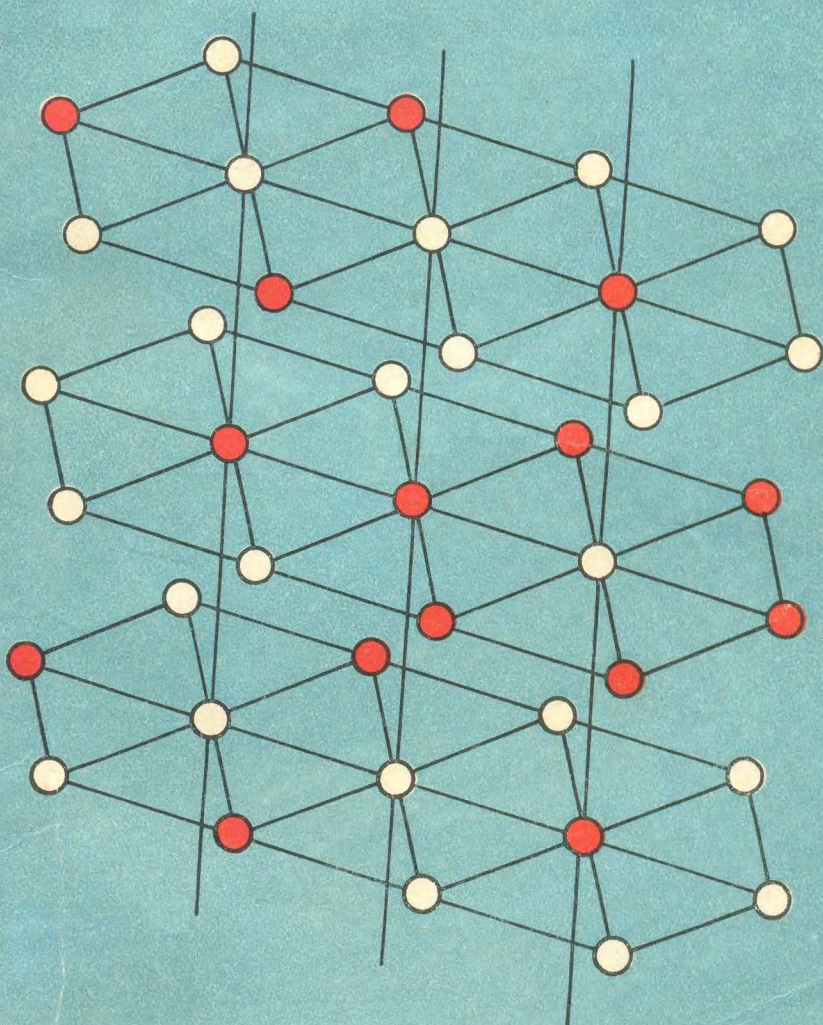


Р. АНДРИЕВСКИЙ
Я. УМАНСКИЙ

ФАЗЫ ВНЕДРЕНИЯ



Р. А. АНДРИЕВСКИЙ,
Я. С. УМАНСКИЙ

ФАЗЫ ВНЕДРЕНИЯ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

ГЛАВНАЯ РЕДАКЦИЯ

ФИЗИКО МАТЕМАТИЧЕСКОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Москва 1977

531.9

А 65

УДК 539.1

Фазы внедрения. Р. А. Андриевский, Я. С. Уманский,
Главная редакция физико-математической литературы издательства «Наука», 1977.

Фазы внедрения — это гидриды, нитриды, карбиды и некоторые низшие окислы переходных металлов. Эти соединения являются основой для многих материалов современной техники. В книге изложена общая характеристика твердых растворов и фаз внедрения, выявлены их общие черты. Подробно описаны особенности структуры, физических свойств и электронного строения гидридов. Рассматриваются методы теоретического описания термодинамических свойств фаз внедрения, анализируются избыточные термодинамические функции и термические свойства. Разбираются особенности само- и гетеродиффузии, а также диффузионно-контролируемых процессов в карбидах, гидридах и нитридах.

*Ростислав Александрович Андриевский,
Яков Семенович Уманский*

ФАЗЫ ВНЕДРЕНИЯ

М., 1977 г., 240 стр. с илл.

Редактор Т. Г. Коришева

Техн. редактор Н. В. Кошелева

Корректор М. Л. Медведская

Сдано в набор 13/VII 1976 г. Подписано к печати 7/II 1977 г. Бумага 84×108¹/₃₂. Физ. печ. л. 7,5. Условн. печ. л. 12,6. Уч. изд. л. 12,06. Тираж 3600 экз. Т-04112. Цена книги 1 р. 22 к. Заказ № 208.

Издательство «Наука»

Главная редакция физико-математической литературы

117071, Москва, В-71, Ленинский проспект, 15

4 я типография издательства «Наука».

630077, Новосибирск, 77, Станиславского, 25.

А 20403—030
053(02)—77 103-77

© Главная редакция
физико-математической литературы
издательства «Наука», 1977

ПРЕДИСЛОВИЕ

Под фазами внедрения будут пониматься гидриды, нитриды, карбиды и некоторые низшие окислы (например, TiO , NbO) переходных металлов. Для этих фаз стехиометрического состава характерны относительно простые кристаллические решетки на базе типичных металлических упаковок, в межатомных промежутках которых расположены атомы внедрения. Все фазы внедрения обладают металлическими свойствами, но одновременно являются весьма хрупкими. Важно подчеркнуть и то, что определение фаз внедрения носит скорее исторический характер и условно, потому что, как хорошо известно, границы между отдельными классами неорганических соединений весьма размыты *).

Последние 20—30 лет к фазам внедрения привлечено внимание широкого круга специалистов, занимающихся синтезом этих соединений, изучением структуры и разнообразных свойств, а также применением материалов на основе этих фаз в различных отраслях современной техники. Высокая температура плавления многих карбидов и нитридов, их своеобразные механические и физические свойства (большая твердость, абразивная способность, возможность перехода

*) Целесообразно отметить, что одно из первых определений фазы внедрения было дано Берналом еще более сорока лет тому назад [1]. В этом определении были отмечены характерные структурные особенности фаз внедрения и их промежуточная природа (между истинно металлическими и ковалентными соединениями). Бернал, правда, к фазам внедрения относил, кроме гидридов, нитридов и карбидов, также и бориды, но с учетом сложной структуры последних это кажется нецелесообразным.

в сверхпроводящее состояние и др.), высокое содержание водорода в гидридах — все это обуславливает широкий интерес к материалам на основе фаз внедрения.

Замечательные свойства этих фаз заинтересовали одного из авторов предлагаемой монографии еще в середине тридцатых годов, а попытки обобщить имевшиеся данные были сделаны в работах [2, 3], содержание которых, естественно, требует обновления. В последнее время вышло немало монографий и сборников о фазах внедрения (отметим лишь некоторые, например [4—9]), однако они не исчерпывают необходимости обобщения сведений об этих интереснейших объектах физико-химии твердого тела.

Монография построена таким образом, что в первой главе, написанной Я. С. Уманским, дана общая характеристика растворов и фаз внедрения. Три последующие главы, написанные Р. А. Андриевским, посвящены гидридам, а также термодинамическим и диффузионным свойствам фаз внедрения. Такой характер монографии обусловлен, с одной стороны, нашими научными интересами, а с другой стороны, мы не стремились дать исчерпывающую сводку всех данных о фазах внедрения, поскольку такие сведения можно найти в цитированных работах, а информацию о прочности — в монографии [10].

Авторы надеются, что их работа окажется полезной для широкого круга специалистов, занимающихся как теоретическими, так и экспериментальными исследованиями материалов на основе фаз внедрения, и будет способствовать разработке новых материалов с заданными свойствами.

Авторы признательны К. П. Гурову, В. И. Савину и Э. М. Федорову за советы и обсуждение ряда разделов монографии.

ПЕРЕХОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ, ТВЕРДЫЕ РАСТВОРЫ И ФАЗЫ ВНЕДРЕНИЯ

§ 1. Введение

В этой главе будет дан общий очерк фаз внедрения. Характеристика последних, естественно, требует анализа природы их основы — переходных металлов. Как известно, создание последовательной теории переходных металлов еще далеко от завершения, что обуславливает известный схематизм нашего изложения.

§ 2. Переходные металлы и их сплавы

Мы будем рассматривать твердые растворы внедрения и фазы внедрения в сплавах d -переходных металлов (d -металлов переходных групп). Переходными называются металлы, в изолированных атомах которых при наличии s -электронов в электронной оболочке с главным квантовым числом n ($n-1$)-оболочка не заполнена до конца — отсутствует часть ее d -электронов, а у элементов второго и третьего больших периодов отсутствует также и часть f -электронов *).

*) Заполнение $4f$ -подоболочки происходит у атомов семейства лантаноидов (четырнадцать элементов, следующих за лантаном), $5f$ -подоболочки — у атомов семейства актиноидов (четырнадцать элементов, следующих за актинием). Эти элементы называют f -переходными металлами. В дальнейшем как актиноиды и лантаноиды, так и их соединения с элементами внедрения специально рассматриваться не будут, однако в некоторых случаях будут привлекаться для обсуждения,

Электронное строение конденсированных металлов, представление о котором необходимо для понимания особенностей электронного строения любых твердых фаз в сплавах, существенно отличается от строения внешних электронных оболочек изолированных атомов тех же элементов.

Так как некоторые авторы связывают все же свойства кристаллических переходных металлов со структурой электронных оболочек их изолированных атомов, мы приводим данные об этой структуре (табл. 1.1). В таблице указаны числа ns -электронов и $(n-1)d$ -электронов в обычной форме. В таблицу не включены благородные металлы (Cu, Ag, Au), хотя их способность образовывать окислы MeO с девятью d -электронами в оболочке иона металла и практически неизменные температуры плавления при переходе от Cu к Au дают некоторые основания относить их к числу d -переходных металлов [11].

Из табл. 1.1 видно, что распределение электронов между ns - и $(n-1)d$ -подоболочками у изолированных атомов d -элементов, принадлежащих одной и той же группе периодической системы, не всегда одно и то же. Так, например, среди металлов IX группы у кобальта число d -электронов — семь и s -электронов — два, у родия — восемь d -электронов и один s -электрон, у иридия же все девять электронов в d -подоболочке, а s -подоболочка пуста. При образовании металлических кристаллов и обобществлении s - и d -электронов эти различия в пределах одной и той же группы периодической системы почти сглаживаются. Так, у никеля, палладия и платины оказывается примерно по девяти с половиной d -электронов и по половине s -электрона (в результате перекрытия, или «смешивания», nd - и $(n+1)sp$ -электронных подоболочек). Как видно из рис. 1.1, линии зависимости плотности состояний N от энергии $\mathcal{E}$ для d -полос палладия и платины сходны. $(d+s)$ -смешивание делает кривые $N(\mathcal{E})$ еще более похожими. Кристаллические структуры переходных металлов, принадлежащих к одной и той же группе периодической системы, как видно из табл. 1.1, совпадают (исключение составляют лишь

Таблица 1.1
Строение внешних подболочек *d*-переходных металлов и их кристаллическая структура *)

Период	Группы									
	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X		
3 (1)	21 Sc $3d^1 4s^2$ КГ	22 Ti $3d^2 4s^2$ КГ, ОЦК	23 V $3d^3 4s^2$ ОЦК	24 Cr $3d^5 4s^1$ ОЦК	25 Mn $3d^5 4s^2$ КГ	26 Fe $3d^6 4s^2$ ОЦК, ГЦК	27 Co $3d^7 4s^2$ КГ	28 Ni $3d^8 4s^2$ ГЦК		
4 (2)	39 Y $4d^1 5s^2$ КГ	40 Zr $4d^2 5s^2$ КГ, ОЦК	41 Nb $4d^4 5s^1$ ОЦК	42 Mo $4d^5 5s^1$ ОЦК	43 Tc $4d^6 5s^1$ КГ	44 Ru $4d^7 5s^1$ КГ	45 Rh $4d^8 5s^1$ ГЦК	46 Pd $4d^{10}$ ГЦК		
5 (3)	57—71 РЗМ	72 Hf $5d^2 6s^2$ КГ, ОЦК	73 Ta $5d^3 6s^2$ ОЦК	74 W $5d^4 6s^2$ ОЦК	75 Re $5d^5 6s^2$ КГ	76 Os $5d^6 6s^2$ КГ	77 Ir $5d^9$ ГЦК	78 Pt $5d^9 6s^1$ ГЦК		

*) В отличие от принятого в химии объединения F, Co, Ni; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt в единую VIII группу, здесь эти металлы размещены в VIII, IX и X группах по общему числу *ds*- и (*n* - 1)*d*-электронов.
В скобках указаны номера длинных периодов. КГ — компактная гексагональная, ОЦК — объемноцентрированная кубическая, ПЦК — гранецентрированная кубическая.

три металла первой переходной группы: Mn, Fe, Co *)).

Совпадение структур переходных металлов, принадлежащих к одной и той же группе периодической системы, указывает на сходство ферми-поверхностей этих элементов [12]. Поверхности эти, как видно из

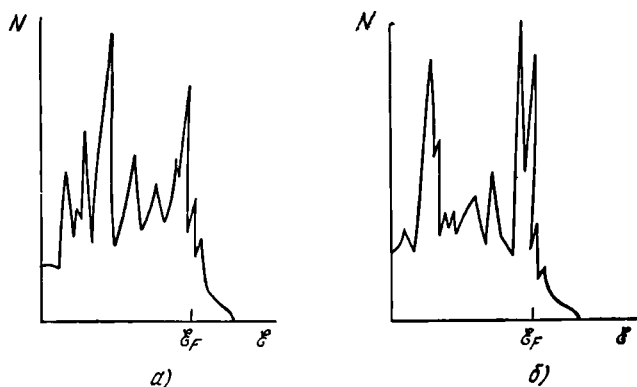


Рис. 1.1. Зависимость плотности состояний от энергии в d -полосе ГЦК металлов: а) для Pd, б) для Pt.

рис. 1.2, сложны (их образно называют «монстрами»). Распределение плотности состояний у поверхностей Ферми даже при относительно простой их форме (например, у меди) бывает неоднородным и неизотропным.

Наличие гибридизированной sd -электронной полосы с большим числом электронов связи (особенно в средних частях второго и третьего длинных периодов) приводит к большим значениям энергий связи, температур плавления и упругих модулей этих металлов

*) Марганец имеет четыре модификации, кристаллографическая структура которых весьма сложна и отличается от КГ. Ни одна из трех модификаций железа также не имеет гексагональной структуры; только высокотемпературная модификация кобальта обладает гранецентрированной структурой. Причины отклонения структур этих трех элементов не установлены. Возможно, здесь играет роль антиферромагнетизм марганца и ферромагнетизм железа и кобальта.

(табл. 1.2). Как видно из табл. 1.2*), все характеристики (кроме модуля Юнга для Zr и Hf) в пределах одной и той же группы периодической системы растут при переходе от второго к третьему длинному

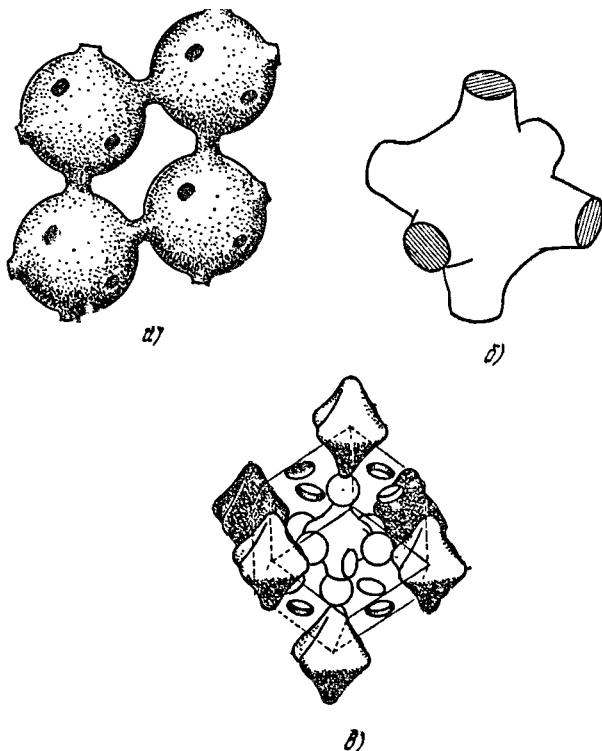


Рис. 1.2. Поверхность Ферми: а) меди; б) ниобия; в) вольфрама.

периоду, в то время как у непереходных металлов при повышении атомного номера в пределах одной и той же группы периодической системы эти же величины

*) Данные о d -металлах первого длинного периода не приводятся в связи с тем, что металлы эти не тугоплавки (для всех $T_{пл} < 2000^\circ\text{K}$) и в изменениях $T_{пл}$ и Q вдоль периода не улавливается четких закономерностей (сказывается, видимо, магнетизм металлов от Cr до Ni).

уменьшаются. Этот факт пока еще не объяснен даже качественно.

Вдоль длинных периодов все три величины меняются по кривым с максимумами: для Q — в V—VI группах Nb (4-й период), W (5-й период); для $T_{пл}$ — Mo и W (VI группа); для E — в VIII группе

Таблица 1.2

Теплоты испарения (Q , ккал/г-атом), температура плавления ($T_{пл}$, °K) и модуль Юнга ($E \cdot 10^{-3}$, кг/мм²) некоторых переходных металлов

Длинный период	Группа	Металлы	Q	$T_{пл}$	E	Длинный период	Группа	Металлы	Q	$T_{пл}$	E
2	IV	Zr	146	2130	10,8	3	IV	Hf	160	2500	8
	V	Nb	173	2740	16		V	Ta	187	3280	19
	VI	Mo	158	3000	29		VI	W	200	3680	41
	VII	Tc	155	2410	—		VII	Re	187	3450	47
	VIII	Ru	155	2770	33		VIII	Os	187	2970	57
	IX	Rh	133	2230	28		IX	Ir	155	2680	54

(Ru, Os). То, что максимум энергии связи достигается в середине длинного периода, объясняется условиями формирования d -полосы [12]. Смещение максимума E в VIII группу (т. е. на 2—3 группы во вторую половину длинного периода) обусловлено уменьшением объемов атомов вдоль периода (например, с $18 \text{ \AA}^3$ для Ta до $14 \text{ \AA}^3$ для Os).

Сложность строения ds -, а точнее, dsp -полос коллективизированных электронов переходных металлов, большое число этих электронов (на атом), преобладание d -валентных состояний — все это не позволило создать строгую теорию переходных металлов. Физические величины, характеризующие эти металлы и их сплавы, нельзя вычислить, пользуясь приемами современной физики твердого тела [12]. Сильная связь, обус-

ловленная d -электронами, препятствует применению такого мощного метода металлофизики, как метод псевдопотенциалов [13]*). Приходится ограничиваться использованием эмпирически установленных закономерностей, учитывать возможность заполнения d -электронами не только первой, но и второй (а может быть, и третьей) зоны Бриллюэна, о заполнении зон судить по кристаллическим структурам и, наконец, пользоваться таким критерием, как число $(s + d)$ -электронов, приходящихся на атом. Давно известно, что эта величина определяет структуру «электронных соединений» (фаз Юм-Розери) в сплавах с двухвалентными переходными металлами (а в некоторых случаях и с переходными металлами VIII—X групп).

Для суждения о структурах твердых растворов внедрения с высокой концентрацией металлоида существенно, что значения свободной энергии для каждого из переходных металлов с «виртуальными» структурами α (ГЦК), β (ОЦК) и ε (КГ) чрезвычайно мало отличаются друг от друга**).

Кауфман [14] систематизировал данные об энтальпии ΔH и энтропии ΔS для наблюдающихся на опыте и виртуальных переходов $\beta \rightarrow \varepsilon$ и $\alpha \rightarrow \varepsilon$ для всех d -переходных металлов второго и третьего длинных периодов. Из данных табл. 1.3 видно, что значения $\Delta H^{\beta \rightarrow \varepsilon}$ лишь для Mo и W равны 2000 кал/г-атом, а для всех остальных металлов эти величины значительно меньше: $|\Delta H^{\alpha \rightarrow \varepsilon}| \leq 800$ кал/г-атом, $|\Delta S| < 1$ кал/г-атом·град. Опустим описание несложных приемов вычисления этих величин, отметим лишь, что

*) Правда в самое последнее время в первом приближении сделана попытка применить этот метод. Работы [62, 63] дают возможность определить фоновый спектр, но не позволяют вычислить энергию решетки.

**) Впервые обратил на это внимание автор в [3], анализируя данные о термодинамических характеристиках превращений Co, Fe и Ni. Разности энтальпий и энтропий как существующих в действительности, так и «виртуальных» α -, β - и ε -модификаций переходных металлов (например, щелочных) столь же малы по абсолютным значениям. Однако для непереходных металлов отношения этих разностей к теплотам атомизации (величинам малым) значительно выше, чем для переходных.

Кауфман использовал экспериментальные данные о ΔH и ΔS для полиморфных переходных металлов, обработал для нескольких металлов подходящие двух-компонентные диаграммы, характеризующиеся небольшими разностями атомных радиусов, широко применил метод аналогий. Попутно со значениями ΔH и ΔS Кауфман рассчитал температуры плавления

Таблица 1.3

Изменение энтальпии (ΔH , кал/г-атом)
и энтропии (ΔS , кал/г-атом·град) при фазовых
превращениях в переходных металлах [14]

Металл	$\Delta H^{\beta \rightarrow \epsilon}$	$\Delta H^{\alpha \rightarrow \epsilon}$	$\Delta S^{\beta \rightarrow \epsilon}$	$\Delta S^{\alpha \rightarrow \epsilon}$
Zr	—1030	—800	—0,90	0,00
Hf	—1870	—800	—0,90	0,00
Nb (Ta)	+1500	—850	—0,80	+0,05
Mo (W)	+2000	—500	0,00	+0,15
Tc (Re)	—400	—250	+0,40	+0,30
Ru (Os)	—1120	—120	+0,80	+0,80
Rh (Ir)	—1500	+150	+0,90	—0,15
Pd (Pt)	—1100	+250	+0,50	—0,30
Ag (Au)	—700	+150	—0,50	—0,30

$T_{пл}$ виртуальных β -, ϵ - и α -модификаций всех металлов второго и третьего длинных периодов, кроме Zr и Hf (табл. 1.4). Наибольшие значения $T_{пл}$ Кауфман получил для тех виртуальных модификаций, которые существуют в действительности, причем вычисленные значения $T_{пл}$ очень мало отличаются от измеренных.

Используя вычисленные им температуры плавления (T^{α} , T^{β} и T^{ϵ}) и характеристики для переходов $\beta \rightarrow \epsilon$ и $\alpha \rightarrow \epsilon$ модификаций переходных металлов II и III длинных периодов, Кауфман построил в приближении идеальных растворов тридцать бинарных диаг-

рамм, охватывающих почти все пары металлов, принадлежащие к разным группам периодической системы. Все рассчитанные диаграммы в основных чертах оказались близки к диаграммам, полученным экспериментально. Существенно, что на диаграммах сплавов Mo (β -решетка) — Rh (α -решетка), Mo — Ir (α -решетка), W (β -решетка) — Ir и W — Rh, построенных

Таблица 1.4

Результаты расчета температур плавления ($T_{пл}$, °K)
 α -, β -, ε -модификацией переходных металлов [14]

Элемент	β	ε	α	Элемент	β	ε	α
Nb	2740	1420	1170	Os	1960	3300	2310
Ta	3270	1800	1540	Rh	930	2010	2240
Mo	2900	1900	1530	Ir	1260	2490	2750
W	3650	2650	2230	Pd	820	1470	1820
Re	2710	3450	2890	Pt	980	1670	2040
Ru	1420	2550	1780				

Кауфманом (рис. 1.3), присутствует ε -фаза (правда, в отличие от экспериментальных данных, устойчивая лишь при высоких температурах и в узкой области гомогенности).

Таким образом, бинарные диаграммы равновесия сплавов переходных металлов с β - и α -структурами, построенные в приближении идеальных растворов, в большинстве случаев содержат ту же ε -фазу, которая должна в этих сплавах образоваться в соответствии с представлениями о роли электронной концентрации.

