10, 1737 (1988).
- [21] A.I. Gusev, A.A. Rempel. *Phys. Stat. Sol. (a)* **163**, 2, 273 (1997).
- [22] A.I. Gusev. *Philosoph. Mag.* **B60**, 3, 307 (1989).