Последовательное образование ε -, а затем α -фаз в твердых растворах замещения при увеличении числа nd - и $(n+1)sp$ -электронов, приходящихся на один атом, аналогично чередованию структур при образовании фаз Юм-Розери, только с перестановкой первого

звена цепи $\alpha \rightarrow \beta \rightarrow \varepsilon^*$) на последнее место: $\beta \rightarrow \varepsilon \rightarrow \alpha$. Области существования ε -фаз на диаграммах равновесия, приведенных Кауфманом, включают состав

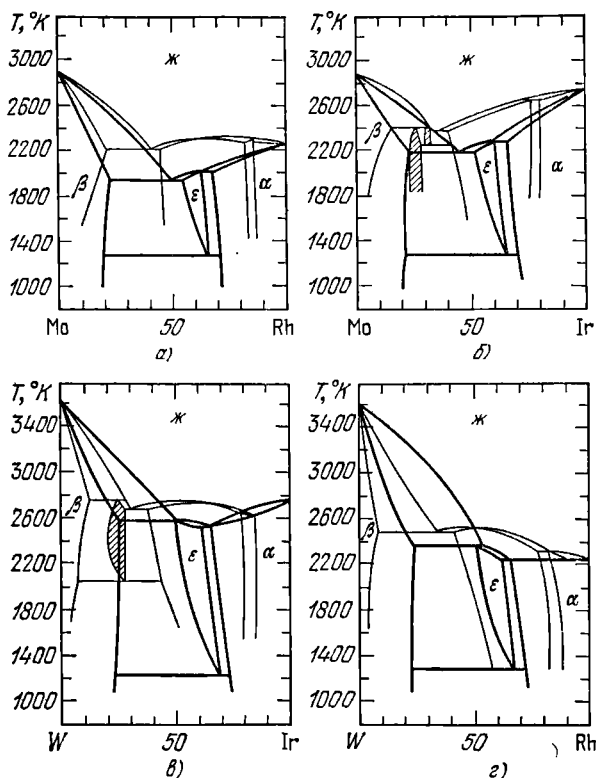


Рис. 1.3. Диаграммы равновесия сплавов: а) Мо — Rh; б) Мо — Ir; в) W — Ir; г) W — Rh. Тонкие линии — опытные данные; жирные — расчетные результаты.

с $n=8$ эл/атом, т. е. с таким числом dsp -электронов, как и у Ru и Os — элементов с ε -решеткой. То же самое относится к ε -фазе системы Cr — Ir [15], не рас-

*) Мы исключаем из рассмотрения электронных соединений фазы Юм-Розери со структурой γ -латуни, поскольку они являются, по существу, дефектными ОЦК структурами с упорядоченным размещением вакансий.

смотренной Кауфманом. Эти фазы следует, очевидно, рассматривать как ϵ -электронные соединения. Современное состояние теории переходных металлов не дает еще возможности связать образование этих фаз с заполнением определенной (конечно, не первой) бриллюэновой зоны гексагональной решетки. Приходится ограничиваться приблизительными данными об их электронной концентрации. Такую же стадию переживало учение об электронных соединениях непереходных металлов после установления соотношений Юм-Розери для электронных концентраций, пока эти соотношения не были вычислены методами теории зон Бриллюэна.

К числу электронных соединений переходных металлов следует отнести и фазы, обычно описываемые формулой A_3B , где A — переходный металл VIII—X групп, а B — переходный металл IV—VI групп. Электронная концентрация у некоторых из этих фаз доходит до девяти электронов на атом (например, у Ni_3Mo). Все эти фазы при медленном охлаждении упорядочиваются (иногда с незначительным ромбическим искажением, как и классическая фаза Юм-Розери — Cu_3Sn).

Напомним, что вскоре после возникновения зонной теории фаз Юм-Розери один из создателей квантовой теории металлов А. Вильсон [16] назвал эти фазы «твердыми растворами II рода», подчеркивая тем самым, что фазы эти не являются химическими соединениями. Представление Кауфмана об ϵ -фазах в сплавах переходных металлов как о своеобразных твердых растворах замещения вполне соответствует представлениям металлофизиков о фазах Юм-Розери.

Ниже подобные представления будут распространены на твердые растворы и фазы внедрения.

§ 3. Твердые растворы внедрения

В твердых растворах внедрения атомы растворенного элемента не замещают атомы растворителя, как в растворах замещения, а располагаются в междоузлиях кристаллической решетки растворителя. В дальнейшем будут рассматриваться растворы внедрения

Н, С, N и О в металлах переходных групп. Первая обнаруженная фаза такого типа — аустенит, твердый раствор углерода в γ -Fe. Вестрен установил характер размещения атомов углерода в высокомарганцовистом аустените, сопоставив данные о химическом составе этой фазы с ее плотностью и значением периода решетки.

В основных структурных типах переходных металлов с ГЦК, КГ и ОЦК решетками имеется по два типа междоузлий, в которых могут размещаться внедренные атомы: позиции с октаэдрической координацией и позиции с тетраэдрической координацией (рис. 1.4). В ГЦК и КГ решетках число октапор равно числу атомов (четыре и шесть на элементарную ячейку соответственно), числа тетрапор — вдвое больше. В ОЦК решетке — по три октапоры на атом (шесть — на ячейку), тетрапор — двенадцать на ячейку. В обеих решетках с плотнейшей упаковкой атомов металлов координационные полиэдры являются правильными многогранниками с ребрами a для КГ решетки и $a/\sqrt{2}$ для КГЦ решетки и с указанными на рис. 1.4 расстояниями между вершинами координационных многогранников и центрами межатомных промежутков, т. е. виртуальными центрами внедренных атомов.

Как видно из рис. 1.4, координационные тетраэдры по объему вдвое меньше октаэдров.

Диаметры жестких сфер d_x , которые могут разместиться в октаэдре обеих компактных решеток, не смещая атомов металла (также принимаемых за жесткие шары), не должны превышать 0,41 от диаметра атомов металла (d_{me}). Для тетрапор это же соотношение равно 0,225. Более крупные внедренные атомы смещают атомы металла, увеличивая размеры ячейки без изменения ее формы *).

*) Речь идет об усредненной картине, которую можно установить по дифракционным линиям рентгенограмм, электронограмм и нейтронограмм. В ближайших окрестностях внедренных атомов имеются «статические искажения», вызывающие, как и температурные смещения атомов, уменьшение интенсивности структурных отражений и увеличение диффузного фона.

Координационные многогранники в ОЦК решетке не являются правильными. Октаэдры сильно сплюснуты

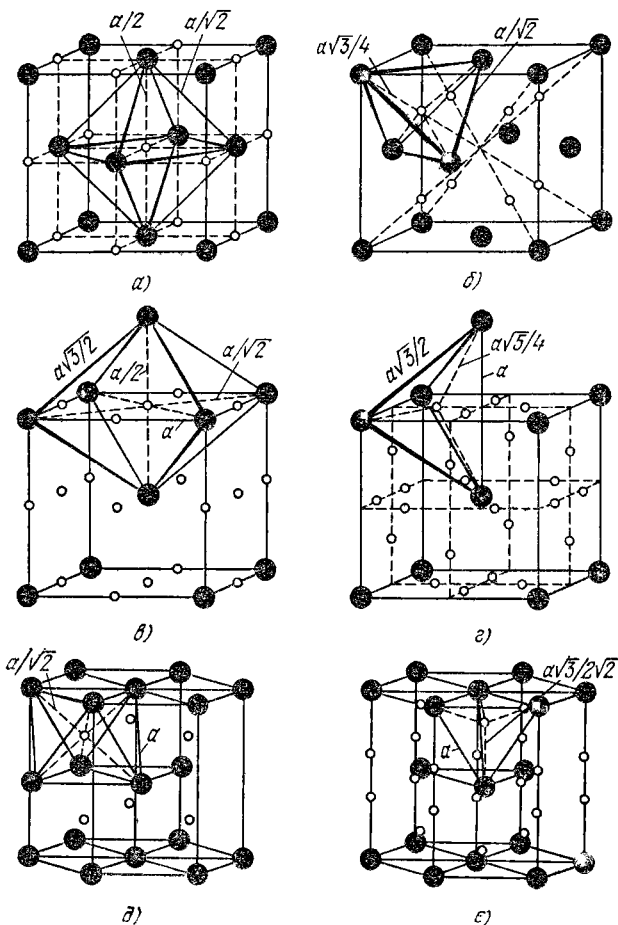


Рис. 1.4. Расположение октаэдрических (а, в, д) и тетраэдрических (б, г, е) пустот в ГЦК (а, б), ОЦК (в, г) и КГ (д, е) решетках.

в одном направлении, хотя все их ребра равны между собою. Если расстояния от центра октаэдра

до каждой из двух ближайших вершин (рис. 1.4) равны $a/2$, то расстояния до остальных четырех вершин равны $a/\sqrt{2}$. Тетраэдры, являющиеся, как и в решетках с плотнейшей упаковкой атомов, половинками октаэдров, имеют неравновеликие ребра: одно равно a , пять — $a\sqrt{3}/2$. Но расстояния от центра тетраэдра (тетрапоры) до всех вершин одинаковы — $a\sqrt{5}/4$. Эти особенности координационных полиэдров ОЦК сказываются на размещении внедренных атомов при образовании структур внедрения. В тетрапоры ОЦК решетки могут внедриться без смещения атомов металла более крупные неметаллические атомы, чем в октапоры ($d_x/d_{\text{Me}}=0,291$ вместо $d_x/d_{\text{Me}}=0,154$ для октапор). Поэтому, если бы выбор позиции для внедрения определялся «диаметрами» внедренных атомов, последние должны были бы размещаться только в тетрапорах (даже атомы водорода достаточно велики, чтобы, внедрившись в тетрапоры V, Nb и Ta, несколько раздвинуть атомы металла). На самом деле только водород внедряется в тетрапоры гидридов Nb и Ta полностью и в тетрапоры гидридов V частично. В некоторых субокислах тантала (Ta_2O , Ta_4O , Ta_{16}O) кислород внедрен в октапоры так же, как и углерод в мартенсите закаленной стали.

Известен только один раствор внедрения, в котором внедренные атомы заполняют (при $T \sim 300^\circ\text{C}$ и $p \approx 30$ кбар) все октаэдрические промежутки без изменения типа металлической подрешетки ГЦК, — это раствор водорода в Pd. Очевидно, что при таком взаимном расположении атомов компонентов фаза стехиометрического состава PdH изоструктурна ионным химическим соединениям типа NaCl. Однако назвать ее химическим соединением нет оснований, поскольку стехиометрический состав попросту соответствует заполнению атомами H всех октапор и на диаграммах равновесия сплава Pd—H непрерывная область твердых растворов внедрения простирается от состава PdH вплоть до Pd. В твердых растворах Pd—H внедренные атомы распределены по октапорам хаотически — вероятность нахождения внедренного атома в данной позиции не зависит от того, сколь-

ко атомов внедрения находится в ближайшей координационной сфере. Во всех остальных сплавах внедрения внедренными атомами либо заполняется незначительная часть межатомных промежутков (аустенит, растворы внедрения на основе ОЦК решетки), либо при повышении концентрации твердого раствора решетка металла-растворителя испытывает полиморфное превращение (чаще всего в последовательности ОЦК, КГ, ГЦК) [2]. Применительно к чередованию структур внедрения, вызванному изменением концентрации металлоида, Г. В. Курдюмов предложил в дискуссии с автором [2] термин «концентрационный полиморфизм» (независимо от конкретных физических причин этого явления, которые раньше были совершенно неясны). Автор принял этот термин. В дальнейшем он был распространен и на растворы замещения.

Твердые растворы внедрения, как и растворы замещения, при определенных составах способны к упорядочению при понижении температуры (упорядочивается размещение атомов внедрения по междоузлиям, возникает сверхструктура). Число элементов симметрии понижается. Если при этом изменяются размеры или форма элементарной ячейки, например, в случае Nb_4O , Nb_4N_3 , Ta_2N , Fe_2N и др., превращение улавливается путем простейшего из дифракционных методов — рентгенографического. Однако рентгенографически, как правило, не удавалось локализовать внедренные атомы (кроме некоторых фаз в сплавах металлов первого длинного периода). Применение электронографического и особенно нейтронографического методов чрезвычайно облегчило локализацию атомов внедрения в упорядоченных растворах внедрения.

Хэгг [17] впервые систематизировал «структуры внедрения», в которых металлическая подрешетка отлична от решетки металла-растворителя. Он считал фазы, имеющие эти структуры, химическими соединениями определенного состава (Me_4X , Me_2X , MeX и MeX_2) с очень малыми (2—3 ат.%) областями гомогенности. Фазам Me_4X , MeX и MeX_2 он приписал

определенное упорядоченное расположение внедренных атомов. Однако для фаз Me_2X (кроме Fe_2N) структурной модели не дал*). Представлению Хэгга о фазах со структурами внедрения противоречили уже известные тогда данные об ϵ -фазе системы $Fe-N$ (КГ подрешетка металлических атомов) [18], которая при $650^\circ C$ устойчива в интервале от 15 до 33 ат.%. При исследовании ряда гидридных [7, 19] и карбидных [20] систем были также обнаружены широкие области гомогенности. Все эти факторы привели автора к выводу [20], что структуры внедрения, как правило, присущи при достаточно высоких температурах твердым растворам с широкими областями гомогенности. Области существования твердых растворов с разными металлическими подрешетками, возникшими в результате концентрационных полиморфных превращений, отделены друг от друга на диаграммах $Me-X$ двухфазными областями.

Рассмотрим одну из простейших диаграмм равновесия сплавов $Me-X$ с единственной структурой внедрения — диаграмму $Zr-C$ (рис. 1.5). α - и β - Zr (с КГ и ОЦК) растворяют незначительное количество C (менее 3—5 ат.%). При $T \sim 1800^\circ C$ возникает структура внедрения с ГЦК решеткой металлических атомов $ZrC_{0,56}$, устойчивая при $1000^\circ C$ почти до стехиометрического состава ZrC , при котором структура фазы была бы эквивалентна структуре $NaCl$.

Существенной особенностью диаграммы состояния сплавов $Zr-C$ являются кривые плавкости фазы с ГЦК металлической подрешеткой карбида циркония, имеющие пологие максимумы и соприкасающиеся при $T = 3420^\circ C$. Аналогичны (качественно) диаграммы равновесия $Ti-C$ и $Hf-C$, особенно в области

*) К числу структур внедрения, вопреки собственному определению этого понятия, Хэгг отнес и структуру WC , хотя простая гексагональная подрешетка этой фазы ни у одного переходного металла не встречается. Все фазы подобного типа мы в дальнейшем будем называть для сокращения карбидами (или соответственно — нитридами, гидридами, оксидами), хотя они и не являются химическими соединениями, такими, как карбид кремния, нитрид алюминия и т. д. Карбид вольфрама будет также предметом нашего рассмотрения.

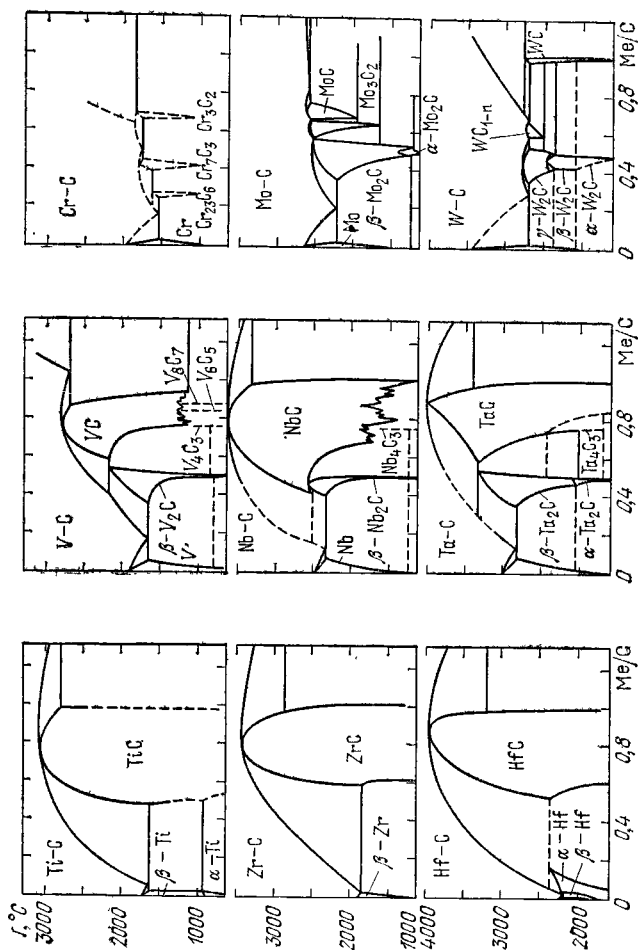


Рис. 1.5. Диаграммы равновесия Me — C [22].

существования фазы с ГЦК решеткой металлических атомов; разница заключается только в том, что максимальная температура плавления этой фазы в системе $Ti-C-3070^{\circ}C$, а $Hf-C-3950^{\circ}C$ (рис. 1.5). По данным нейтронографического исследования ГЦК фазы системы $Ti-C$ [21], атомы углерода в этой фазе занимают октаэдрические промежутки. Очевидно, что атомы углерода в фазах с ГЦК решеткой сплавов $Zr-C$ и $Hf-C$ размещены так же. Для нестехиометрических карбидных фаз пикнометрические измерения в сочетании с данными о периодах решетки показывают, что незаполненной является неметаллическая подрешетка.

Максимальная температура плавления фазы ZrC_n $T = 3420^{\circ}C$ соответствует составу $ZrC_{0,8}$ (концентрация незанятых октапор равна 0,2). Область гомогенности простирается от состава $ZrC_{0,55}$ до $ZrC_{0,99}$.

Возможно, что незначительные отклонения предельных составов от стехиометрических значений Zr_2C ($ZrC_{0,5}$) и ZrC связаны с технологическими трудностями при изготовлении сплавов.

Большинство исследователей считают «идеальной» для карбида циркония (и аналогичных ему карбидов, нитридов и гидридов с ГЦК металлической подрешеткой и атомами металлоида в октапорах) структуру типа $NaCl$, фазы же с частично незаполненными октапорами считают твердыми растворами вычитания на основе металлического соединения MeX . Рассмотрение диаграммы равновесия сплавов $Zr-C$ дает основания к отказу от такого представления. То, что максимальную температуру плавления имеет нестехиометрический карбид и при приближении состава от $ZrC_{0,8}$ к ZrC линии плавкости идут вниз, указывает на то, что по крайней мере при высоких температурах карбид циркония является типичным твердым раствором углерода в цирконии, построенным по типу внедрения. Отличие металлической подрешетки карбида циркония (ГЦК) от КГ и ОЦК решеток, присущих чистому Zr , связано с концентрационным полиморфным превращением, обусловленным внедрением углерода. При изменении состава твердого раствора за-

мещения, как указывалось выше, в результате концентрационных полиморфных превращений возникают фазы Юм-Розери, при высоких температурах чаще всего также являющиеся неупорядоченными твердыми растворами.

Отмеченная здесь характерная особенность диаграммы плавкости карбида циркония — смещение максимума температуры плавления по отношению к стехиометрическому составу $\text{MeC}_{1,0}$ — присуща всем карбидам с ГЦК решеткой металлических атомов ($\text{TiC}_{0,8}$, $\text{HfC}_{0,95}$, $\text{VC}_{0,85}$, $\text{NbC}_{0,8}$, $\text{TaC}_{0,9}$, $\text{MoC}_{0,7}$, $\text{WC}_{0,65}$).

Металлы V и VI групп при внедрении углерода образуют твердые растворы с КГ решеткой металлических атомов и составами, близкими к $\text{MeC}_{0,5}$ ($\beta\text{-Me}_2\text{C}$). При понижении температуры области гомогенности этих твердых растворов сужаются, и при достижении определенных температур размещение углеродных атомов делается упорядоченным ($\alpha\text{-Me}_2\text{C}$), т. е. возникают фазы внедрения. Фазами внедрения с «вынужденной» (из-за малого числа незаполненных октапоров) упорядоченностью размещения углеродных атомов являются и близкие по составу к MeC карбиды металлов IV, V и VI групп.

Диаграммы состояния переходных металлов с азотом изучены в настоящее время в недостаточной степени и конгруэнтноплавящиеся составы нитридов точно не установлены, поэтому провести для них анализ, аналогичный проведенному для систем $\text{Zr} - \text{C}$, пока не представляется возможным.

Вообще внедрение азота приводит к возникновению более разнообразных структур, чем внедрение углерода. Среди нитридов встречаются фазы с тетрагонально искаженной решеткой ($\text{TiN}_{0,5}$, Nb_4N_3 , $\text{MoN}_{0,2}$, $\text{MnN}_{0,6} - \text{MnN}_{0,8}$, $\text{NiN}_{0,25}$). В некоторых из этих фаз обнаружены сверхструктуры, остальные же, хотя и не изучены, также, по-видимому, упорядочены. В наибольшей степени представление о фазах внедрения как результате концентрационных полиморфных превращений, протекающих при охлаждении твердых растворов внедрения, оправдывается для гидридов переходных металлов и в особенности

гидридов V группы. Ванадий, тантал и ниобий растворяют водород вплоть до состава MeH , и при этом сохраняется неискаженная ОЦК решетка (рис. 1.6).

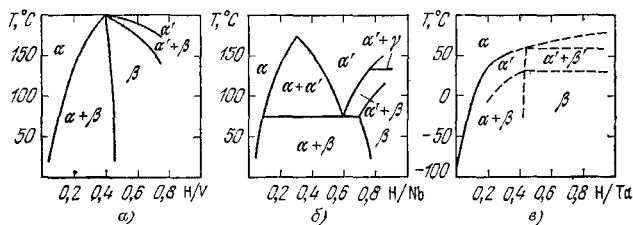


Рис. 1.6. Диаграммы равновесия: а) V — H; б) Nb — H; в) Ta — H [23—25].

Атомы водорода распределяются в тетрапорах статистически, заполняя $1/6$ их часть. При снижении температуры происходит упорядочение водородных атомов (подробнее об этом см. глава II).

§ 4. Величины, характеризующие связи в фазах со структурами внедрения

Рассмотрим величины, прямо или косвенно характеризующие связи в решетках некоторых фаз со структурами внедрения, и сопоставим их (в тех случаях, где это возможно) с аналогичными величинами для чистых металлов (табл. 1.5).

1. При образовании карбидных и нитридных фаз со структурами внедрения энтальпия системы уменьшается. Если эти фазы рассматривать как твердые растворы внедрения, то эти твердые растворы не являются идеальными. У фаз с широкими областями гомогенности (NbC , ZrC) при повышении концентрации неметалла в пределах этих областей теплота образования возрастает.

2. Тепловые эффекты для сплавов каждой системы растут с увеличением концентрации неметалла (но не линейно). ΔH для фаз MeC в 1,4—1,5 раза больше, чем для $\text{MeC}_{0,5}$, и для MeN почти на 90% выше, чем для $\text{MeN}_{0,5}$. Металлы одной и той же группы

периодической системы, растворяя одно и то же количество данного неметалла, выделяют почти одно и то же количество тепла (иногда с небольшим увеличением по мере роста атомного номера: для TiC

Таблица 15

Теплоты образования (ΔH_{298} , ккал/г-форм),
максимальные температуры плавления ($T_{пл}$, °K)
и модули Юнга ($E \cdot 10^{-3}$, кг/мм²) карбидных и нитридных фаз
со структурами внедрения и соответствующих металлов

Фаза	$-\Delta H_{298}$	Фаза	$T_{пл}$	$T_{пл}^{Me}$	Фаза	E	E^{Me}
TiC	44	TiC _{0,8}	3340	2040	TiC _{0,9}	45,5	10,5
ZrC	49,5	ZrC _{0,8}	3700	2130	ZrC _{0,9}	41	10,0
HfC	55	HfC _{0,9}	4200	2500	HfC _{0,97}	47	8,0
VC _{0,5}	16,5	β -VC _{0,5}	2440	2160	VC _{0,88}	43	14,7
VC _{0,88}	24,5	VC _{0,85}	3000	—	NbC _{0,97}	52	16
β -Nb ₂ C	23	β -NbC _{0,54}	3300	2740	TaC _{0,99}	54,5	19
NbC	32,2	NbC _{0,8}	3870	—	Mo ₂ C	23	29
TaC _{0,5}	25	β -TaC _{0,55}	3700	3280	WC _{0,99}	73,5	41
TaC	34	TaC _{0,9}	4250	—			
MoC _{0,5}	5,5	β -MoC _{0,5}	2750	3000			
WC _{0,5}	6	WC _{0,46}	3050	3680			
TiN	81	TiN _{0,8}	3100	2040			
ZrN	88						
HfN	88						
NbN	56,5						
NbN _{0,5}	30						
TaN	60						
TaN _{0,5}	32						

$\Delta H_{298} = -44$ ккал/г-форм, для ZrC $\Delta H_{298} = -49,5$, для HfC $\Delta H_{298} = -55$ ккал/г-форм).

3. Теплоты образования фаз, имеющих структуры внедрения с одним и тем же содержанием данного металлоида, при переходе от металлов IV группы к металлам V группы уменьшаются примерно в полтора раза, а для MoC_{0,5} и WC_{0,5} они еще в четыре раза ниже. Теплоты образования нитридов металлов VI группы, по-видимому, близки к погрешности измерения, а у нитридов металлов IV и V групп они в среднем вдвое больше, чем у карбидов.

4. Максимальные температуры плавления карбидных фаз со структурами внедрения на основе металлов IV и V групп выше, чем у металлов, входящих в их состав; у фаз с ГЦК металлической подрешеткой выше, чем у фаз с КГ решеткой. Нитрид титана более тугоплавок, чем металлический титан. Данные о температурах плавления других нитридных фаз недостаточно надежны в связи с их склонностью к разложению при высоких температурах.

Температуры плавления $\text{HfC}_{0,9}$ и $\text{TaC}_{0,9}$ выше температур плавления всех металлических фаз и почти всех твердых тел (за исключением графита). Отметим, что, как правило, чем выше теплота образования карбидной фазы со структурой внедрения, тем прирост температуры плавления по сравнению с металлом-растворителем больше. Корреляция эта не очень четкая, например: образование фаз $\beta\text{-Mo}_2\text{C}$ и $\beta\text{-W}_2\text{C}$ — реакции экзотермические, а температуры их плавления ниже температур плавления Mo и W соответственно. Основная причина таких расхождений то, что температура плавления зависит не только от энергии связей в плавящемся твердом теле, но и от характера его взаимодействия с расплавом.

5. Наибольший интерес представляет чрезвычайно большое увеличение модуля Юнга при образовании карбидных фаз со структурой внедрения. И здесь относительный прирост тем выше, чем ниже номер группы периодической системы у металла, образующего фазу. Модуль увеличивается примерно в четыре раза при образовании карбидов Ti, Zr и Hf, примерно в три раза — у карбидов V, Nb и Ta и в полтора раза — у WC. Закономерности здесь таковы, как если бы при образовании фазы MeC металл-растворитель смещался в периодической системе на три клетки вправо (у Ta $E=54,5 \cdot 10^3 \text{ кг/мм}^2$, у Os $E=57 \cdot 10^3 \text{ кг/мм}^2$).

Мы не приводим значения твердости карбидов и нитридов переходных металлов со структурами внедрения. Эти данные, полученные разными авторами, отличаются друг от друга на 20—30%, что вполне понятно, так как твердость зависит от дислокационной структуры, различной в препаратах различных

авторов. Кроме того, на твердость влияют точечные дефекты, в частности примесные атомы (O и N — в карбидах, O — в нитридах). Влияние примесных атомов объясняет парадоксальный характер зависимости твердости карбидов со структурами внедрения и фазы WC от положения образующих их металлов в периодической системе элементов.

Как правило, существует корреляция между твердостью и упругими характеристиками однотипных металлических фаз, имеющих одинаковые кристаллические структуры. Так, например, твердость поликристаллического вольфрама в отожженном состоянии примерно вдвое выше твердости тантала, соотношение модулей Юнга примерно такое же ($E_w = 41 \cdot 10^3$, $E_{Ta} = 19 \cdot 10^3$ кг/мм²). Совсем по-иному ведут себя при комнатной температуре, когда исключена диффузионная подвижность, рассматриваемые здесь карбиды. У карбида ZrC (с наименьшим из фаз MeC модулем Юнга) микротвердость $H_m \approx 2700$ кг/мм², у карбида TaC (со значительно большим модулем Юнга) $H_m \approx 1400$ кг/мм².

Единственное возможное объяснение такой «корреляции наоборот» может быть связано с учетом действия примесных атомов. Труднее всего очистить от кислорода и азота карбиды металлов IV группы, поэтому карбиды этих металлов имеют при комнатной температуре максимальную твердость, что обеспечивает отсутствие диффузионной пластичности. Карбиды V группы очистить легче — их твердость несколько меньше, хотя упругие модули выше. Карбид WC, изготовленный аккуратно даже в промышленных условиях, практически ни кислорода, ни азота не содержит, и, несмотря на максимальные значения его упругих модулей при малом (по сравнению с ГЦК решеткой) числе возможных направлений скольжения, его твердость (т. е. сопротивление пластической деформации при вдавливании индентора) имеет минимальное значение.

Эти соображения подтверждаются данными об изменении микротвердости карбидов при повышении температуры. Очень тщательные исследования Вестбрука

и др. [26] показывают, что уже при 800°C значения микротвердости падают: у ZrC до 350 кг/мм^2 , у TaC до 550 кг/мм^2 , у WC до 1700 кг/мм^2 . Твердость ZrC уменьшилась почти в восемь раз, твердость WC — лишь на 10%. По-видимому, уже при этой температуре закрепление дислокаций на примесных атомах почти полностью устраняется и устанавливается нормальная корреляция твердости с модулем Юнга (при учете особенностей скольжения в гексагональной решетке WC).

Обсудим изменение периода решетки в области гомогенности. Объем элементарной ячейки твердого раствора внедрения при малой концентрации металлоида растет с увеличением последней. Этот эффект вполне естествен, так как диаметр атома металлоида всегда больше диаметра сферы, вписанной в соответствующий межатомный промежуток металлической подрешетки. Однако при высоких концентрациях в областях диаграмм $\text{Me} - \text{X}$, где устойчива ГЦК решетка металла-растворителя, закономерности $a = f(n)$ бывают различны. В то время как у карбидов Nb и Ta

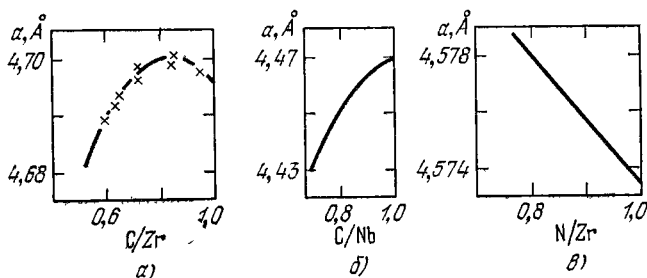


Рис. 1.7. Изменение периода решетки в области гомогенности карбидов и нитридов: а) ZrC ; б) NbC ; в) ZrN [10].

(V группа) периоды решетки возрастают при насыщении углеродом вплоть до состава MeC , у карбидов Ti и Zr кривые $a = f(n)$ имеют четко выраженные максимумы при составах, близких к $\text{MeC}_{0.8}$ (рис. 1.7).

Такие же парадоксальные зависимости периода решетки от концентрации металлоида наблюдаются

у нитридов металлов IV группы. Наибольшие значения периодов ZrN_n и HfN_n соответствуют фазам с минимальным содержанием азота, при увеличении его содержания период уменьшается. Возможны по крайней мере две причины уменьшения периода решетки при увеличении концентрации металлоида: 1) дефектность металлической подрешетки (такая особенность структуры, как известно, достоверно установлена у фазы TiO_n и, по-видимому, присуща нитриду гафния при $n > 1$); 2) особенности электронного строения фазы и обусловленное этими особенностями увеличение сил связи в решетке при увеличении концентрации металлоида вблизи от стехиометрического состава, приводящее к сжатию решетки. По-видимому, последнее объяснение справедливо для нитридов Zr и Hf при $n > 1$; возможно, этот же фактор влияет на зависимость $a = f(n)$ у карбидов титана и циркония вблизи от стехиометрического состава MeC.

Хотя атомные радиусы переходных металлов третьего длинного периода (5d) несколько больше, чем радиусы металлов соответствующих групп второго (4d) периода (например, $r^{Ta} > r^{Nb}$), карбиды 5d-металлов имеют меньшие элементарные ячейки, чем карбиды 4d-металлов (тех же групп периодической системы). Это видно из следующей таблицы:

Фаза	a , Å	Фаза	a , Å	c , Å
ZrC _{0,97}	4,698	β -Mo ₂ C W ₂ C	3,0028 2,99	4,7288 4,720
HfC _{0,99}	4,640			
NbC _{0,99}	4,4707			
TaC _{0,99}	4,4555			

Такая же закономерность характерна и для нитридов Zr и Hf [6]: у ZrN $a = 4,577$ Å, у HfN $a = 4,518$ Å. Эти кажущиеся аномалии, несомненно, связаны с особенностями электронного строения карбидов и нитридов со структурами внедрения,

§ 5. Трехкомпонентные растворы и фазы внедрения

Анализ диаграмм равновесия некоторых трехкомпонентных систем $Me_I - Me_{II} - C$ со структурами внедрения будет далее использован при обсуждении вопроса о физической природе твердых растворов и фаз внедрения *).

Такие диаграммы еще с тридцатых годов изучаются методами физико-химического анализа в связи с важностью сложных тугоплавких карбидов для производства быстрорежущей стали, твердых сплавов и т. д.

В последние годы появились достаточно полные обзоры, характеризующие диаграммы равновесия сплавов $Me_I - Me_{II} - C$ и их сечения (изотермические и вертикальные) [6, 9]. Здесь мы остановимся лишь на общих закономерностях фазовых равновесий в таких системах, приведя самые необходимые графики. Ссылки на первоисточники см. в [6, 9].

Непосредственно под линией солидус карбиды $Me_IC - Me_{IIC}$ с ГЦК металлическими подрешетками (кроме пар $VC - ZrC$ и $VC - HfC$) образуют непрерывные ряды твердых растворов. Если Me_I и Me_{II} принадлежат одной и той же группе периодической системы (например, Ti и Zr , V и Ta), то при понижении температуры твердые растворы α обычно испытывают распад на изоструктурные фазы α_1 и α_2 **) (рис. 1.8). В этих случаях можно утверждать, что

*) Так, например, автор [20], обнаружив чрезвычайно большую растворимость WC в карбидах с ГЦК решеткой (до 80—90 мол. % при $\sim 2500^\circ C$), в связи в этом впервые сформулировал представление о концентрационном полиморфизме фаз со структурами внедрения и высказал частично подтвердившееся впоследствии предположение о существовании «виртуальных» высокотемпературных фаз MoC и WC с ГЦК металлической подрешеткой.

**) Следует учесть нестехиометричность TiC при $T < 2500^\circ C$ (на самом деле $TiC_{\sim 0.95}$), ZrC при $T < 2850^\circ C$ ($Zr_{0.96}$) и особенно VC ($VC_{0.88}$). Правильно было бы все фазы описывать формулами $Me_I C_{n_1} - Me_{II} C_{n_2}$. Однако, там, где отклонения от стехиометрии несущественны, мы будем для простоты писать MeC .

энергия смешения $Me_I C$ и $Me_{II} C$ положительна. У изученных твердых растворов, принадлежащих к разным группам периодической системы (например, $ZrC - NbC$, $HfC - TaC$), фазовых превращений (как распада на два изоморфных твердых раствора, так и упорядочения Me_I и Me_{II}) выявить не удалось. Это не

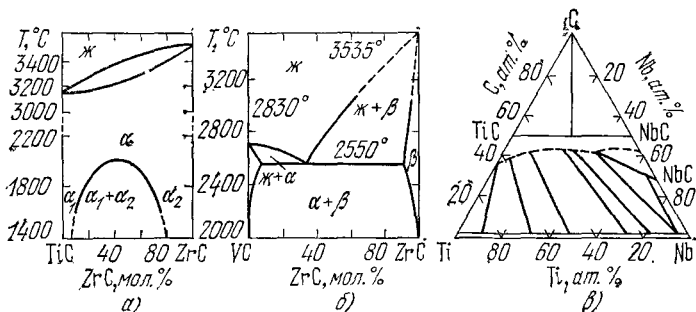


Рис. 1.8. Псевдобинарные системы: а) $TiC - ZrC$; б) $VC - ZrC$ и в) изотермический разрез системы $Ti - Nb - C$ при $1500^\circ C$.

значит, что в таких системах неупорядоченные твердые растворы всех концентраций устойчивы вплоть до $0^\circ K$ — такой вывод противоречил бы теореме Нернста. На самом деле энергия смешения $\Delta\epsilon$ всегда отлична от нуля, и твердые растворы $Me_I C - Me_{II} C$ не распадаются и не упорядочиваются лишь потому, что температура соответствующего превращения из-за малого абсолютного значения $\Delta\epsilon$ чересчур низка и диффузия металлических атомов практически исключена. Поэтому сплавы остаются метастабильными, но однофазными при любых выдержках. Известно, например, что до 1958 г. не удавалось наблюдать распада твердых растворов $Cu - Mo$, а впоследствии удалось получить прямые доказательства существования низкотемпературного сплава с 40 ат. % Mo [27]. Иногда удается добиться распада таких твердых растворов, отжигая сплав при подходящей температуре после опиливания в порошок (α -раствор $Cu - Sn$) [28] или размалывания в шаровой мельнице (низкотемпературный распад сплава $TiC - WC$ [29]). Знак энергии смешения

у твердых растворов (как металлов, так и изоморфных химических соединений, карбидных фаз и т. д.), имеющих недостаточно высокую для реализации процесса температуру фазового перехода из-за малой величины энергии смешения, можно определить по анализу диффузного рассеяния рентгеновских лучей или тепловых нейтронов.

Исследование диффузного рассеяния рентгеновых лучей однофазными твердыми растворами $Me_I C$ — $Me_{II} C$ было проведено на сплавах TiC — HfC , NbC — TaC , TiC — TaC , VC — NbC , VC — WC , NbC — TiC , TiC — WC [30—32].

Эти результаты подтвердили наличие положительного знака у энергии смешения для сплавов, металлические компоненты которых принадлежат одной и той же группе периодической системы (NbC — TaC , ZrC — HfC). Исключение, правда, составляет система VC — NbC , величина $\Delta\epsilon$ для которой отрицательна. Возможно, что пути диффузии для «ближнего расслоения» в данном случае больше, чем для «ближнего упорядочения» (аналогичная аномалия наблюдалась у сплавов Au — Ni [33]).

Вследствие того, что разности в атомных радиусах Nb и Ta , Zr и Hf ничтожно малы, чрезвычайно мала и обусловленная упругой деформацией всегда положительная доля энергии смешения, а потому температурные максимумы кривых распада (в отличие от диаграмм рис. 1,8, а) очень низки (не выше $1000^\circ C$).

Диффузное рассеяние рентгеновых лучей твердыми растворами $Me_I C$ — $Me_{II} C$, если Me_I и Me_{II} — элементы разных групп периодической системы (TiC — NbC , TiC — WC), указывает на то, что значения энергии смешения $\Delta\epsilon$ отрицательные, т. е. существует «ближнее упорядочение». По данным детальных расчетов, проведенных в [32], температура упорядочения твердого раствора TiC — WC несколько ниже $1000^\circ C$; таким образом, диффузия атомов металла на те расстояния, которые необходимы для установления дальнего порядка, при практически осуществимых изотермических выдержках невозможна. Однако следует иметь в виду, что в некоторых твердых растворах даже ближ-

нее расслоение ($\Delta\varepsilon > 0$) без особых воздействий при очень длительных изотермических выдержках не реализуется. Так, например, на рентгенограммах поликристаллического образца твердого раствора Ge—Si после изотермической выдержки в 200 часов при 500°C наблюдалось только монотонно убывающее с углом θ лауэвское рассеяние—ни ближнего расслоения, ни ближнего упорядочения сплав не обнаруживал [34]. Картина изменилась, когда сплав был подвергнут облучению тепловыми нейтронами (поток в 10^{15} н/см^2). Как известно, такое воздействие создает в кристалле искажения различного типа, которые увеличивают диффузионную подвижность. Благодаря этому после выдержки облученного твердого раствора Ge—Si в течение 200 часов при 500°C диффузное рассеяние рентгеновских лучей выявило в образце ближнее расслоение [34].

Ближнее расслоение и ближнее упорядочение не только характеризуют знак энергии смещения—они влияют на свойства твердых растворов, в частности на механические (увеличивается хрупкость). Это надо учитывать, когда карбиды (Me_I , Me_{II})C используются как конструкционные материалы при температурах, достаточно высоких для протекания указанных процессов. Особенно важной является проверка на диффузное рассеяние таких карбидов, которые применяются в атомной энергетике (в связи с описанным выше эффектом облучения).

Источником ряда ошибочных представлений о равновесии в сплавах $\text{Me}_I\text{C}—\text{Me}_{II}\text{C}_n$ ($\text{Me}_I—\text{Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Me}_{II}—\text{Mo, W}$) было незнание того, что в системах Mo—C и W—C существуют устойчивые при высоких температурах растворы с ГЦК металлической подрешеткой при составах $\text{MeC}_{0,65-0,8}$. До открытия этих фаз изучали вертикальные разрезы $\text{Me}_I\text{C}—\text{Me}_{II}\text{C}$ и устанавливали, что растворимость Me_{II}C в Me_IC , составляющая в зависимости от отношения $r_{\text{Me}_I}/r_{\text{Me}_{II}}$ 10—50 мол.%, при повышении температуры возрастает, достигая в системах TiC—WC и VC—WC до 92—95 мол.%. В последние же годы обратили внимание на вертикальные разрезы,

соединяющие $Me_I C$ и $Me_{II} C_n$, и установили, что на этих разрезах при температурах, обеспечивающих устойчивость фаз $Me_{II} C_n$ с ГЦК металлической подрешеткой, наблюдается неограниченная взаимная растворимость.

Эти результаты получены в серии работ В. Н. Еременко, Э. Руди и их сотрудников [35, 36]; обзор диаграмм состояния $(Mo, W) - (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) - C$ представлен в [35].

Автор не нашел экспериментальных данных о равновесии между карбидами металлов IV и V групп с ГЦК металлической подрешеткой и WC_n . Видимо, в связи с высокой температурой эвтектоидного распада WC_n ($2525^\circ C$) и связанными с этим трудностями в проведении экспериментов, соответствующие работы либо не проведены вовсе, либо находятся в печати. Однако данные работ автора с сотрудниками о разрезах $Me_I C - WC$ [20] дают основания к почти полной уверенности в том, что разрезы $Me_I C - WC_n$ при температуре $T > 2525^\circ C$ характеризуются неограниченным рядом твердых растворов. В таком предположении и построены гипотетические диаграммы [35] (рис. 1.9).

При взаимодействии фаз с КГ металлической подрешеткой ($Me_I C_{0,5} - Me_{II} C_{0,5}$) в некоторых рассмотренных в [35] системах наблюдаются разрывы области гомогенности (например, $Mo_2 C - Nb_2 C$); этому дано качественное термодинамическое объяснение. Однако, как считает автор, существует и довольно убедительное кристаллохимическое объяснение. Фазы $Nb_2 C$ и $Mo_2 C$ при температуре $T > 2200^\circ C$ разделены на диаграмме областью жидкой фазы. В интервале температур от 2500 до $1200^\circ C$ для $Nb_2 C$ устойчива сверхструктура типа $\epsilon\text{-Fe}_2 N$, т. е. это фаза внедрения, а не твердый раствор. Фаза же MoC_n при температурах, превышающих $1500^\circ C$, — твердый раствор. Поскольку минимальная температура, при которой производилось исследование равновесия в [36], $1500^\circ C$, то естественно, что по разрезу $Nb_2 C - Mo_2 C$ была обнаружена двухфазовая область. Следует учесть также, что при упорядочении MoC_n по углероду металлическая под-

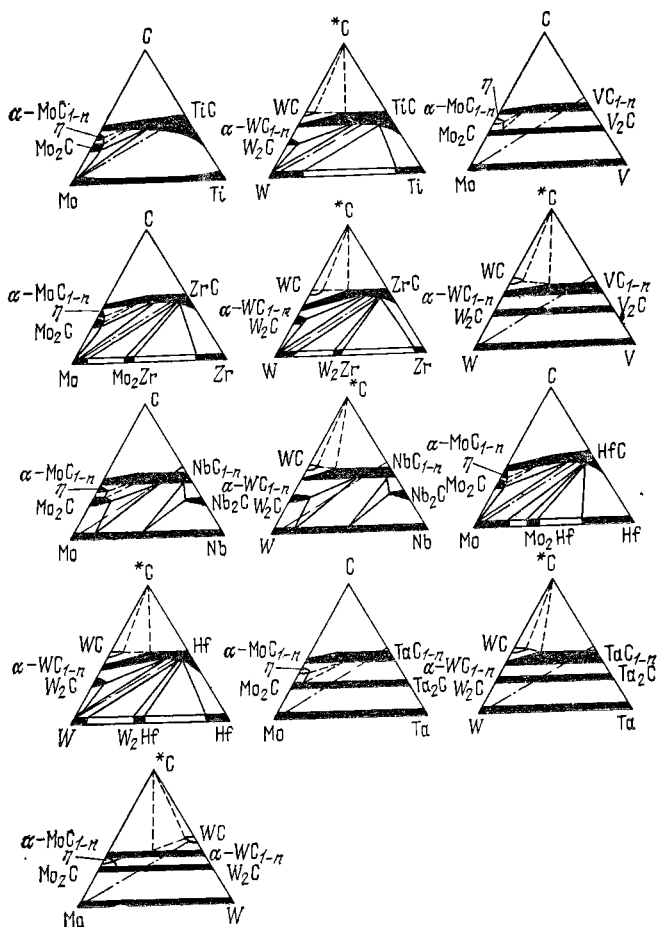


Рис. 1.9. Проекция поверхности солидус (схема) в системах (Mo, W) — (Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta) — C. Гипотетические диаграммы отмечены звездочками.

решетка фазы несколько деформируется, превращаясь из КГ в орторомбическую.

Чрезвычайно интересна диаграмма равновесия $W-Re-C$ [37], на особенности которой обратил внимание автора Е. И. Гладышевский. Рений, растворяя по типу внедрения около 12% углерода при $2500^\circ C$, сохраняет КГ решетку и образует непрерывный ряд твердых растворов с W_2C (рис. 1.10).

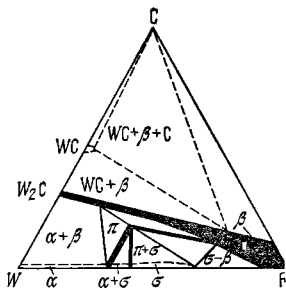


Рис. 1.10. Система $W-Re-C$ (изотермический разрез, сплавы отожжены при $2000^\circ C$) [37].

Этот факт убедительно подтверждает представление о фазах со структурами внедрения и металлическими подрешетками, отличными от решетки металлического компонента (в данном случае W_2C), как о твердых растворах внедрения, испытавших концентрационное полиморфное превращение. Неограниченная растворимость в системе W_2C-Re — очень интересный довод в пользу излагаемых здесь представлений. Кроме того, этот факт очень существен для феноменологической теории электронного строения твердых растворов и фаз внедрения.

§ 6. Структура упорядоченных твердых растворов внедрения («фаз внедрения»)

Еще до появления обобщающих работ Хэгга как он сам, так и другие авторы отмечали, что для некоторых фаз типа Me_3X , полученных в различных условиях, наблюдаются неидентичные рентгенограммы. Так, на рентгенограмме высокотемпературной модификации W_2C отсутствовали некоторые линии [38]; ξ -фаза Fe_2N имела, в отличие от гексагональной $\epsilon-Fe_2N$, ромбическую решетку [39]. Анализ рентгенограмм не позволил объяснить природу этого полиморфизма.

Лишь в результате электронографических и в особенности нейтронографических исследований удалось установить, что упомянутые выше превращения, как и многие, открытые впоследствии, обусловлены упорядоченным размещением атомов неметалла в октаэдрах, число которых превышает число атомов *). Вопрос о том, какие преобразования симметрии возможны при упорядочении, был вначале решен для группы твердых растворов замещения, испытывающих этот процесс по типу превращений второго рода. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц [41], используя методы теории представлений, установили жесткие условия, которым должна удовлетворять симметрия неупорядоченного и устойчивого в однородном состоянии упорядоченного твердых растворов.

Не приводя этих условий, укажем, что из числа фаз, образующихся при упорядочении твердых растворов с ГЦК решеткой, устойчивостью обладают лишь фазы со структурой CuPt (ромбически искаженной, рис. 1.11, A_3) и CuPt_7 . Среди сверхструктур, возникающих в результате фазового перехода второго рода твердых растворов с ОЦК решеткой, чрезвычайно распространена решетки типа CsCl (FeAl , β' -фаза Cu—Zn и т. д.).

Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц не рассматривали условий упорядочения, протекающего как превращение первого рода. Однако Е. М. Лифшиц сформулировал

*) Выявить рентгенографически упорядочение в структурах внедрения, локализовав внедренные атомы, невозможно из-за того, что рассеяние этими атомами дает чересчур малый вклад в структурную амплитуду: абсолютная амплитуда рассеяния рентгеновых лучей атомами примерно пропорциональна атомному номеру $Z^{0,8}$. Так как амплитуда рассеяния электронов менее сильно зависит от Z (примерно пропорциональна $Z^{0,5}$), по электронограммам удалось расшифровать даже размещение углеродных атомов в сверхструктуре Ta_2C или кислородных в Ta_4O . Амплитуды рассеяния нейтронов не связаны закономерно с Z , бывают даже различны для разных изотопов одного и того же элемента (у водорода $b = -0,38 \cdot 10^{-12}$ см, у дейтерия $b = 0,65 \cdot 10^{-12}$ см). По абсолютной величине значения b колеблются в пределах 0,3—1,3 (кроме $b_{\text{H}} = -0,05 \cdot 10^{-12}$ см). Поэтому нейтронография — наиболее разносторонний метод анализа упорядочения в фазах внедрения.

критерий, которому подчинены все возможные сверхструктуры, в которых антифазные, возникающие в начале процесса домены не обладают термодинамической устойчивостью и к концу процесса упорядочения фаза делается однородной. Его вывод воспроизведен в [40, гл. I, § 4]. Этот критерий сохранил свое значение и в развитой А. Г. Хачатуряном в 1963—1973 гг. общей для упорядоченных твердых растворов (как замещения, так и внедрения) теории, базирующейся на представлениях современной статистической физики [40]. Для простейшего случая, когда атомы размещены в узлах одной только решетки Бравэ (простая решетка Изинга), вероятность нахождения атома в позиции определяется уравнением

$$n(\mathbf{R}) = \left\{ \exp \left[-\frac{\mu_i}{kT} + \sum_{\mathbf{R}'} \frac{\tilde{v}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')}{kT} n(\mathbf{R}') \right] + 1 \right\}^{-1}, \quad (1.1)$$

где μ_i — неопределенный множитель Лагранжа, играющий роль химического потенциала; $\mathbf{R}, \mathbf{R}'$ — радиус-векторы, определяющие положения узлов решетки Бравэ; $\tilde{v}(\mathbf{R} - \mathbf{R}')$ — потенциал парного взаимодействия атомов внедрения.

А. Г. Хачатурян решил уравнение (1.1) методом статических концентрационных волн, пригодным для самого общего случая — взаимодействия атома с любым числом окружающих его координационных сфер. Это особенно существенно для сплавов переходных металлов, характеризующихся взаимодействием с далекими координационными сферами, и для растворов и фаз внедрения на их основе.

Решение уравнения (1.1) неоднозначно. Каждому решению соответствует своя сверхструктура. В [40] даны решения для двух исходных решеток Бравэ: ГЦК и ОЦК. Чрезвычайно существенно, что каждому решению соответствует как сверхструктура упорядоченного твердого раствора замещения, так и выводимая из нее с помощью простой процедуры структура фазы внедрения. Атомы внедрения располагаются в октапорах металлической подрешетки, причем, если

состав упорядоченного твердого раствора замещения описывается формулой A_mB_n , то соответствующая фаза внедрения имеет состав $Me_{m+n}X_n$ либо $Me_{m+n}X_m$. Атомы неметалла X и незаполненные окта- и тетрапоры являются «компонентами» упорядоченной неметаллической подрешетки, и соотношение их концентраций совпадает с соотношением металлов A и B в прототипе — упорядоченном растворе замещения.

В [40] и в предшествовавших работах А. Г. Хачатуряна доказывается, что общее число сверхструктур, устойчивых по отношению к образованию антифазных доменов, незначительно. Для простой решетки Изинга, отвечающей ГЦК решетке Бравэ, возможны семь сверхструктур замещения (A) и семь фаз внедрения (B). Пять из них приведены на рис. 1.11. Сверхструктуры A_1 и B_1 соответствуют фазам типа Cu_3Au и Me_4X (или антиизоморфной Me_4X_3). Фазам A_2 и B_2 соответствуют соединения типа $CuAu$ и Me_2X ; A_3 и B_3 — это $CuPt$ и Me_2X ; соединения типа A_4 и B_4 , как и B_3 , пока не обнаружены; A_5 и B_5 — это Ni_3V и Me_4X (или антиизоморфная Me_4X_3). Многие из рассчитанных структур внедрения обнаружены экспериментально; B_1 — Fe_4N , Ni_4N , Nb_4C_3 ; B_2 — $(Ni, Fe)_2N$; B_5 — Ni_4N , Nb_4N_3 . Кроме изображенных на рис. 1.11 структур фаз внедрения, решение уравнения (1.1) дает еще две сложные фазы кубической сингонии с удвоенным периодом решетки и составами Me_8X (Fe_8N) и Me_8X_7 (V_8C_7), а также фазу Me_2X (структура с 64 атомами металла и 32 атомами неметалла — фазы Ti_2C , Zr_2C и, по-видимому, Hf_2C [42, 43]).

На рис. 1.12. (A , B) показано размещение атомов в сверхструктурах замещения и внедрения в ОЦК решетке.

Фазам B_1 , B_2 , B_3 и B_4 соответствуют сверхструктуры типа Me_2X (Ta_2O), Me_4X (Ta_4O), Me_2X , Me_4X . Остановимся несколько подробнее на фазах с ГЦК и КГ металлическими подрешетками.

Фазы с ГЦК подрешеткой металла. Согласно [40], в фазах внедрения Me_tX_p величина t должна быть больше p (максимальное отношение p/t у фазы V_8C_7 со сложной кубической решеткой,

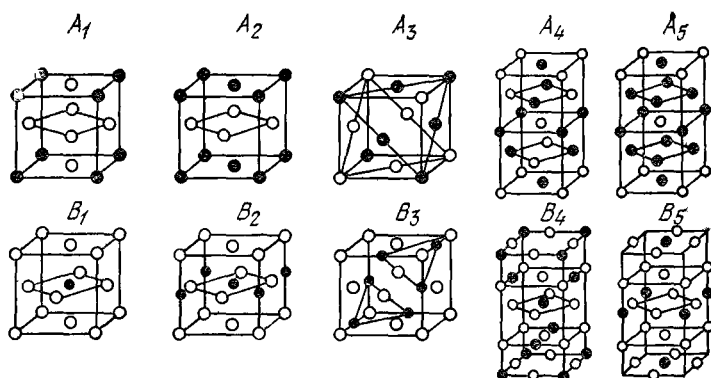


Рис. 1.11. Расположение атомов в сверхструктурах замещения (A) и внедрения (B) в ГЦК решетке, черные кружки — атомы внедрения.

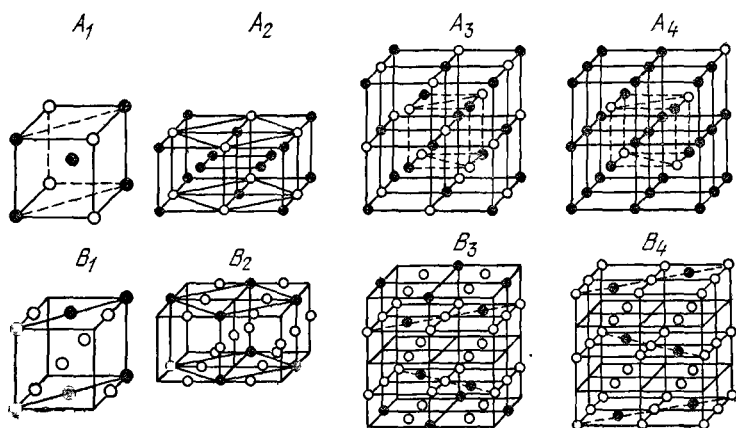


Рис. 1.12. То же, что и на рис. 1.11, для ОЦК решетки.

содержащей тридцать два атома металла и двадцать восемь атомов углерода *)).

Как уже указывалось, фаза MeX упорядочена «вынужденно» — в ней заполнены все октапоры. При незначительных отклонениях от стехиометрического состава во всех исследованных нейтронографически или электронографически сплавах атомы металлоида распределены хаотически, а в некоторых случаях, например при исследовании сплавов $V-C$ [44], наблюдается диффузное рассеяние лучей, характеризующее ближнее упорядочение в размещении вакансий в подрешетке металлоида.

При реализации сверхструктур, рассчитанных А. Г. Хачатуряном, наблюдаются иногда незначительные их искажения. Так, это можно показать на примере фазы Nb_4N_3 , структура которой, по данным электронографического исследования Терао [47], точно соответствует модели на рис. 1.11 (B_5). На самом деле, по нейтронографическим данным [46], атомы металла, между которыми находится вакантная октапора, смещаются в направлении этой вакансии вдоль оси c при полном упорядочении на 0,04 с. При этом атомы Nb , находящиеся по схеме (рис. 1.13) в одной и той же плоскости, смещаются в противоположные стороны и соответствующий слой атомов металла перестает быть плоским. Пространственная группа при этом не изменяется, и такое искажение не противоречит теории.

Степень порядка η при повышении температуры отжига образца до $2050^\circ C$ уменьшается от $\eta \sim 1$ до $\eta \sim 0,85$. Следовательно, по крайней мере виртуально при достаточно высокой температуре фаза должна

*) Кубическая ячейка этой фазы содержит восемь ГЦК ячеек металлической подрешетки, так что у этой фазы $a=2a_0$, где a_0 — ребро малой ГЦК ячейки. Упорядоченное размещение четырех вакансий в подрешетке углерода легко охарактеризовать, совместив начало координат с одной из этих вакансий. При такой системе отсчета остальные вакансии окажутся в остальных вершинах большой ячейки в позициях:

$$\frac{1}{2}a_1, \frac{1}{4}a_2, \frac{3}{4}a_3; \frac{1}{4}a_1, \frac{1}{2}a_2, \frac{1}{4}a_3; \frac{3}{4}a_1, \frac{3}{4}a_2, \frac{1}{2}a_3.$$

полностью утратить дальний порядок в размещении атомов азота. Последние, возможно, с сохранением ближнего порядка, будут распределяться по всем октапорам ГЦК металлической подрешетки аналогично

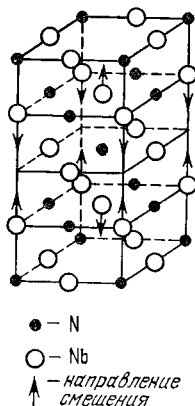


Рис. 1.13. Схема элементарной ячейки нитрида ниобия Nb_4N_3 .

тому, как в сплавах $V-C$ [44] и в разупорядочивающихся без плавления растворах замещения, например $NbPd_3$, со сверхструктурой типа Al_3Ti , из которой А. Г. Хачатурян выводит структуру Nb_4N_3 .

Вычисление температуры разупорядочения — одна из важнейших задач общей теории упорядочения. Способ решения этой задачи подробно изложен в [40] (со ссылками на основные предшествующие работы в этой области). Надежные работы такого рода выполнены для фаз Si_3Au , Fe_3Al , Fe_3Si , являющихся растворами замещения. Ни для одной фазы внедрения таких расчетов нет

из-за отсутствия необходимых исходных экспериментальных результатов, имеются лишь данные о температурах разупорядочения вышеупомянутого карбида V_8C_7 .

Фазы внедрения, возникающие при упорядочении твердых растворов с КГ металлической подрешеткой. Упорядочение твердых растворов внедрения на основе КГ металлической подрешетки наблюдается в сплавах $V-C$, $Nb-C$, $Ta-C$, $Mo-C$, $W-C$ при составах, близких к Me_2C , и в системах $Fe-N$, $Co-N$ для составов, лежащих в интервале $Me_3X-Me_2X^*$) [47].

*) Твердые растворы внедрения с КГ металлической подрешеткой и такими же примерно концентрациями азота в системах $Nb-N$ и $Mn-N$, по имеющимся данным, не испытывают упорядочения [6].

Теория, позволяющая предсказать возникающие при этом сверхструктуры, не разработана, поэтому здесь будут приведены только экспериментальные данные с некоторыми пояснениями.

Целесообразно описать структуру фазы δ' системы Nb—N [45]. В этой фазе (при стехиометрическом составе) атомы азота, заполняющие все октапоры, образуют простую гексагональную решетку с $a = a_{\text{Me}}$ $c = \frac{1}{2}c_{\text{Me}}$ (рис. 1.14*). Слои, заполненные Nb, чередуются со слоями, заполненными N. Сплавы Nb—N

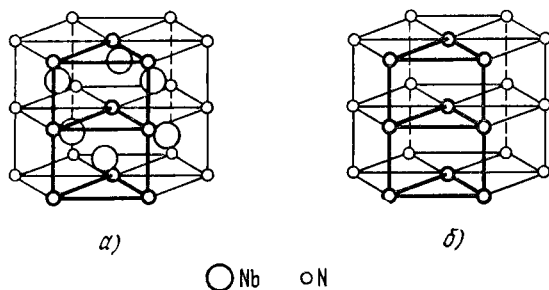


Рис. 1.14. Схема структуры δ' -фазы системы Nb—N: а) решетка NbN; б) «азотная» подрешетка.

с этой структурой могут иметь пониженное содержание азота (до 41 ат. %), освобожденные при этом узлы «азотной» подрешетки, по-видимому, размещаются хаотически. Фаза NbN с гексагональной решеткой при повышении температуры до 1200—1300 °C превращается в δ -нитрид с ГЦК металлической подрешеткой, также «вынужденно упорядоченный» при стехиометрическом составе и имеющий небольшую область гомогенности, в которой содержание азота понижено. Неупорядоченных фаз в этой системе не обнаружили.

В неупорядоченных твердых растворах на основе КГ металлической подрешетки атомы азота размещены

*) Эта структура антиизоморфна структуре NiAs (простр. гр. $R\bar{6}_3/mmc$): атомы азота размещены в узлах, занятых металлом (Ni), атомы ниобия — в узлах, занятых As.

хаотически в тех же слоях, чередующихся с плоскостями КГ подрешетки металла, которые заполнены азотом в решетке NbN.

Область гомогенности неупорядоченной ε -фазы системы Fe—N с КГ металлической подрешеткой чрезвычайно широка: при 650 °C от $\text{FeN}_{0,5}$ до $\text{FeN}_{0,19}$. У карбидных неупорядоченных фаз с КГ металлической

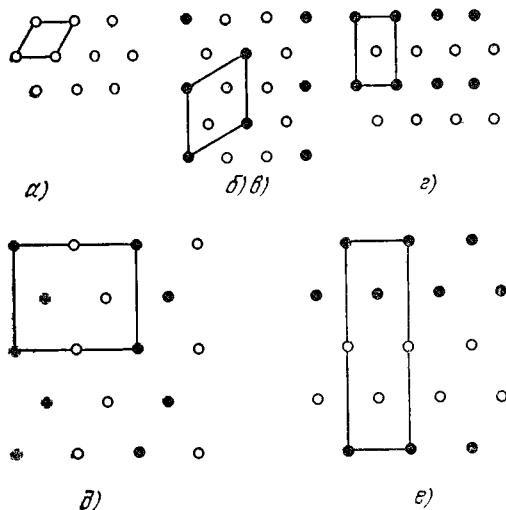


Рис. 1.15. Схемы упорядочения фаз Me_2X и Me_3X (проекция в плане): а) структурный тип анти- CdY_2 ($\alpha\text{-Ta}_2\text{C}$, $\alpha\text{-W}_2\text{C}$); б) структурный тип $\varepsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ ($\beta\text{-Nb}_2\text{C}$, $\varepsilon\text{-V}_2\text{C}$, $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$, Ta_2N); в) структурный тип Fe_3N (Fe_3N , Co_3N , Ni_3N); г) структурный тип анти- CaCl_2 (Co_2N); д) структурный тип $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$ ($\xi\text{-F}_2\text{N}$, $\alpha\text{-V}_2\text{C}$, $\alpha\text{-Mo}_2\text{C}$); е) $\alpha\text{-Nb}_2\text{C}$ (О — неметаллические атомы в слоях $c=1/2$; ● — неметаллические атомы в слоях $c=0$).

подрешеткой области гомогенности существенно отличаются от рассмотренной выше: вблизи от температуры упорядочения они очень узки, примыкают непосредственно к составу $\text{MeC}_{0,5}$, с повышением температуры до эвтектической расширяются незначительно — в сторону увеличения содержания С и много больше —

в сторону его уменьшения (вплоть до состава $\text{MeC}_{0,33}$ у сплавов $\text{V}-\text{C}$).

Установлено существование шести типов сверхструктур при стехиометрическом составе Me_2X и одного — при составе Me_3X (рис. 1.15, 1.16).

Все семь типов структур имеют период c , равный периоду c_0 у неупорядоченного раствора.

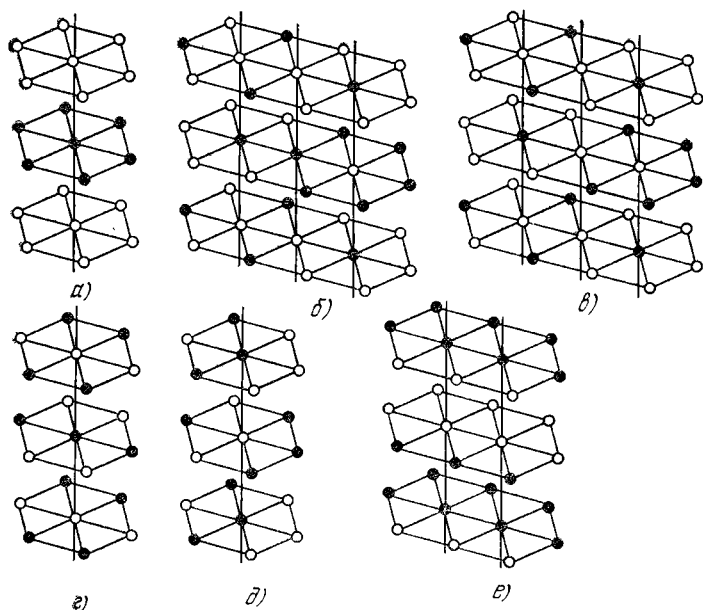


Рис. 1.16. То же, что и на рис. 1.15 (аксанометрическая проекция):
● — внедренные атомы, ○ — вакантные позиции.

Фазы внедрения со структурами a , b и c сохраняют гексагональную сингонию, причем у первых двух период примерно равен периоду a_0 неупорядоченной фазы, у фазы c период $a = a_0 \sqrt{3}$ (объем ячейки втрое больше, чем у твердого раствора). Ячейки этой фазы при стехиометрическом составе содержат шесть атомов металла и два атома азота. Структуры d и e относятся к ромбической сингонии. У фазы g $a = a_0$, $b = a_0 \sqrt{3}$ объем ячейки вдвое больше, чем в КГ

решетке ($v=2v_0$), $n_{\text{Me}}=4$, $n_{\text{X}}=2$. Фаза δ имеет $a=2a_0$, $b=a_0\sqrt{3}$, $v=4v_0$, $n_{\text{Me}}=8$, $n_{\text{X}}=4$. Наконец, у фазы ϵ $a=a_0$, $b=2\sqrt{3}a_0$, v и n , как и у фазы δ .

§ 7. Электронное строение

Хэгг не высказал определенных соображений о характере связей в сплавах внедрения. Он лишь подчеркнул, что структура и свойства этих фаз определяются сохранением в них металлической связи. Бернал [1] примерно тогда же высказывает предположение о существовании ковалентной связи между атомами металла и неметалла, которая увеличивает силы и энергии взаимодействия в кристаллах фаз внедрения по сравнению с силами и энергиями взаимодействия в кристаллах металлов, образующих эти фазы.

Работы Хэгга и Бернала были опубликованы тогда, когда только что созданная зонная теория твердого тела не нашла еще применения для объяснения того, что большая группа металлических фаз характеризуется определенным числом электронов, приходящихся на атом. Предельные электронные концентрации для фаз Юм-Розери были уже в 1936 г. рассчитаны в предположении, что заполнена первая зона Бриллюэна для ГЦК решетки (α -фаза), ОЦК решетки (фазы типа β -латуни), усложненной дефектной ОЦК решетки с упорядоченным размещением вакансий (фазы типа γ -латуни) и КГ решетки (ϵ -фаза). Зонная теория твердого тела в первоначальном виде была несовершенна и противоречива, многие ее положения с тех пор существенно изменились. Но закономерное чередование кристаллических структур в больших группах металлических сплавов и в наши дни физики связывают с электронными концентрациями (например, [12]). У сплавов d -переходных металлов учитывают при этом все электроны, находящиеся вне последней оболочки благородного газа.

Вскоре после первых работ по зонной теории Уббелоде [48] применил ее представления к твердому

раствору внедрения — гидриду палладия. Предположив, что водород отдает валентный электрон в d -полосу металла, имеющую примерно половину дырки на атом, Уббелоде успешно объяснил такие интересные особенности сплавов $\text{Pd} - \text{H}$, как уменьшение их магнитной восприимчивости вплоть до нуля с увеличением концентрации водорода (подобное влиянию серебра), уменьшение растворимости водорода в палладии при легировании его серебром и т. д.

Автор [20], используя структурные аналогии и тот факт, что карбиды и нитриды со структурами внедрения обладают электропроводностью, близкой к электропроводности металлов, и положительным температурным коэффициентом электросопротивления, высказал предположение о том, что углерод и азот в этих фазах также отдают часть своих валентных электронов в перекрывающиеся nd - и $(n + 1)s$ -полосы металла. При этом в узлах решетки должны сидеть положительно заряженные ионы металла, такой же заряд у ионов неметалла, а электроны проводимости движутся по всему объему образца, заполняя его с переменной плотностью.

Серьезные доводы в пользу этой модели в [20] не приводились. Она позволила только объяснить несоблюдение законов валентности и широкие области гомогенности у фаз со структурами внедрения. Последнее не наблюдается у обычных химических соединений с ионной (например, NaCl) и ковалентной (например, SiC) связью.

Высокие коэффициенты диффузии углерода и азота, растворенных в γ -железо (по сравнению, например, с кислородом, имеющем меньший атомный радиус), и направления электропереноса водорода в гидриде палладия и углерода в аустените не противоречили такой гипотезе об электронном строении фаз со структурами внедрения.

Однако эти же факты можно было объяснить, предположив, что атомы металла и металлоида взаимодействуют между собой непосредственно по законам ковалентной связи в твердом теле, сформулированным в несколько модифицированном виде по сравнению

с теорией химической связи в молекулах по Полингу *). Применительно к сплавам внедрения теорию Полинга развивали Рандл [49], Бильц [50], Кребс [51] и П. В. Гельд с сотрудниками [52—54]. В перечисленных статьях и в послесловии к [8] подробно изложены постепенно уточняющиеся представления авторов о выбранной ими модели электронного строения фаз внедрения и приведены расчеты некоторых упорядоченных структур, основанные на этих представлениях, оценка ряда физических свойств, истолкование рентгеновских спектров фаз. Следует отметить, что значительную часть фактов, объясненных с помощью этих расчетов, успешно объясняют и сторонники представлений о металлической природе фаз внедрения (например, спектры карбидов, наличие максимума на кривых $\alpha, \text{\AA} = f(c)$ у фаз TiC_n и ZrC_n).

Возможность существования разнообразных упорядоченных фаз внедрения — карбидов, нитридов, гидридов и низших окислов — была предсказана А. Г. Хачатуряном [40].

Существенны три особенности теории А. Г. Хачатуряна. Во-первых, никаких постулатов о типе связей в решетке как фазы внедрения, так и высокотемпературного твердого раствора (если он существует) теория не содержит. В ней развиваются самые общие представления о жестких требованиях к изменению симметрии при упорядочении твердых растворов замещения, сформулированные Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшицем. Во-вторых, структуры всех возможных фаз внедрения (свыше десяти) путем очень простой процедуры однозначно выводятся из полученных ранее в тех же работах сверхструктур замещения, причем доказывалось, что никакие иные сверхструктуры, устойчивые по отношению к образованию антифазных доменов, возникнуть не могут. Наконец, эксперимен-

*) Это направление в химии твердого тела соответствует представлению об атомных орбиталях, в то время как последовательное бескомпромиссное применение зонной теории — представлению о молекулярных орбитах электронов (см., например, статью Фриделя в [12]).

тально ни одной сверхструктуры замещения или внедрения, не предусмотренной этой теорией, открыто не было.

Следовательно, решающих доводов в пользу представлений о ковалентной связи между атомами металла и неметалла в кристаллах фаз внедрения *d*-металлов нет.

Совсем неубедительны представления о чисто ионной связи в фазах внедрения, им противоречат высокая их электропроводность металлического типа и нарушение валентных соотношений у большинства фаз.

Следовательно, нет достаточных оснований отказываться от представления о доминирующей роли металлической связи в твердых растворах и фазах внедрения (особенно в карбидах и гидридах). Такого же мнения придерживаются Кисслинг [55], Демпси [56], Коста и Конте [57], Лай [58], Стормс [5] и др. Ж. Фридель, авторитетнейший физик-теоретик, занимающийся теорией переходных металлов [12, стр. 376], считает, что «...*dd*-проводимость, безусловно, имеется у окислов в начале переходных групп, несмотря на большее, чем у переходных металлов, расстояние между металлическими ионами; очень многие соединения высоких валентностей (сульфиды, селениды, теллуриды, нитриды, карбиды, бориды) по своим свойствам также похожи на чистые переходные металлы и хорошо описываются зонной картиной с резко выраженным *d*-характером».

Не следует, однако, представлять себе твердые растворы внедрения идеальными. Такому представлению противоречат большие энтальпии образования карбидов и нитридов металлов IV и V групп с высокой концентрацией неметалла и резкое повышение температур плавления и особенно упругих модулей при образовании этих фаз (см. табл. 1.3 и 1.5).

Представляет интерес и перемена знака энергии смешения у некоторых сплавов $Me_I C - Me_{II} C$ по сравнению с соответствующими сплавами $Me_I - Me_{II}$. Так, например, энергия смешения у сплавов $Ti - Ta$, $Ti - Nb$ и $Ti - W$ положительна, а у сплавов $TiC - TaC$, $TiC - NbC$ и $TiC - WC$ отрицательна. Этот факт

доказывает, что внедрение углеродных атомов может кардинально изменить взаимодействие компонентов в сплавах переходных металлов. Но и такие типичные металлические твердые растворы, как $\text{Cu} - \text{Al}$, не идеальны и испытывают упорядочение при трех составах и при относительно высоких температурах, превышающих $0,5 T_{\text{пл}}$.

Помимо общих суждений о сильной металлической связи в фазах внедрения при отсутствии направленных связей $\text{Me} - \text{X}$, в работах Коста и Конте такой вывод делается на основании анализа мягких эмиссионных рентгеновских спектров фаз внедрения.

За время, прошедшее после опубликования работы [20], сделан ряд наблюдений, хорошо согласующихся с представлением о том, что по крайней мере часть валентных электронов неметалла при образовании фаз внедрения (карбидных и гидридных) входит в полосу проводимости переходного металла.

1. Холлокс и Смоллмэн [59] установили, что преимущественной системой скольжений в карбидных растворах и фазах внедрения с ГЦК металлической подрешеткой является система $\{111\} \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ — та же, что у чистых металлов с ГЦК решеткой. Точно так же в карбиде Mo_2C скольжение происходит вдоль наиболее плотно упакованной плоскости КГ подрешетки металла (0001) в направлении $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$, как и у большинства чистых металлов с КГ решеткой (Be, Zr, Cd и т. д.). Система скольжения $\{111\} \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ исключена для ионных соединений с кристаллической структурой. Она маловероятна и при наличии сильных локализованных связей $\text{Me} - \text{X}$, поскольку при скольжении по этим плоскостям в кристаллах перерезалось бы максимальное число связей на один квадратный сантиметр плоскости сдвига.

2. А. Г. Хачатурян [40] однозначно выводит структуры всех фаз внедрения из структур упорядоченных твердых растворов замещения в металлических сплавах. Это обстоятельство также говорит в пользу представления о металлической природе фаз внедрения.

3. Как указывалось ранее (рис. 1.10), разрез $\text{Re}-\beta\text{-W}_2\text{C}$ представляет собой непрерывный ряд твердых растворов на основе КГ металлической подрешетки. Предположение об уходе в полосу проводимости p -электронов углерода приводит к выводу о том, что вдоль всего разреза концентрация электронов на атом равна семи. Если считать, что уходят все четыре валентных электрона углерода, то фаза W_2C делается изоэлектронной осмью, который имеет КГ решетку и образует с рением непрерывный ряд твердых растворов.

4. Чередование структур металлических подрешеток у карбидов металлов V и VI групп при увеличении концентрации углерода совпадает с чередованием структур в сплавах металлов с ОЦК и ГЦК решетками (табл. 1.1). Это чередование также прекрасно согласуется с представлением о переходе валентных электронов углерода в полосу проводимости металла, причем для количественного совпадения значений электронной концентрации приходится предположить, что углерод отдает все четыре валентных электрона. При этом, так как у W и Mo в dsp -полосе на один электрон больше, чем у металлов V группы, необходимая для образования ГЦК решетки электронная концентрация достигается при меньшей, чем у металлов V группы, концентрации углерода, что и реализуется в фазах $\text{MoC}_{\sim 0,7}$ и $\text{WC}_{\sim 0,7}$ (рис. 1.5).

Все же переход в полосу проводимости всех валентных электронов неметалла маловероятен. Однако, поскольку форма ферми-поверхности у переходных металлов сложна, касание этой поверхности и граней бриллюэновой зоны может происходить при электронных концентрациях, существенно отличающихся от величин, вычисленных в предположении о сферической форме ферми-поверхности (при введении поправки на эффективную массу электрона). На рис. 1.2 приводилось изображение ферми-поверхности меди — простейшего переходного металла. От почти сферической ее части отходят восемь цилиндрических отростков, оси которых перпендикулярны к граням $\{111\}$ зоны Бриллюэна ГЦК решетки. Так что и в этом простейшем

(для переходных металлов) случае поверхность Ферми многосвязна. Обычные же расчеты приводят к заключению о том, что поверхности Ферми у сплавов благородных металлов с двух- и многовалентными металлами касается указанных выше граней при электронной концентрации около 1,35.

Несомненно, еще более сложны формы ферми-поверхностей твердых растворов и фаз внедрения, эти поверхности совершенно не изучены. До построения этих поверхностей любая попытка получить путем расчетов в любых приближениях модели электронного строения фаз внедрения не может быть успешной. Применение сколь угодно сложного математического аппарата здесь не оправдано: нет исходных экспериментальных данных.

Однако качественно модель электронного строения, предложенная автором, вполне объясняет последовательность чередования структур при растворении по крайней мере углерода — структуры меняются так, как изменяются они при продвижении вдоль второго или третьего большого периода, т. е. при увеличении концентрации электронов проводимости: ОЦК, КГ, ГЦК. Металлы IV группы ведут себя так, как металлы с ОЦК решеткой, которая у них стабильна при высоких температурах и которая стабилизируется при комнатной температуре незначительными (около 10 ат.%) добавками металлов V группы. Эти металлы не образуют растворов и фаз внедрения с КГ металлической подрешеткой, но и в металлических сплавах, образующих фазы Юм-Розери, нередко отсутствуют электронные соединения с ϵ -решеткой (сплавы Cu — Al, Co — Al, Ni — Al).

5. Перемещение вправо вдоль периода при растворении углерода очень хорошо объясняет резкое (в 2,5—4 раза) увеличение упругих модулей (табл. 1.5). Модули карбидов циркония и ниобия превосходят модуль рутения, самого «жесткого» металла второго d -периода; модули карбидов гафния и тантала близки к модулям металлических рения и иридия, но ниже, чем у осмия. Вся совокупность особенностей структур и свойств твердых растворов углерода в d -металлах

и образующихся фаз внедрения позволяет, следовательно, считать, что растворяющийся углерод отдает в зону проводимости кристалла часть своих валентных электронов. Это вызывает увеличение характеристик связей в решетке и, как в фазах Юм-Розери, «концентрационные» полиморфные превращения [60, 61]. Надежных данных для суждения о количестве отдаваемых атомом углерода электронов пока еще нет. Ясно только, что электронные концентрации, соответствующие у твердых растворов и фаз внедрения переходам $\beta \rightarrow \epsilon \rightarrow \alpha$, ниже числа *spd*-электронов у переходных металлов с ϵ - и α -решетками.

Электронное строение нитридных и оксидных растворов и фаз внедрения, несомненно, сложнее, чем у карбидов. У большинства этих фаз при высоких концентрациях неметалла, приближающихся к MeX , температурный коэффициент электросопротивления либо, будучи положительным, близок к нулю, либо даже отрицателен. Судя по этому, не следует считать, что в этих фазах заметная доля валентных электронов неметалла уходит в полосу проводимости. Кстати, и β -карбиды, явно металлические по структуре и свойствам при составах MeC (как, например, LaC и UC), утрачивают эти особенности, насыщаясь углеродом до состава MeC_2 . Можно ожидать, что предлагаемая нами модель электронного строения справедлива для давно известных γ - и ϵ -фаз системы $\text{Fe}-\text{N}$ и позднее открытой фазы Fe_8N , а также Nb_4O , Ta_4O , Ta_9N , Ta_{16}O [40]. Однако экспериментальных данных, необходимых для создания обоснованной модели электронного строения нитридных и оксидных растворов и фаз внедрения, еще нет. Мягкие рентгеновские спектры сложны и не поддаются надежному истолкованию, не построено (даже частично) ни одной поверхности Ферми, не удается пока установить такой корреляции между составом и структурой фазы и концентрацией неметалла, которая позволила бы выдвинуть серьезную гипотезу об электронном строении этих фаз.

ГИДРИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК ХАРАКТЕРНЫЕ ФАЗЫ ВНЕДРЕНИЯ

§ 1. Введение

Соединения водорода с переходными металлами (гидриды) являются предметом пристального внимания специалистов в области физико-химии твердого тела (см., например, [1—3]). Это объясняется, с одной стороны, весьма интересными и специфическими свойствами указанных фаз и, с другой стороны, многообразным практическим использованием гидридов в химии, металлургии, атомной технике и т. д. Как уже отмечалось в § 7 главы I, гипотеза о донорном поведении водорода в гидриде палладия была выдвинута еще около сорока лет тому назад (Уббелоде). Многие диаграммы состояния металл—водород (см. рис. 1.6) хорошо иллюстрируют то, что фазы внедрения — это упорядоченные твердые растворы внедрения. Для гидридов в последнее время получен богатый разнообразный материал, изложение и обобщение которого составляет предмет настоящей главы; будут привлекаться также некоторые результаты, полученные на карбидах и нитридах.

§ 2. Структурные особенности

Структура фаз внедрения вообще и гидридов в частности представлялась до относительно недавнего времени довольно простой. Эти представления складывались на основе несложных кристаллохимических соображений, основанных на данных рентгеноструктурного анализа о положении металлических атомов.

Сравнение структуры гидридов и фторидов с чисто кристаллохимических позиций было предпринято в

работе [4]. Величины ионных радиусов водорода и фтора довольно близки ($r_{\text{H}}=1,27-1,52 \text{ \AA}$, $r_{\text{F}}=1,33-1,36 \text{ \AA}$), и для таких соединений с преимущественно ионной связью, как гидриды и фториды щелочных и щелочноземельных металлов и алюминия, наблюдается аналогия в структурах и физико-химических свойствах. У гидридов и фторидов редкоземельных элементов такая аналогия наблюдается только у европия и иттербия*), а также у некоторых тригидридов и трифторидов, которые обладают орторомбическими и тригональными структурами. Гораздо меньше сходства в структуре и свойствах у гидридов и фторидов актинидных металлов, и аналогия совершенно не прослеживается у гидридов и фторидов переходных металлов в IV—VIII групп. Для гидридных фаз с металлическими свойствами характерно, по сравнению с соответствующими фторидами, наличие более симметричных структур и протяженных областей гомогенности.

Увеличение количества информации об областях гомогенности фаз внедрения, повышение требований к аттестации и чистоте объектов исследования, все более широкое использование нейтроноструктурного и других методов анализа, позволяющих локализовать местоположение легких атомов — все это кардинальным образом заставило пересмотреть многие взгляды на структуру фаз внедрения.

Для стехиометрических соединений и соединений, близких по составу к стехиометрии, когда число междоузлий близко к числу внедренных атомов, ситуация в общем-то осталась неизменной: структура металлической подрешетки и соединения в целом в подавляющем большинстве случаев не отличается от типичных

*) Как известно, у европия и иттербия в силу строения электронных оболочек ($4f^7 6s^2$ и $4f^{14} 6s^2$ соответственно), в отличие от других редкоземельных металлов, реализуется двухвалентное состояние, что и накладывает отпечаток на их свойства [1, 2]. В частности, европий и иттербий не образуют тригидридов, а их дигидриды имеют ионный характер.

металлических структур — гранецентрированной, объемноцентрированной и гексагональной плотноупакованной. Однако для нестехиометрических фаз, когда при полном или частичном упорядочении число способов размещения легких атомов по междоузлиям существенно возрастает и металлические атомы под влиянием неметаллической подрешетки смещаются, могут реализовываться много вариантов структур с низкой симметрией.

Для Ta_2D при использовании метода проб и ошибок рассматривалось, например, около двухсот тысяч вариантов структур [5]. Соединения переходных металлов с неметаллическими элементами, обладающие низкосимметричными структурами, ранее обычно не относили к фазам внедрения. В свете же последних данных о наличии упорядочения в не-

металлической подрешетке нестехиометрических фаз внедрения вообще и гидридов в частности такой критерий в определении фаз внедрения, как обладание простыми структурами, уже не может считаться правильным.

Ранее, в главе I, уже излагались основные элементы теории А. Г. Хачатуряна [6]. Для структуры многих гидридных фаз характерны сложные решетки Изинга, представляющие сдвинутые друг относительно

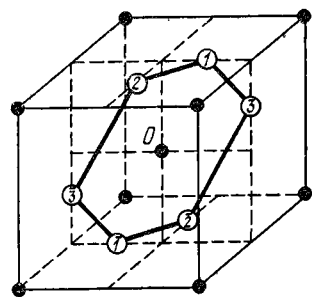


Рис. 2.1. Тетраэдрические позиции внедрения, приходящиеся на один узел ОЦК решетки (узел 0).

друга взаимно проникающие решетки Бравэ. На рис. 2.1 показана ОЦК решетка с шестью тетраэдрическими позициями, которые образуют базис сложной решетки Изинга. Присутствие водородного атома в одной или двух из этих позиций обуславливает тетрагональную деформацию решетки.

Распределение атомов внедрения по междоузлиям в гидридных фазах определяется решением уравнений,

аналогичного (1.1):

$$n(l, R) =$$

$$= \left\{ \exp \left[-\frac{\mu_i}{kT} + \frac{1}{kT} \sum_{q=1}^v \sum_{R'} \tilde{v}(R - R') n(q, R) \right] + 1 \right\}^{-1}, \quad (2.1)$$

где $l=1, 2, \dots, v$, v — число решеток Бравэ. Решение (2.1) ищется в виде ряда Фурье. Примеры использования (2.1) для определения структуры гидридов V группы приведены в [6, 7]. В отличие от традиционного, в структурном анализе метода проб и ошибок число вариантов при использовании метода статистических концентрационных волн значительно уменьшается, и это облегчает расшифровку структур.

Однако отсутствие достоверных сведений о потенциалах взаимодействия внедренных атомов, трудность учета возможного влияния ближнего порядка и образования антифазных доменов затрудняет пока использование чисто теоретических методов для описания упорядочения в фазах внедрения. К этому нужно добавить и то, что весьма часто при апробировании тех или иных теоретических прогнозов точность экспериментальных структурных исследований оказывается недостаточной.

Для описания упорядочения в нестехиометрических гидридах был предложен качественный подход, основанный на так называемой «схеме ветвления» (рис. 2.2) [7, 8]. По этой схеме при снижении температуры происходит фазовый переход типа беспорядок — порядок. И если ранее все позиции в решетке были эквивалентными (рис. 2.2, а), то теперь часть из них делается предпочтительными (рис. 2.2, б). Такая схема реализуется тогда, когда концентрация внедренных атомов соответствует стехиометрии сверхструктуры и процесс упорядочения заканчивается. Поскольку число упорядочивающихся внедренных атомов может быть меньше, чем число предпочтительных позиций, то последние заняты лишь статистически (рис. 2.2, в). Дальнейшее снижение температуры делает систему термодинами-

чески неустойчивой, и она может либо распадаться, либо упорядочиваться (рис. 2.2, *г*). Распад, в особенности при низких температурах, часто ограничивается диффузионной подвижностью и может не реализовываться;

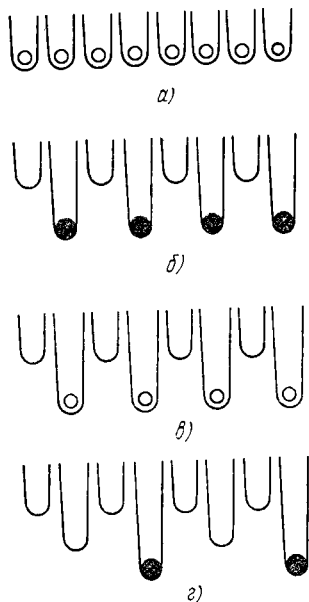
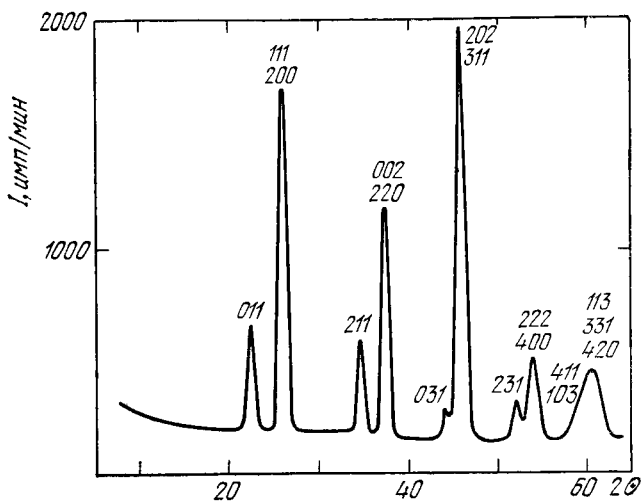


Рис. 2.2. Схема ветвления: а) неупорядоченная система; б) упорядоченная стехиометрическая система; в) частично упорядоченная нестехиометрическая система; г) полностью упорядоченная нестехиометрическая система; О — вероятность заполнения менее единицы; ● — вероятность заполнения, равная единице.

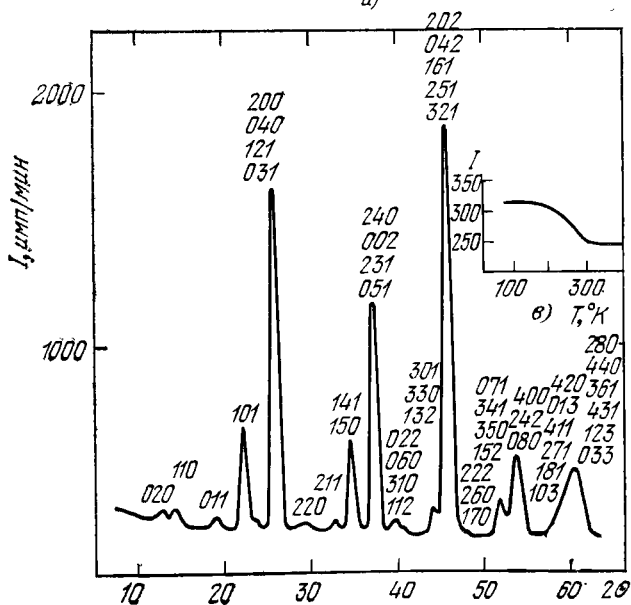
упорядочение, не требующее перемещения атомов на макроскопические расстояния, в этом плане более предпочтительно. Предполагается, что векторы «ветвящихся» сверхструктур должны составлять кратные доли от «разрешенных» векторов основной ячейки.

Вышеописанные ступенчатые фазовые переходы наблюдаются в гидридах переходных металлов V группы типа Me_4H_3 . На рис. 2.3 приведены нейтронограммы дейтерида тантала при 300 и 80°K [8]. Рефлексы при комнатной температуре соответствуют структуре TaD , в которой три атома дейтерия статистически распределены по четырем позициям подрешетки внедрения. Снижение температуры приводит к дальнейшему упорядочению, образуется сверхструктура Ta_4D_3 с ячейкой $a \sim a_0\sqrt{2}, b \sim 2a_0\sqrt{2}, c \sim a_0$, в которой из восьми междоузлий заполнено шесть. По характеру температурной зависимости интенсивности

сверхструктурных рефлексов можно сделать вывод о полном упорядочении атомов дейтерия. Фазовые переходы в Ta_4D_3 (а также Nb_4D_3 и V_4D_3) происходят, таким образом, ступенчато: на первом этапе возникает



а)



б)

Рис. 2.3. Нейтронограммы порошкового образца ($\lambda = 1,1 \text{ \AA}$); а) при 300 °K; б) при 80 °K; в) температурная зависимость интенсивности сверхструктурного отражения.

частично упорядоченная структура типа MeD , у которой вектор составляет $K_1 = \pi(b_1^* + b_2^*)$, где b_i^* — период обратной решетки; на втором этапе появляется полностью упорядоченная структура типа Me_4D_3 с дробным вектором $K_2 = \pi(b_1^* + b_2^*)/2$ (у Nb_4D_3 $K_2 = 2\pi b_1^*/2$). Возникновение сверхструктуры Me_4D_3 сопровождается смещением металлических и внедренных атомов.

В гидридах ниобия и тантала водородные атомы размещаются в тетраэдрических промежутках. Такая же картина наблюдается и в подавляющем большинстве других гидридов переходных металлов. В никеле и в палладии, однако, водород, растворяясь, занимает октаэдрические позиции. Интересна ситуация для ванадия, которому приписывают смешанное заполнение. По данным [7, 9], в $\text{VD}_{0,03}$, $\text{VD}_{0,5}$ и $\text{VD}_{0,8}$ около 90% атомов дейтерия находится в тетраэдрических позициях и около 10% — в октаэдрических. Такая ситуация сохраняется как при статистическом распределении водородных атомов, так и при упорядоченном. Предполагается, что для V_2D упорядочение сопровождается преимущественным переходом атомов дейтерия в октаэдрические междоузлия. Соотношение концентраций атомов дейтерия в тетра- и октаэдрической подрешетках в неупорядоченном состоянии составляет 9:1, в упорядоченном — 2:1, т. е. происходит своеобразное расщепление вырожденных тетра- и октаэдрических позиций.

Интересное исследование упорядоченного перераспределения изотопов водорода по октаэдрическим и тетраэдрическим междоузлиям было предпринято для тригидрида церия смешанного изотопического состава CeD_2H [10]. Было обнаружено, что водородные атомы с большей вероятностью попадают в октаэдрическую подрешетку, а атомы дейтерия — в тетраэдрическую. По этой причине отмеченное выше расположение легких атомов в дейтеридах ванадия применительно к гидридам может быть иным.

Заполнение водородом двух подрешеток наблюдается и в других фазах внедрения; это не находит пока

разумного объяснения (например, из особенностей электронного строения ванадия). Следует иметь в виду, что точность определения количества водородных атомов в тех или иных позициях не очень велика и возможно, что двухподрешеточное размещение водорода является общим признаком для многих гидридов.

Изучению структуры гидридных фаз в последнее время уделялось большое внимание, в особенности

это относится к гидридам переходных металлов пятой группы. Тем не менее в этом вопросе еще много спорного и нерешенного. На рис. 2.4 и в табл. 2.1 приведены сведения о диаграмме состояния ванадий — дейтерий и о структуре фазовых составляющих [11]. Кроме указанных фаз, в системе ванадий — дейтерий существует также дидейтерид ванадия с гранецентрированной кубической решеткой ($a =$

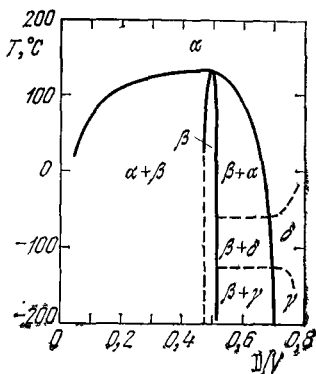


Рис. 2.4. Фазовая диаграмма V — D₂.

$= 4,27 \text{ \AA}$) [12], это соединение обладает высокой упругостью диссоциации — при 100 °C более 60 ат. Как видно из табл. 2.1, относительно структурных групп β - и δ -фаз существуют различные мнения. По данным [11], выбор между моноклинной и тетрагональной сингониями для V₂D также затруднителен из-за близости значений расчетных и экспериментальных интенсивностей рефлексов для этих моделей.

В отличие от многих исследованных диаграмм типа Me — H₂ и Me — D₂, для которых идентичность выявлена, в случае ванадия эти диаграммы неодинаковы [11—13] (рис. 1.6). Так, области гомогенности для V₂D и V₂H существенно отличаются, в случае гидрида область значительно шире: VD_{0,47–0,51} и VH_{0,45–0,9} ($T = 20^\circ \text{C}$). Отличие в областях гомогенности дейтеридов и гидридов повлияло на то, что в работе [9] была отмечена неизоморфность фаз VD_{0,8} и VH_{0,8}.

Таблица 2.1

Структура дейтеридов ванадия (ТП — тетраэдрические позиции,
ОП — октаэдрические позиции)

Фаза	Подрешетка ванадия	Подрешетка дейтерия	Расположение атомов дейтерия	Симметрия ячейки	Период ячеек	Структурная группа	Количество формульных единиц в ячейке
α	ОЦК	—	Статистическое по ТП [11], статистическое по ОП (~90%) и ОП [9]	Кубическая	a_0	$I\bar{m}3m$	—
β	ОЦК	Объемноцентрированная моноклинная	Упорядоченное по ОП (~95%) [9], упорядоченное по ОП [11]	Моноклинная	$a = b = \sqrt{a_0^2 + c_0^2}$ $c = a_0$ $\gamma = 94,6^\circ$	$c2/m$ [9] cm [11]	$2V_2D$
γ	ОЦК	Объемноцентрированная тетрагональная	Упорядоченное по ТП	Тетрагональная	$a = 2a_0$ $c = 2c_0$	$I4_1/amd$ [11]	$8V_2D$
δ	ОЦК	Ромбическая	Упорядоченное по ТП	Ромбическая	$a = c = a_0\sqrt{2}$ $b = 2a_0$	$psc2$ [11]	$2V_4D_3$
	ОЦК	Ромбическая	Упорядоченное по ТП [11], упорядоченное по ОП (~90%) и ОП [9]	Ромбическая	$a = b = a_0\sqrt{2}$ $c = a_0$	$ccsm$ [9] $pnmm$ [11]	$4VD$

Первая из этих фаз относится к δ - или γ -области (рис. 2.4), а вторая — вероятнее всего, к β -области (рис. 1.6). Для диаграммы V—H наличие δ - и γ -фаз четко не установлено, но отмечено образование соединения V_3H_2 . Температура превращения α — β для гидрода составляет $\sim 200^\circ\text{C}$, а для дейтерида $\sim 125^\circ\text{C}$. Отмеченные особенности диаграмм V—H и V—D не получили еще однозначного объяснения. Качественно в работе [9] это связывается с расщеплением энергетических уровней для атомов водорода и дейтерия в октаэдрических и тетраэдрических позициях. Некоторое отличие в температурах превращения порядок — беспорядок наблюдается также для дейтеридов и гидридов тантала и ниобия, но это отличие обычно не более 20°C . Последние результаты изучения диаграмм Ta—H₂ и Ta—D₂ [14] обнаружили идентичность этих систем; тем не менее информация об этих системах и

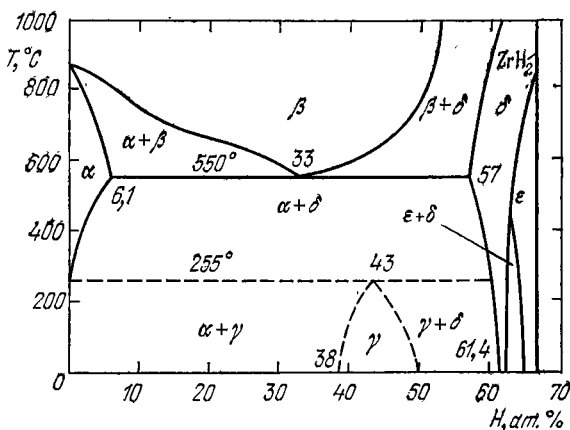


Рис. 2. 5. Фазовая диаграмма Zr—H₂[16].

природе фазовых превращений представляется еще недостаточной.

Весьма обстоятельному исследованию в ряде работ была подвергнута система Zr—H₂. На рис. 2.5 приведена эта диаграмма. Перитектический характер механизма образования γ -фазы был предложен в работе

[15], а области гомогенности были уточнены по авто-
радиографическим данным [16]. Тем не менее многие
вопросы кинетики и морфологии образования γ -фазы
остаются недостаточно изученными. Точно так же ме-
ханизм $\delta \rightleftharpoons \epsilon$ -превращения нуждается в дополнитель-
ных исследованиях. С одной стороны, предполагается,
что эти фазы различны в термодинамическом отноше-
нии (это проявляется также в физических свойствах —
электрических, магнитных, гальваномангнитных [17]).
По другим данным, двухфазная область $\delta + \epsilon$ не отра-
жает истинного равновесия, а является результатом
влияния примесей и условий охлаждения (нагрева)
на начало и конец превращения $\delta \rightleftharpoons \epsilon$, имеющего мар-
тенситный характер. Высказывается также мнение,
что двухфазная область $\delta + \epsilon$ может быть связана с
превращением первого рода, которое при высоких
температурах, начиная с критической точки, переходит
в фазовое превращение второго рода. Как отмечается
в [18], по разным данным, критическая точка пере-
хода второго рода может соответствовать 455°C
($\text{ZrH}_{1,7}$), либо 482°C ($\text{ZrH}_{1,73}$), либо, наконец, $T_k \sim$
 $\sim 600^\circ\text{C}$ ($\text{ZrH}_{1,74}$); для стехиометрического ZrH_2 тем-
пература превращения второго рода оценивается в
 930°C .

Фазовые превращения обнаружены в нестехиомет-
рических гидридах циркония и при низких температу-
рах. Это зафиксировано на графиках температурных
зависимостей теплоемкости, модуля упругости, коэф-
фициента линейного расширения и внутреннего трения
[19—21]. Некоторые из этих данных приведены на
рис. 2.6, где показаны температурные зависимости теп-
лоемкости, модуля упругости и внутреннего трения.
На рис. 2.6, б отложен по оси ординат справа квадрат
резонансной частоты образца, пропорциональный мо-
дулю упругости; данные рис. 2.6, б относятся к δ -гид-
риду. Как следует из рис. 2.6, а, скачки на термограм-
мах обнаружены при $160\text{—}170^\circ\text{K}$ для образцов
 $\text{ZrH}_{1,65\text{—}1,85}$. Причем с увеличением структурных дефек-
тов величина скачка на термограммах и температура
начала превращения повышались. Для состава
 $\text{ZrH}_{1,98}$, близкого к стехиометрии, не было отмечено

никаких аномалий. Более сложна структура спектров внутреннего трения, температура одного из максимумов и скачка в изменении модуля упругости совпадает с калориметрическими данными. В интервале температур второго максимума внутреннего трения ($\sim 200^\circ\text{K}$) модуль уменьшается скачкообразно. Низкотемпературное облучение нейтронами, увеличивая

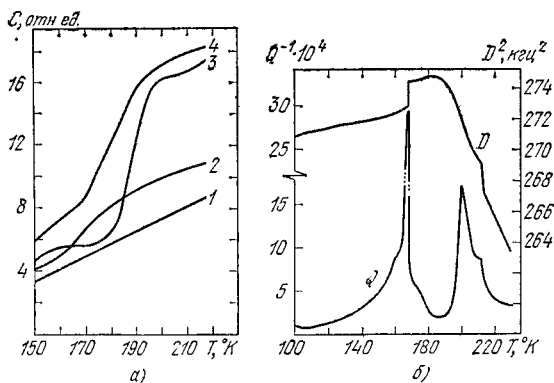


Рис. 2.6. Температурная зависимость: теплоемкости (а); модуля упругости (D^2) и внутреннего трения Q^{-1} (б) гидрида циркония; 1 — $\text{ZrH}_{1.98}$; 2 — $\text{ZrH}_{1.85}$; 3 — $\text{ZrH}_{1.65}$; 4 — $\text{ZrH}_{1.74}$.

модуль упругости, в значительной степени нивелирует немонотонное изменение модуля или сдвигает максимум в область более высоких температур [22].

Отмеченные аномалии в изменении физических свойств гидрида циркония при низких температурах следует связать с процессами упорядочения в водородной подрешетке, которые, очевидно, имеют ступенчатый характер.

Возвращаясь к диаграмме состояния, следует обратить внимание на то, что изображенные на рис. 1.6, 2.4 и 2.5 диаграммы состояния металл — водород (дейтерий) представляют собой, по существу, проекции линий максимальной растворимости на плоскость температура — концентрация. Гораздо правильнее основываться на изобарных сечениях, которые строятся из

p — T -диаграмм. Сведения о p — T -диаграммах в системах металл—газ и об изобарных сечениях обобщены в монографии Ю. В. Левинского [23]. На рис. 2.7 приведена p — T -диаграмма системы $Zr-H_2$, построенная на основе имеющихся данных об упругости диссоциации гидридов циркония. Точка четырехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \text{газ}$ находится при температуре 255°C и давлении 10^{-9} ат. Из этой точки

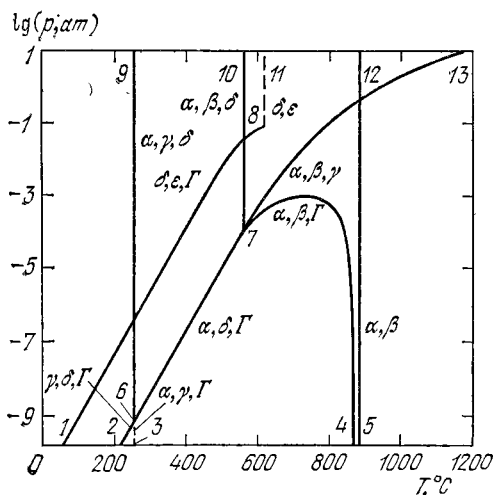


Рис. 2.7. p — T -диаграмма системы $Zr-H_2$ [18].

выходят кривая трехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \gamma \rightleftharpoons \text{газ}$, вертикальная прямая равновесия трех конденсированных фаз α, γ, δ и кривая трехфазного равновесия $\gamma \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \text{газ}$. Точка безвариантного четырехфазного равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \text{газ}$ расположена при 500°C и давлении 10^{-4} ат. Из этой точки, кроме уже упомянутой кривой равновесия $\alpha \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \text{газ}$, исходя также три кривые одновариантных трехфазных равновесий. Кривая равновесия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \text{газ}$ проходит через максимум и заканчивается в точке $\alpha \rightleftharpoons \beta$ -превращения циркония, находящейся при очень низком давлении за пределами диаграммы.

Кривая $\beta \rightleftharpoons \varepsilon \rightleftharpoons \text{газ}$ заканчивается в критической точке, ориентировочные координаты которой $T = 600^\circ\text{C}$, $p \sim 0,1$ ат. Предполагается, что давление до 10 ат не влияет на температуру превращения $\delta \rightleftharpoons \varepsilon$. Аналогичный характер имеют p — T -диаграммы систем других переходных металлов IV группы с водородом [24]. На рис. 2.8 представлены некоторые характерные изобарные сечения ($p = 1, 10^{-2}, 10^{-3}, 10^{-5}$ ат)

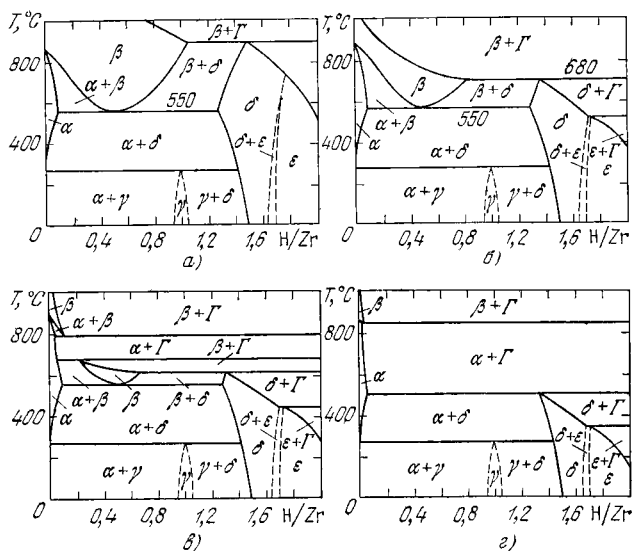


Рис. 2.8. Изобарные сечения диаграммы состояния цирконий — водород: а) $p = 1$ ат; б) $p = 10^{-2}$ ат; в) $p = 10^{-3}$ ат; г) $p = 10^{-5}$ ат [18].

диаграммы состояния цирконий — водород. Такие сечения дают полную информацию о фазовом составе гидридных образцов в газовых средах с определенным давлением. К сожалению, сведения для более высоких давлений не очень надежны и построить сечение при $p \geq 10$ ат довольно трудно. Анализ данных рис. 2.8 показывает, что при переходе от $p = 1$ ат к давлению $p = 10^{-2}$ ат кривизна зависимости максимальной раст-

воримости водорода в β -фазе меняет знак на противоположный. При дальнейшем уменьшении давления эта кривая касается границы двухфазной ($\alpha + \beta$)-области. Именно эта точка касания и соответствует максимуму на кривой $p - T$ -диаграммы состояния.

Весьма интересны сечения при давлениях $p = 10^{-3}$ ат и $p = 10^{-5}$ ат (рис. 2.8, в, г). В первом случае линия $\alpha \rightleftharpoons \beta \rightleftharpoons \text{газ}$ пересекается дважды: при температуре 660°C β -фаза, содержащая 18 ат. % водорода, разлагается на α -фазу с ~ 6 ат. % водорода и газ, а при 780°C β -фаза (10 ат. % водорода) вновь образуется из α -фазы и водорода.

При температуре 660°C протекает трехфазная реакция $\beta \rightleftharpoons \delta \rightleftharpoons \text{газ}$. Участвующие в этом равновесии β - и δ -фазы содержат 40 и 57 ат. % водорода соответственно. При температуре 430°C по реакции $\delta \rightleftharpoons \epsilon \rightleftharpoons \text{газ}$ появляется ϵ -фаза. Линии максимальной растворимости водорода в β -, δ - и ϵ -фазах определяются изобарой 10^{-3} ат.

При давлении 10^{-5} ат (рис. 2.8, г) область существования β -фазы очень мала; температуры распада δ - и ϵ -фаз составляют соответственно ~ 500 и $\sim 390^\circ\text{C}$.

Диаграммы $p - T$, а также $T - C$ весьма полезны для анализа поведения гидридных фаз в различных условиях температурных обработок. Следует только иметь в виду, что некоторые детали диаграммы цирконий — водород остаются недостаточно изученными, а информация о поведении сплавов при температурах выше $1000 - 1200^\circ\text{C}$ и при давлениях выше 10 ат практически отсутствует.

Разбором диаграмм $V - D_2$ и $Zr - H_2$ мы стремились показать, что структурные исследования фаз внедрения обязательно должны подкрепляться информацией о диаграммах состояния. Однако если информация по этому вопросу для карбидных систем довольно обширна, то в случае гидридов и нитридов она явно недостаточна. Ограниченность сведений о диаграммах состояний металл — водород (азот) отмечалась также в [23, 25]. Отсутствие данных о равновесных диаграммах состояния, а также недостаточно полная аттестация объектов исследования часто затруд-

няют интерпретацию результатов структурного изучения фаз внедрения.

Вернемся, однако к структурной характеристике гидридов. Кроме нейтроноструктурного анализа существует еще один метод локализации положения водородных атомов в кристаллической решетке. Он состоит в изучении спектров ядерного магнитного резонанса (ЯМР). В этом случае обычно исходят из того, что ширина линии резонансного поглощения определяется в основном взаимодействием резонирующего ядра со своими ближайшими соседями. Это предположение об основном вкладе диполь-дипольного взаимодействия оправдывается для большинства металлов и гидридов. К сожалению, в некоторых случаях уширение может быть связано с влиянием различных обменных взаимодействий, ферромагнитных примесей и др., и разделить влияние этих эффектов не всегда возможно.

Уширение за счет диполь-дипольного взаимодействия может быть оценено чисто расчетным путем с использованием соотношения Ван-Флека

$$\langle \Delta \bar{H}^2 \rangle = \frac{3}{5} I(I+1) \gamma^2 h^2 \sum_f r_{of}^{-6} + \frac{4}{15} h^2 \sum_f I_f(I_f+1) \gamma_f^2 r_{of}^{-6}, \quad (2.2)$$

где $\langle \Delta \bar{H}^2 \rangle$ — средний квадрат ширины линии (или второй момент), I — ядерный спин, γ — гиромагнитное отношение, h — постоянная Планка, r_{of} , r_{oj} — расстояния между одноименными и разноименными ядрами. Очевидно, что расчеты по формуле (2.2) $\langle \Delta \bar{H}^2 \rangle$ для различных вариантов октаэдрического и тетраэдрического расположения, например, водорода в решетке гидрида приведут к неодинаковым значениям второго момента. Сравнение теоретических результатов с экспериментальными данными позволяет сделать вывод о расположении резонирующих ядер.

Следуя [26], можно записать

$$\langle \Delta \bar{H}^2 \rangle = \varphi_o \langle \Delta \bar{H}^2 \rangle_o + \varphi_T \langle \Delta \bar{H}^2 \rangle_T, \quad (2.3)$$

где $\langle \Delta \bar{H}^2 \rangle_o$ и $\langle \Delta \bar{H}^2 \rangle_t$ — составляющие второго момента, обусловленные атомами водорода в октаэдрических и тетраэдрических пустотах, φ_o и φ_t — относительные доли атомов водорода в этих позициях. Нетрудно убедиться, что в случае неупорядоченного расположения водородных атомов

$$\varphi_o = \frac{\beta}{\beta + 2\gamma}, \quad \varphi_t = \frac{2\gamma}{\beta + 2\gamma}, \quad (2.4)$$

где β и γ — вероятности заполнения водородом октаэдрических и тетраэдрических пустот. В свою очередь β и γ связаны для гидридов типа $MeH_{2-\delta}$ соотношением $(\beta + 2\gamma) = 2 - \delta$, где δ — обычно небольшая величина, порядка одной — трех сотых, вводимая в связи с трудностью получения строго стехиометрических гидридов.

Сопоставление расчетов $\langle \Delta \bar{H}^2 \rangle$, проведенных по формулам (2.2) — (2.4), с экспериментальными данными показало, что для гидридов титана β составляет 0,025 [26]. Проведенные нами совместно с Е. Ф. Ходосовым расчеты показали, что для дигирида иттрия β является несколько большей величиной ($\beta = 0,04$).

Для дигирида лантана теоретически рассчитанный второй момент практически совпал с экспериментальным (т. е. $\beta \sim 0$), а при переходе к тригидриду (LaH_3) водород начинал заполнять октаэдрические пустоты [27].

Оказалось, что для кубических карбогидридов титана $TiC_{0,55-0,61}H_{0,18-0,39}$ $\beta \sim 0,33$, а $\gamma \sim 0,016$, т. е. в тетраэдрических пустотах располагается около 10% общего числа водородных атомов [28]. Однако этот результат, по-видимому, нуждается в уточнении, поскольку отношение сигнал/шум в работе [28] было невысоким и это могло сказаться на точности определения $\langle \Delta \bar{H}^2 \rangle$. В последующей публикации [29], посвященной нейтроноструктурному анализу кубического карбогидрида циркония $ZrC_{0,6}H_{0,4}$, было отмечено, что атомы водорода в этом соединении занимают частично упорядоченное тетраэдрическое положение. Характер расположения атомов в кубиче-

ских карбогидридах должен быть дополнительно изучен.

Заключения, сделанные в описанных работах, относятся к структуре гидридов в области так называемой жесткой решетки (в большинстве случаев отрицательные температуры), когда не наблюдается диффузионного сужения линий резонансного поглощения. Предполагается, что визуальный анализ спектров ЯМР, полученных в различных температурных интервалах, также может дать интересную информацию. Так, для гидрида циркония по составу, близкому к стехиометрии ($ZrH_{1,99}$), спектр при 150°C приобретал сложную структуру, представляющую суперпозицию двух линий различной ширины [30]. Это связывалось с появлением неэквивалентного положения водорода за счет его перехода из тетраэдрических пустот в октаэдрические.

В спектрах исследованных гидридов циркония ($ZrH_{1,7}$ и $ZrH_{1,9}$), иттрия ($YH_{1,96}$), гексагональных карбо- и нитридогидридов циркония ($ZrC_{0,32}H_{1,2}$ и $ZrN_{0,47}H_{0,98}$) наблюдались устойчиво воспроизводимые малоинтенсивные дополнительные линии (рис. 2.9), которые предположительно можно было отнести за счет присутствия небольшой части водородных атомов в октаэдрических позициях или, во всяком случае, неэквивалентных по отношению к тетраэдрическим [31]. В результате сравнения интегральных интенсивностей дополнительной и основной линий было оценено относительное количество водорода в октаэдрических позициях. Для $ZrH_{1,9}$ это количество оказалось около 2%, для $ZrH_{1,7} \sim 3\%$, для $ZrC_{0,32}H_{1,2} \sim 4\%$, для $ZrN_{0,47}H_{0,98}$ 6—7% и для $YH_{1,96} \sim 3\%$. Кстати, последнее замечание неплохо согласуется с результатом $\beta = 0,04$ (т. е. $\sim 2\%$), полученным из сопоставления опытных и расчетных данных по второму моменту. Разумность этих оценок подтвердило также и сравнение экспериментальных и теоретических значений ширины и дополнительных линий спектра, обнаружившее удовлетворительное совпадение.

Интересные детали обнаруживаются при анализе влияния температуры на характер спектров ЯМР.

Если для двойных гидридов соотношение интенсивностей дополнительной и основной линий в исследованном интервале температур (до 100—200 °С) оставалось примерно постоянным, то для тройных гидридов с увеличением температуры наблюдалось как бы выравнивание интенсивностей обеих линий (рис. 2.9, *г*, *д*, *е* и *ж*, *з*, *к*). Так, для карбогидрида при 140 °С отношение интенсивности дополнительной линии к интенсивности всего спектра составило уже 40% (рис. 2.9, *е*).

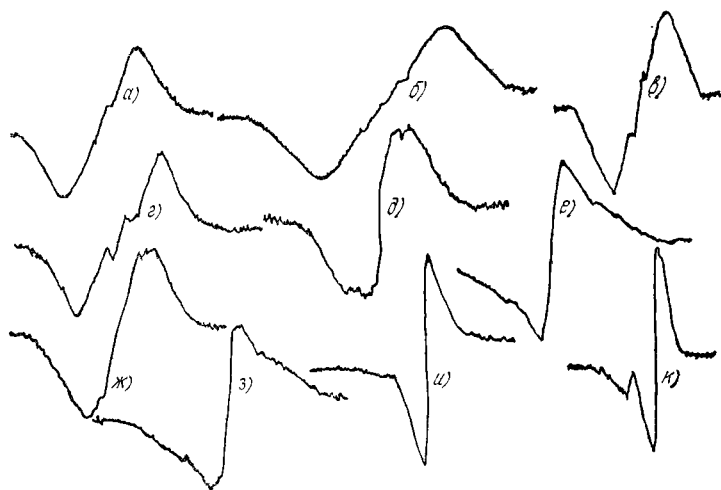


Рис. 2.9. Спектры поглощения ЯМР гидридов: а) $ZrH_{1,9}$ ($T = -25^\circ C$); б) $ZrH_{1,7}$ ($T = -50^\circ C$); в) $YH_{1,96}$ ($T = -10^\circ C$); г) $ZrCo_{0,32}H_{1,9}$ ($T = 46^\circ C$); д) $ZrCo_{0,32}H_{1,2}$ ($T = 126^\circ C$); е) $ZrCo_{0,32}H_{1,2}$ ($T = 140^\circ C$); ж) $ZrNi_{0,47}H_{0,98}$ ($T = 0^\circ C$); з) $ZrNi_{0,47}H_{0,98}$ ($T = 50^\circ C$); и) $ZrNi_{0,47}H_{0,98}$ ($T = 112^\circ C$); к) YH_{7-x} ($T = 100^\circ C$).

У нитридогидридов этот процесс идет скорее и уже при 112 °С интенсивность линии, соответствующей октаэдрическим позициям водорода, составляет около 30% от интенсивности всего спектра. Эти данные свидетельствуют о том, что с повышением температуры происходит перераспределение водородных атомов из тетраэдрических позиций в октаэдрические.

Все же результаты анализа структуры по данным изучения спектров ЯМР не следует абсолютизировать. Во-первых, точность таких оценок невысока. Во-вторых, эти данные дают информацию лишь о наличии водородных атомов в неэквивалентных позициях. Понятно, что эти сведения не могут претендовать на исчерпывающую структурную информацию. Наконец, в силу специфики исследований, которые проводятся большей частью на порошках, некоторая часть водорода не является «решеточной», а хемосорбируется на поверхности, что не всегда принимается во внимание при анализе результатов. На результаты ЯМР оказывает влияние также наличие ферромагнитных примесей. В силу указанных обстоятельств, а также, возможно, других причин результаты нейтроноструктурных исследований и изучения спектров ЯМР не всегда совпадают. На это указывается, например, в обзоре [32].

Наличие водородных атомов в неэквивалентных позициях гексагональных карбогидридов циркония, описанное ранее, в принципе было подтверждено при нейтроноструктурном исследовании этих препаратов [33].

Для соединения $ZrC_{0,3}H$ была определена тригональная ячейка с пространственной группой $P\bar{3}1m$ ($a = a_0\sqrt{3}$, $c = c_0$), объем которой в три раза превышает объем гексагональной ячейки, а структура характеризуется слоистым расположением элементов внедрения. Углеродные атомы занимают октаэдры через слой по высоте; атомы водорода расположены в трех типах позиций: в двух «этажах» тетраэдров и в одном из октаэдрических слоев. Атомы циркония при этом оказываются смещенными из идеальных позиций вдоль оси z . Наиболее полное соответствие между расчетными и экспериментальными значениями интенсивностей рефлексов наблюдалось тогда, когда принимались следующие доли заселенности водородных атомов в тетраэдрах первого и второго этажей и в октаэдрах второго этажа соответственно $1/4$, $2/3$ и $1/12$. Нейтроноструктурные исследования нитридогидридов циркония [34, 35] не выявили, однако, размещения водородных

атомов в октаэдрах, но слоистый характер структуры ($Zr_1 - N - Zr_2 - H_1 - H_2 - Zr_1$) и наличие водорода в неэквивалентных позициях были отмечены.

Внимание исследователей в последнее время привлекло изучение структуры гидридных фаз на основе интерметаллидов — соединений типа RNi_5H_n или RCo_5H_n , где R — редкоземельный металл. Эти соединения характеризуются, как известно, способностью

сорбировать и десорбировать большие количества водорода при комнатной температуре. Нейтроноструктурное исследование $PrCo_5D_{3,6}$, $PrCo_5D_{2,9}$, $CeCo_5D_{2,55}$ выявило, что атомы дейтерия занимают как октаэдрические, так и тетраэдрические позиции [36]. На рис. 2.10 показана элементарная ромбическая ячейка RCo_5D_4 (структурная группа $c222$), атомы дейтерия в которой находятся либо в центре октаэдров ($1/4, 1/4, 0$), состоящих из че-

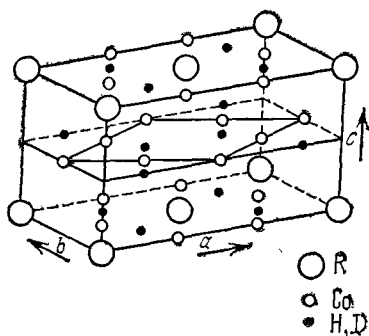


Рис. 2.10. Элементарная ячейка RCo_5D_4 .

тырех атомов кобальта и других редкоземельных, либо в тетраэдре ($x, 0, 1/2$), образованном двумя кобальтовыми атомами и двумя редкоземельными.

Сравнение рассчитанных теоретически и экспериментальных значений второго момента спектров ЯМР для $LaNi_5H_6$ показало, что наиболее близкое совпадение наблюдается для модели, которая предусматривает статистическое распределение водородных атомов в межатомных промежутках гексагональной плотноупакованной ячейки [37]. Следует отметить, что согласие рассчитанных и экспериментальных величин $\langle \Delta \bar{H}^2 \rangle$ было для этого случая все же недостаточно хорошим, но другие модели и, в частности, структура, изображенная на рис. 2.10, давали очень большое расхождение. Некоторое расхождение между результатами

ЯМР и нейтроноструктурного анализа отмечалось также при изучении карбогидридов тория [38]*). В результате исследований спектров ЯМР можно предположить в структуре кубических карбогидридов тория наличие ближнего порядка и образование своеобразных пар и триплетов из водородных атомов, расположенных в соседних вакансиях [41].

Интересные возможности для изучения ближнего порядка были продемонстрированы с помощью нейтроноструктурного анализа, когда были применены приемы так называемой «нулевой матрицы» и двойной «нулевой матрицы». Эти приемы основаны на том, что амплитуды когерентного ядерного рассеяния медленных нейтронов у компонентов сплава могут иметь различный знак, а суммарная амплитуда некоторых сплавов ($\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,67}$, $\text{Zr}_{0,35}\text{Ti}_{0,65}$ и др.) равна нулю и рефлексы на нейтронограммах таких сплавов обусловлены рассеянием только на атомах внедрения. Впервые это использовалось в работах Сидху, а впоследствии был предложен метод двойной «нулевой матрицы», в котором нулевая амплитуда рассеяния на атомах водорода была достигнута за счет применения смеси изотопов протия и дейтерия [42]. Последнее дало возможность уточнить расположение металлических атомов, решетка которых после насыщения протий-дейтериевой смесью утратила свойства нуль-матрицы в связи с упорядочением. Расшифровка нейтронограммы образца $\text{Zr}_{0,35}\text{Ti}_{0,65}\text{H}_{0,76}\text{D}_{0,44}$ показала, что в металлической подрешетке реализуется структура типа фаз Лавеса (структурный тип MgCu_2 , пространственная группа $Fd\bar{3}m$) с большой элементарной ячейкой, содержащей восемь формульных единиц. Интересно, что для металлического сплава $\text{Zr}_{0,95}\text{Ti}_{0,05}$ эта структура не

*) Различие в данных дифракционных исследований и ЯМР может быть связано с неодинаковым влиянием на эти результаты доменной структуры, образование которой отмечается для упорядоченных фаз внедрения (например, [39, 40]). Дифракционные исследования и изучение спектров ЯМР, вообще говоря, не столько исключают друг друга, сколько дополняют. Совместный анализ результатов, полученных обоими методами, эффективно проводился, например, для V_6C_5 [40].

реализуется; предполагается, что гидрирование металлического сплава, приводя к изменению электронной концентрации, обуславливает упорядочение металлических атомов.

Для соединений $(\text{Nb}_{0,33}\text{Ti}_{0,67})\text{D}_{0,33}$, и $(\text{Ta}_{0,34}\text{Ti}_{0,66})\text{H}_{0,35}$ было отмечено по возникновению диффузных максимумов наличие ближнего порядка в водородной подрешетке [42, 43]. Повышение температуры приводило к снижению интенсивности диффузных максимумов, а увеличение концентрации водорода (дейтерия) сопровождалось также снижением их интенсивности и появлением сверхструктурных отражений. Эффект корреляции был обнаружен также в $\text{VD}_{0,8}$ [7].

Наличие ближнего порядка в неметаллической подрешетке нестехиометрических карбидов и нитридов было выявлено в дифракционных исследованиях [39, 44]. При изучении диффузного рассеяния на электроно- и нейтронограммах, полученных на карбиде ванадия состава $\text{VC}_{0,75}$, с помощью развитых в работе [45] представлений были оценены следующие величины ближнего порядка для восьми координационных сфер:

η_n	Нейтроноструктурное исследование	Электронодифракционное исследование	η_n	Нейтроноструктурное исследование	Электронодифракционное исследование
η_1	$-0,17 \pm \pm 0,005$	$-0,17$	η_5	$+0,04$	$+0,06$
η_2	$-0,20 \pm \pm 0,01$	$-0,30$	η_6	$-0,08$	$-0,11$
η_3	$+0,15$	$+0,18$	η_7	$-0,05$	$-0,10$
η_4	$-0,03$	$+0,01$	η_8	$+0,05$	$+0,18$

Результаты, полученные двумя независимыми методами, как видно, весьма близки. Они свидетельствуют о том, что в первых двух координационных сферах содержание структурных вакансий весьма мало и существенно отличается от статистического. Описанный выше ближний порядок относится к высокотемпе-

ратурному ($T \geq 1400^\circ\text{C}$) состоянию нестехиометрического карбида ванадия. Аналогичная картина выявлена также у нестехиометрических карбидов ниобия, тантала, титана и нитрида титана. Наличие ближнего порядка в нестехиометрических фазах внедрения может оказывать влияние, как будет видно из дальнейшего, на такие процессы, как диффузия.

§ 3. Физические свойства и электронное строение

Характеристику физических свойств гидридов начнем с анализа концентрационных и температурных зависимостей электросопротивления ρ , константы Холла R , термо-ЭДС α и магнитной восприимчивости χ для систем переходных металлов IV и V групп (рис. 2.11 и 2.12). Эти данные получены преимущественно в работах одного из авторов с сотрудниками [17, 46—49]; на графиках нанесены и результаты других авторов [50—53]; показаны также границы областей гомогенности.

Проанализируем эти данные. Для гидридов титана, циркония и гафния отклонение от стехиометрического состава (MeH_2), т. е. появление структурных вакансий, сопровождается ростом электросопротивления, константы Холла и термо-ЭДС, что связывается с рассеянием носителей тока на дефектах в водородной подрешетке и с изменением плотности состояний на уровне Ферми $N(\mathcal{E}_F)^*$. Изменение последней величины, как это следует из независимых измерений электронной теплоемкости [51] (см. далее табл. 2.2), в области гомогенности для гидридов титана и циркония симбатно изменению ρ и α . С повышением содержания структурных дефектов знак α и R меняется с отрицательного на положительный, т. е. проводимость преимущественно электронной переходит к преимущественно дырочной. Отмеченные закономерности характерны для ϵ -фазы в системах Zr—H_2 , Hf—H_2 и

*) Как известно, $\rho = N(\mathcal{E}_F)$, $\alpha \sim \frac{d \lg \rho(\mathcal{E})}{d\mathcal{E}} \sim \frac{dN(\mathcal{E}_F)}{Nd\mathcal{E}}$.

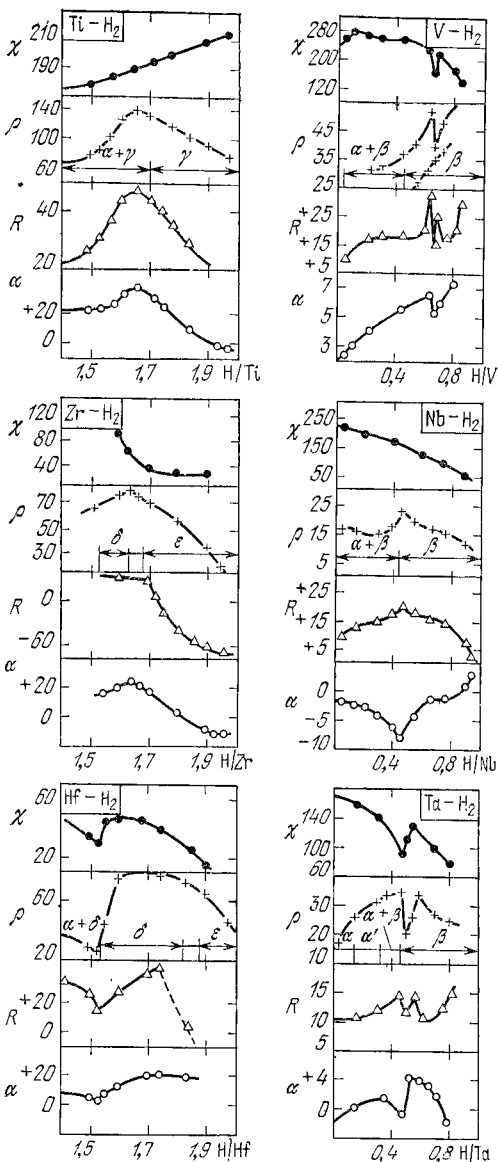


Рис. 2.11. Концентрационное изменение $\chi \cdot 10^6$, э.-м.ед/г-форм; ρ , мком·см; $R \cdot 10^5$, см³/к; α , мкв/град для гидридов титана, циркония, гафния, ванадия, ниобия и тантала.

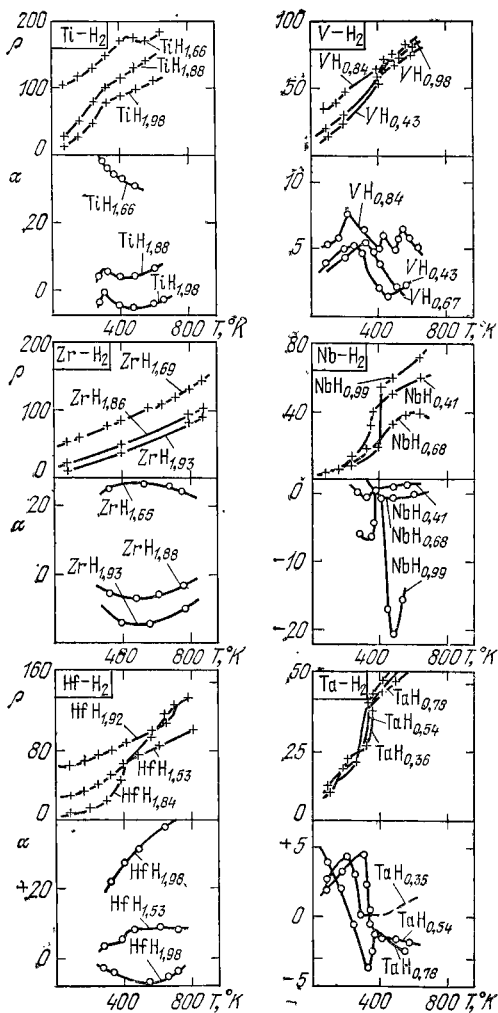


Рис. 2.12. Зависимость электросопротивления (ρ , $\text{мком} \cdot \text{см}$) и термо-ЭДС (α , $\text{мкВ}/\text{град}$) от температуры для тех же, что и на рис. 2.11, гидридов.

γ -фазы гидрида титана. Детальное исследование [48] электросопротивления ϵ -гидрида циркония позволило аппроксимировать концентрационную зависимость выражением $\rho = 84,95 - 0,3903 H^{0,89}$ (ρ — $\text{мком} \cdot \text{см}$, H — вес. %), которое позволяет оценивать состав ϵ -фазы по измерениям ρ с точностью $\pm 0,02$ вес. %. Стехиометрические гидриды — весьма хорошие проводники, величина ρ_{ZrH_2} , например, около $20 \text{ мком} \cdot \text{см}$, что почти вдвое ниже, чем у металлического циркония.

Однако изменению не всех физических свойств для гидридов металлов IV группы может быть дано объяснение. Так, концентрационное изменение магнитной восприимчивости для гидрида титана (снижение χ с отклонением от стехиометрии) не находит пока объяснения; повышение же χ при переходе от стехиометрических ZrH_2 и TiH_2 к нестехиометрическим коррелирует с отмечавшимся ранее изменением электронной теплоемкости (для паулиевских парамагнетиков $\chi \sim \gamma$, где γ — электронная теплоемкость).

Существенно неодинаковы физические свойства для δ - и ϵ -фаз у гидридов титана, циркония и гафния; это сказывается как на абсолютной величине R , ρ , χ и α (а также микротвердости [17]), так и на характере концентрационного изменения. Для δ -гидрида, в противоположность ϵ -гидриду, наблюдается с ростом содержания водорода либо повышение ρ , α , R , либо немонотонное изменение. Такое различие кажется несколько странным, ибо полиморфные превращения, как правило, оказывают незначительное влияние на электронную структуру. В работе [54] различие в свойствах кубической и тетрагональной модификаций TiH_2 связывается с тем, что уровень Ферми у тетрагональной фазы расположен в районе перекрытия зоны проводимости и валентной зоны, т. е. у минимума плотности состояний, а уровень Ферми кубической модификации смещен по оси энергий и плотность состояний соответственно выше. Однако дать объяснение такому смещению уровней Ферми в результате полиморфного превращения пока затруднительно.

Перейдем теперь к гидридам V группы. Прежде всего отметим, что у гидридов ванадия, ниобия и тан-

тала кинетические характеристики (α , R , ρ) по абсолютной величине не сильно отличаются от чистых металлов и при увеличении содержания водорода проявляют тенденцию к незначительному изменению. Это означает, что в гидридах V группы, в отличие от гидридов IV группы, рассеяние носителей тока на водородных атомах и вакансиях играет значительно меньшую роль. Возможно, это связано с тем, что кристаллические структуры гидридов V группы (типа Me_2H , Me_3H_2 и MeH) значительно более рыхлые, чем у дигидридов IV группы, и в связи с этим роль рассеяния на дополнительных структурных дефектах снижается.

Однако, как видно из концентрационных зависимостей, наблюдаются довольно резкие изломы и перегибы для составов $\text{VH}_{\sim 0,7}(\text{V}_3\text{H}_2)$, $\text{TaH}_{\sim 0,5}(\text{Ta}_2\text{H})$, что следует связать с упорядочением водородных атомов. Ранее уже отмечалась неопределенность в фазовых диаграммах металлов V группы с водородом (см. рис. 1.6). Многие фазовые переходы в этих системах происходят вблизи комнатной температуры, поэтому иногда аномалии в концентрационных изменениях не наблюдаются из-за отсутствия термостатирования во время измерений. Обращает на себя внимание несколько отличный характер изменения ρ и R для $\text{NbH}_{0,5}$ и «тонкая структура» некоторых участков кривой изменения для V_3H_2 и Ta_2H . λ -образный характер зависимостей в первом случае может быть связан с тем, что граница $(\alpha + \beta) - \beta$ -областей в системе $\text{Nb} - \text{H}_2$ соответствует при комнатной температуре, по данным [55], составу $\text{NbH}_{0,5}$, хотя имеются и другие результаты, согласно которым область гомогенности β -фазы начинается с концентрации $\text{NbH}_{0,75}$.

Положительные знаки коэффициента Холла и термо-ЭДС (за исключением большинства исследованных гидридов ниобия) свидетельствуют о преимущественно дырочном характере проводимости. Насыщение металлов водородом, как правило, сопровождается уменьшением плотности и магнитной восприимчивости, однако в области α -твердых растворов наблюдается тенденция к повышению χ (по крайней мере для ванадия и ниобия). Если уменьшение магнитной

восприимчивости в модели экранированного протона обычно объясняют тем, что в металле протон экранируется в одинаковой степени электронами с противоположными спинами и, следовательно, должен быть диамагнитен, то увеличение χ в области α -фаз в системах $V-H_2$ и $Nb-H_2$, а также отмеченное ранее изменение χ для $Ti-H_2$ не нашло пока теоретического объяснения.

Анализ температурных зависимостей электросопротивления показывает, что все исследованные гидриды имеют металлический характер, в исследованном интервале температур полупроводниковая проводимость не проявляется. Скачкообразное изменение ρ и α объяснено фазовым превращением — переходам из тетрагональной модификации в кубическую ($TiH_{1,88-1,98}$, $ZrH_{1,69-1,78}$, $HfH_{1,84}$), переходам из однофазной области в двухфазную и, наконец, упорядочению ($NbH_{0,91-0,95}$, $NbH_{0,41-0,67}$, $VH_{\sim 0,7}$, Ta_2H). Температурные коэффициенты изменения электросопротивления гидридов и металлов весьма близки между собой. Так, например, для Zr , Hf , $ZrH_{1,93}$ и $HfH_{1,98}$ температурный коэффициент составляет $\sim 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$. С отклонением от стехиометрии эта величина не меняется совсем. Близость величин температурных коэффициентов изменения ρ у гидридов и металлов косвенно свидетельствует о близком характере рассеяния; оценки характеристической температуры по соотношению Блоха—Грюнайзена, предпринятые в работах [46, 47] из результатов $\rho=f(T)$, привели к разумным величинам (см. далее табл. 3.9). Как будет показано в главе III, частоты акустических колебаний в гидридах и частоты колебаний в металлах близки.

Из результатов измерения электросопротивления ρ и константы Холла χ можно оценить концентрацию n и подвижность носителей тока u . Эти данные, а также электронная теплоемкость γ (по [51, 58, 59]) даны в табл. 2.2. Отметим, что эти оценки не следует абсолютизировать, поскольку они выполнены в однозонном приближении, т. е. не учитывают наличие носителей двух типов. Тем не менее некоторые выводы анализ таблицы позволяет сделать. Прежде всего видно, что

концентрации носителей весьма невелики, а подвижности довольно заметны. Различие в этих характеристиках для гидридов металлов IV и V групп хотя и наблюдается, но оно менее ощутимо, чем, например, в случае карбидов и нитридов.

Сведения о концентрации и подвижности носителей в гидридах циркония в рамках двухзонной модели были получены В. Ф. Немченко [56]. Эта информация

Таблица 2.2

Характеристики гидридов переходных металлов

Фаза	ρ , мком·см	$R \cdot 10^5$, см ² /К	$n \cdot 10^{23}$, 1/см ³	$\frac{u}{v \cdot \text{сек}}$, см ²	$\gamma \cdot 10^4$, кал/г- ат Ме·град ²
TiH _{1,7}	138	+45	0,139	3,26	—
TiH _{1,75}	124	39	0,160	3,14	9
TiH _{1,95}	76	18	0,348	2,37	11
ZrH _{1,55}	69	37	0,169	5,36	4
ZrH _{1,6}	73	37	0,169	5,1	—
ZrH _{1,73}	66	33	0,189	5,0	—
ZrH _{1,85}	47	—56	0,112	11,9	8,6
ZrH _{1,95}	24	—70	0,09	29	5,3; 9,8
HfH _{1,6}	78	+28	0,223	3,6	—
HfH _{1,7}	80	40	0,156	5	—
HfH _{1,9}	70	—14	0,447	2	—
VH _{0,5}	38	18	0,348	4,75	11
VH _{0,8}	59	20	0,313	3,4	—
NbH _{0,5}	21	18	0,348	8,6	—
NbH _{0,9}	12	7	0,9	5,8	—
TaH _{0,5}	20	12	0,52	6	5,8—6,8
TaH _{0,8}	25	15	0,417	6	—

основывалась на измерениях магнетосопротивления и зависимости постоянной Холла от напряженности магнитного поля. Оказалось, что, как и для других металлоподобных соединений (в частности, карбидов, нитридов и боридов переходных металлов), предсказания теории гальваномагнитных явлений в металлах оправдываются и для гидридов циркония — постоянная Холла не зависела от напряженности магнитного поля, а приращение электросопротивления в зависимости от напряженности менялось примерно по квад-

ратичному закону. Обработка экспериментальных результатов по магнетосопротивлению в предположении о равенстве концентраций электронов n_- и дырок n_+ показала, что общая концентрация носителей и подвижности электронов и дырок для ϵ -гидрида циркония составили $n = 0,028 \cdot 10^{23} \text{ см}^{-3}$, $u_- = 119 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$, $u_+ = 97 \text{ см}^2/\text{в} \cdot \text{сек}$. Эти величины отличаются примерно в 3,5—4 раза от данных, полученных в однозонном приближении (табл. 2.2). Интересно, что примерно такое же соотношение между n и u в однозонном и двухзонном приближении наблюдается для карбида циркония [57]. Как подчеркивается в работе [56], расчеты по двухзонной модели приводят к более правдоподобной зависимости концентрации носителей от содержания водорода в области гомогенности гидрида циркония — росту концентрации носителей с повышением количества водорода (по однозонной модели эта зависимость имеет обратный характер, табл. 2.2). Концентрационное изменение подвижности для обеих моделей аналогично. Обнаруженная более низкая подвижность носителей для δ -фазы должна означать, что плотность состояний на уровне Ферми у δ -фазы больше, чем у ϵ -фазы, поскольку подвижность электронов обратно пропорциональна $N(\mathcal{E}_F)$. Это коррелирует с результатами изменения магнитной восприимчивости (рис. 2.11) $\chi_\delta > \chi_\epsilon$, что, как уже отмечалось ранее, в приближении паулиевских парамагнетиков должно означать $N(\mathcal{E}_F^\delta) > N(\mathcal{E}_F^\epsilon)$. Но если непосредственные измерения электронной теплоемкости в области гомогенности ϵ -фазы подтверждают повышение γ и соответственно $N(\mathcal{E}_F)$ при снижении содержания водорода, то для величины γ δ -фазы получен противоположный результат: $\gamma_\delta < \gamma_\epsilon$ [51]. Последний результат*) кажется несколько странным, тем более что он противоречит и данным по аннигиляции позитронов на гидриде циркония [60].

*) Добавим, что данные по электронной теплоемкости для почти стехиометрического гидрида циркония [51, 58] не совпадают (табл. 2.2).

Изучение ρ , χ и R гидридных и металлических сплавов ZrH_2 — TiH_2 (Zr — Ti), ZrH_2 — HfH_2 (Zr — Hf), ZrH_2 — NbH (Zr — Nb) было предпринято в работе [61]. Анализ результатов показал, что характер концентрационного изменения свойств для гидридных и металлических сплавов во многом подобен, и это служит указанием на близость их электронных структур.

Хотя некоторые детали концентрационного и температурного изменения электрических, магнитных и гальваномангнитных свойств гидридов IV и V групп

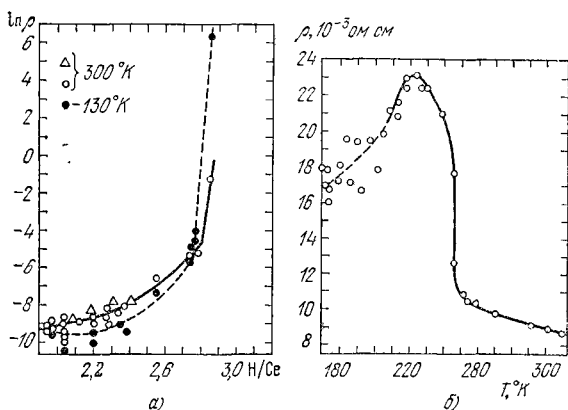


Рис. 2.13. Концентрационное (а) и температурное изменение (б) электросопротивления для гидроксида церия ($CeH_{2,77}$).

остаются недостаточно выясненными, однако металлический характер этих объектов вне сомнения. Для сравнения приведем результаты исследования электросопротивления гидридов РЗМ*) (рис. 2.13) [53, 62]. С повышением содержания водорода электросопротивление дигидрида церия (а также дигидридов других легких редкоземельных металлов — лантана, неодима

*) Специфичны по сравнению с гидроксидами d -переходных металлов и магнитные свойства гидридов РЗМ. Так, все эти соединения обладают локализованным магнитным моментом; многие из них при низких температурах претерпевают магнитные превращения (подробнее см. в [1, 2, 63]).

и гадолиния) растет, причем начиная с состава $\text{CeH}_{\sim 2,8}$, особенно резко. В данном случае начинает уже проявляться полупроводниковый характер. Изучение электрических и других свойств монокристаллов $\text{CeH}_{2,7-2,8}$ позволило установить, что температура перехода, фиксируемая по аномалии изменения ρ (рис. 2.13, б), составляла около 245°K , причем в районе этой температуры было обнаружено превращение гранецентрированной решетки в тетрагональную. В комплектном тригидриде церия реализуется ионный тип связи — ионы Ce^{3+} и H^- . С появлением водородных вакансий в зонной структуре образуются донорные уровни, гидрид превращается из изолятора в полупроводник n -типа. С повышением концентрации вакансий дефектная полоса расширяется, и при составах $\text{CeH}_{\sim 2,8}$ происходит переход от полупроводниковой проводимости к металлической дырочного типа. Но если у многих гидридов РЗМ полупроводниковый характер проводимости проявляется у составов, близких к тригидридам, то дигидриды европия и иттербия, обладающие, как отмечалось ранее, орторомбической структурой, обнаруживают, аналогично ионным соединениям, высокое электросопротивление, которое снижается с ростом температуры.

Интересно меняются электрические свойства в системе палладий — водород [53]. При комнатной температуре однофазная область в этой системе простирается от $\text{PdH}_{0,6}$ до $\text{PdH}_{1,0}$, а при $\sim 300^\circ\text{C}$ двухфазная область исчезает. В области гомогенности электросопротивление гидрида палладия меняется немонотонно — максимальное значение ρ наблюдается для состава $\text{PdH}_{0,74}$. Использование высоких давлений позволило получить сверхстехиометрические составы моногидрида палладия, в которых водородные атомы располагаются, кроме октаэдрических позиций, и в тетраэдрических и для которых наблюдается дальнейший спад ρ (у состава $\text{PdH}_{1,2}$ величина ρ не отличается от ρ металлического палладия; в то же время для $\text{PdH}_{0,74}$ ρ/ρ_{Pd} составляет $\sim 1,8$) [64]. Переход водородных атомов из октапор в тетрапоры предполагается также при $T \sim 50^\circ\text{K}$ для составов $\text{PdH}_{0,6-0,8}$, что фиксируется в

аномальном изменении электросопротивления при этой температуре и отчасти подтверждается нейтронно-структурными исследованиями [65]¹. Аномалия в изменении ρ при 18°K отличается также для гидрида никеля $\text{NiH}_{0,9}$, что опять-таки объясняется переходом водорода из октапор в тетрапоры [66]. Однако в некоторых работах аномалии в изменении ρ , в частности, для гидрида палладия связываются с особенностями образования микродоменной структуры [53].

Если для таких фаз внедрения, как карбиды и нитриды переходных металлов, сверхпроводимость обнаружена сравнительно давно и интенсивно исследуется, то сверхпроводимость гидридов обнаружена относительно недавно и лишь начинает изучаться.

Таблица 2.3

Температуры T_c гидридов*)

Гидрид	T_c , °K
$\text{PdH}_{0,94}$	6,6 [67]
$\text{PdH}_{\sim 1,0}$	9 [68]
$\text{PdD}_{\sim 1,0}$	11 [68]
$(\text{Pd}_{0,7-0,85}\text{Ag}_{0,3-0,15})\text{D}$	16 [69]
Th_4H_{15} *)	8,05—8,35 [70]
Th_4D_{15}	8,05—8,35 [70]

*) В работе [71] отмечается, что для гидрида тория интервал T_c составляет 7,5—8 и 8,5—9°K в зависимости от особенностей технологии.

В табл. 2.3 приведены сведения о температуре перехода в сверхпроводящее состояние для некоторых гидридов. До получения этих результатов считалось, что наличие водорода снижает T_c , как это и было обнаружено для переходных металлов IV—V групп. Для палладия

и тория, однако, наблюдается обратное явление. Начиная с составов $\text{PdH}_{0.77}$, проявляется сверхпроводимость; с повышением содержания водорода в области гомогенности гидрида палладия T_c растет. По данным [68]¹, для дейтерида палладия T_c выше, чем у гидрида, хотя у дейтерида и гидрида тория эта характеристика одинакова. В отличие от данных [68]¹, величина T_c для стехиометрического гидрида палладия в работе [67]¹ оценивается в 11°K .

Обнаружение сверхпроводимости в гидридах тория и палладия [67, 70]¹ вызвало появление целого ряда исследований в этом направлении в связи с проблемой металлического водорода (например, [72, 73]). Это состояние водорода, которое, по оценкам, может быть реализовано при высоких давлениях (порядка нескольких *мегабар*) и для которого можно ожидать довольно высоких температур перехода в сверхпроводящее состояние. Атомы водорода в гидридах, образующие свою подрешетку, можно рассматривать [74]¹ как своеобразный металлический компонент, для которого интересно проследить влияние давления на T_c . Для гидрида тория Th_4H_{15} выявлено, в частности, небольшое повышение T_c ($\sim 1^\circ\text{K}$) при гидростатическом давлении до 30 *кбар*. [71]¹. Получены также данные о влиянии легирования на T_c гидрида палладия; исследовались добавки серебра, никеля, родия, платины, причем введение водорода (дейтерия) в палладий и его сплавы осуществлялось не только традиционными методами насыщения из газовой фазы или электролитов, но и применением гидрирования (дейтерирования) при высоких давлениях (до 20 *кбар* [75]¹) и использованием ионного легирования (бомбардировка тонких палладиевых фольг водородными или дейтериевыми ионами при 4°K). Последний метод был использован в работах [68, 69], в которых были получены довольно высокие результаты по T_c для дейтерида палладия и его сплава с серебром. Бомбардировка осуществлялась при энергиях около 130 *кэв*, средняя глубина проникновения водородных ионов в палладий составляла около 4 *мкм* (толщина фольги ~ 6 *мкм*). Ионная имплантация представляется весьма интерес-

ным технологическим приемом для получения, в частности, гидридных сверхпроводников.

Далеко не все из полученных по сверхпроводимости результатов для гидридов получили объяснение. Так, не совсем ясна природа изотопного эффекта*), отмеченного в [67] и не наблюдавшегося для соединения тория [68] и сплавов $\text{Pd} - \text{Ag} - \text{H}(\text{D})$ [74]. Попытка объяснения сверхпроводящих свойств гидрида палладия предпринята в работах [74, 76]; наличие сверхпроводимости связывается с закалкой спиновых флуктуаций и изменением плотности состояний на поверхности Ферми и константы электрон-фононного взаимодействия. Для карбидов и нитридов переходных металлов удовлетворительное согласие с опытными данными обнаруживают расчеты T_c по известной формуле Макмиллана, согласно которой критическая температура тем выше, чем выше произведение константы электрон-фононного взаимодействия на плотность состояний на поверхности Ферми. Оценки T_c для гидрида палладия привели к значениям 6—10,5°K [74, 76], что неплохо совпадает с экспериментальными результатами. Основной причиной высокого значения T_c является, по мнению автора [76], существенное электрон-фононное взаимодействие (почти вдвое превышающее таковое у палладия). В связи с этим были рассмотрены особенности акустического фононного спектра гидрида и дейтерида палладия. Однако это не привело к объяснению «обратного» изотопного эффекта; кроме того, картина фононных дисперсий не подтвердилась в опытах по неупругому рассеянию нейтронов на монокристалле $\text{PdD}_{0,63}$ [77]. Не совсем понятен также механизм повышения T_c при легировании дейтерида палладия серебром, поскольку последнее должно приводить к снижению плотности d -состояний и к снижению константы электрон-фононного взаимо-

*) В принципе, если следовать общей теории сверхпроводимости, то величина T_c должна при переходе от гидрида к дейтериду немного понижаться, поскольку $T_c \approx M^{-1/2}$. Не исключено, однако, что «обратный» изотопный эффект, наблюдавшийся в опытах [67], обусловлен недостаточным контролем состава образцов после имплантации ионами водорода и дейтерия.

действия и, следовательно, к уменьшению T_c [74]. Подлежит выяснению и роль других примесей. Так, по данным [78], примеси железа (0,1—0,2%) приводят к тому, что сверхпроводимость у гидрида палладия вплоть до состава $\text{PdH}_{0,86}$ не проявляется.

Ситуация возникновения сверхпроводимости в гидридах тория и палладия существенно неодинакова: палладий, как известно, не обладает сверхпроводимостью, плотность состояний у него на поверхности Ферми довольно высока; у тория T_c составляет 1,4°K и плотность состояний мала. Предполагается, что 5f-электроны тория ведут себя аналогично 3d-электронам переходных металлов первого периода, а добавка водорода усиливает эту аналогию и обуславливает повышение T_c [71]. Интересно, что исследование остаточного электросопротивления гидридных сплавов (Pd, Ag)H выявило, что на величину $\Delta\rho$ большее влияние оказывает отношение H/Pd, а не H/(Pd+Ag), т. е. водород в этих сплавах селективно сильнее связан с палладием, нежели с серебром [79].

Накопление экспериментальной информации о T_c гидридов и попытки теоретического осмысливания этих результатов продолжаются. Хотя для изученных к настоящему времени гидридов наличие высоких критических полей пока не выявлено (для гидрида палладия эта величина порядка нескольких килоэрстед [67]), дальнейшие работы в этом направлении представляются интересными и перспективными.

При обсуждении электронного строения фаз внедрения обычно широко привлекается модель жесткой полосы, которая предполагает, что форма кривой $N(\mathcal{E})$ для соединений и сплавов различных групп остается постоянной, положение уровня Ферми меняется лишь в связи с изменением электронной концентрации. Детальные исследования, однако, показали, что это приближение отчасти выполняется лишь для стехиометрических карбидов и нитридов переходных металлов [80]. Свойства нестехиометрических фаз не укладываются в эту схему. Попытки рассмотреть гидриды в рамках модели жесткой полосы были предприняты в работах [32, 51, 81, 82].

На рис. 2.14 показана зависимость электронной теплоемкости некоторых переходных металлов первого, второго и третьего больших периодов от среднего числа внешних ($s+d$)-электронов на каждый атом сплава [83]. Эти данные основаны не только на

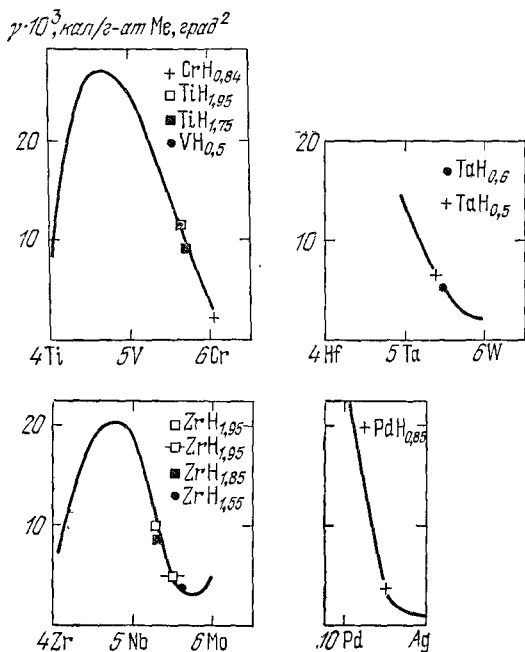


Рис. 2.14. Изменение электронной теплоемкости в зависимости от числа внешних электронов.

характеристиках чистых металлов, но и сплавов, что и послужило основанием для модели жесткой полосы *). На этот же график нанесены и данные по электронной теплоемкости некоторых гидридов (табл. 2.2).

*) Правда, анализ свойств изоэлектронных сплавов, т. е. сплавов, состоящих из элементов одной подгруппы периодической системы, обнаруживает, что изменения не являются аддитивными и модель жесткой полосы не применима.

В работах [81, 82] такое сопоставление делалось на примере магнитной восприимчивости, причем эти данные использовались для оценки степени коллективизации электронов у водородных атомов в гидридах. Применение для этой цели магнитной восприимчивости менее удачно, чем электронной теплоемкости, потому что, как известно [83, 84], измеряемое значение χ содержит ряд вкладов (паулиевский парамагнетизм, непосредственно связанный с плотностью состояний на поверхности Ферми и с электронной теплоемкостью; орбитальный парамагнетизм d -электронов; обменное взаимодействие электронов; диамагнитные составляющие электронов проводимости и атомных остовов). Хотя составляющая паулиевского парамагнетизма для гидридов, по всей вероятности, является преобладающей, детальные конкретные оценки вкладов пока не проведены, а экспериментальные и расчетные (из измерений γ) величины магнитной восприимчивости несколько отличаются друг от друга. Основанием для расположения на рис. 2.14 опытных данных для гидридов на ниспадающих, а не на восходящих ветвях кривых $\gamma = f\left(\frac{e}{A}\right)$ служит анализ температурной восприимчивости, с помощью которого оцениваются знаки производных плотности состояний по энергии [81].

Анализ данных, приведенных на рис. 2.14, показывает, что отчасти некоторые требования модели жесткой полосы оправдываются. Так, величины γ для $TaH_{0,5-0,6}$ и $VH_{0,5}$ удовлетворительно совпадают с таковыми для сплавов $Ta_{0,5}W_{0,5}$ и $V_{0,5}Cr_{0,5}$; это означает, что электрон водородного атома в гидридах тантала и ванадия переходит в $(s+d)$ -полосу металла. Для гидридов палладия [78], титана и циркония с составами, близкими к стехиометрии, степень коллективизации не полная; она составляет примерно 0,6—0,7 (из анализа магнитной восприимчивости для гидрида циркония эта величина оказалась $\sim 0,55$ [81]). Если подходить с тех же позиций, степень коллективизации для гидрида хрома очень мала, поскольку величины электронной теплоемкости для Cr и $CrM_{0,84}$ близки (соответственно $3,35 \cdot 10^{-3}$ [83] и $2,45 \cdot 10^{-3}$ кал/г-ат Me·град²

[85]). Такой метод оценки уровня обобществления водородных электронов сам по себе не очень строг, поскольку он априорно предполагает полную идентичность полос для металлических сплавов и гидридов. Кроме того, отмеченные ранее такие факты, как недостаточная согласованность данных [51, 58] по электронной теплоемкости гидридов циркония, природа изменения χ и γ в области гомогенности гидрида титана,— все это не позволяет пока с полной определенностью говорить о применимости модели жесткой полосы для гидридов.

Кроме выяснения деталей о гидридах циркония и титана, желательным казалось бы определение электронной теплоемкости гидридов скандия, иттрия, гафния, ниобия, а также моно- и дигидридов ванадия и тантала. Судя по величине χ VN_2 и NbH_2 , в этих соединениях повышение содержания водорода (по сравнению с Me_2N и MeH) не приводит к существенному изменению обобществления электронов от водородных атомов [82]. Нужно иметь в виду и то, что абсолютизировать саму по себе модель жесткой полосы не следует, поскольку для переходных металлов и их сплавов она принимается с большими оговорками и может претендовать лишь на качественный анализ [83].

Представляется целесообразным рассмотреть результаты исследования гидридов и другими приемами: методом изучения аннигиляции позитронов, сдвига Найта и рентгеновских спектров. Исследуя угловую корреляцию γ -квантов, возникающих в результате аннигиляции позитронов и электронов, можно получить информацию о состоянии последних. Для свободных электронов угловое распределение аннигиляционного излучения должно иметь параболический вид. При больших углах наблюдается отклонение от параболической зависимости, что объясняется особенностью поверхности Ферми, аннигиляцией позитронов не только с валентными электронами, но и со связанными и другими причинами [83].

На рис. 2.15 приведены нормированные к одной высоте угловые распределения аннигиляционных фотонов для ниобия, циркония, иттрия и их гидридов [60].

В качестве источника позитронов использовался изотоп Na^{22} с активностью, равной 8 мкюри. Из графиков видно, что профиль кривых при малых углах разлета близок к параболе (пунктирные кривые), а при больших углах значительно отличается от параболы и по форме подобен гауссовскому распределению. Интересно отметить, что опытные данные для гидридов точнее, чем для металлов, совпадают с параболическими

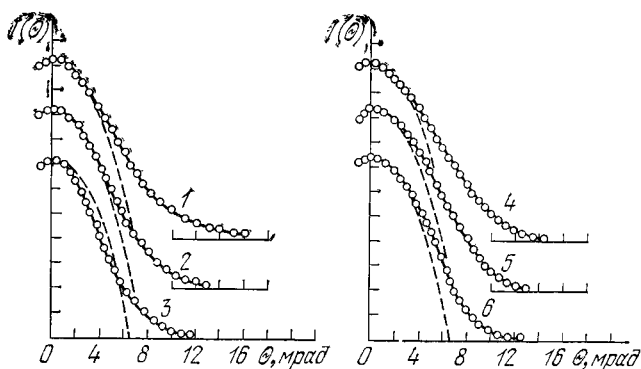


Рис. 2.15. Кривые угловой корреляции аннигиляционного излучения в некоторых переходных металлах и их гидридах: 1 — Nb; 2 — Zr; 3 — Y; 4 — $\text{NbH}_{0.95}$; 5 — $\text{ZrH}_{1.95}$; 6 — $\text{YH}_{1.96}$.

кривыми. Наличие «хвостов» на кривых угловой корреляции связывают с аннигиляцией позитронов на d -электронах.

В табл. 2.4 приведены аннигиляционные параметры некоторых переходных металлов и их гидридов (Γ — значения полуширины корреляционных кривых, P_f — эффективный импульс пары электрон — позитрон и соответствующая этому импульсу энергия $\mathcal{E}_F$, эквивалентная энергии Ферми). Из таблицы видно, что при переходе от иттрия ($4d^{15}s^2$) к ниобию ($4d^45s^1$), т. е. с заполнением d -оболочки, и от гидроида иттрия к гидриду ниобия и от металлов к гидридам полуширина кривых увеличивается, а их «хвосты» все значительнее отклоняются от параболической зависимости. Это,

очевидно, можно объяснить увеличением вклада аннигиляции позитронов на d -электронах.

Таблица 2.4
Основные аннигиляционные параметры
некоторых металлов и их гидридов

Металл, гидрид	Γ , мрад	$P_f (10^{-2}$ $m.c)$	$\mathcal{E}_F$, эв	Источник
G	8,6	4,2	4,6	[60]
YH _{1,95}	10,9	7,1	10,6	
Zr	10,1	7,0	10,9	
ZrH _{1,47}	11,3	7,0	12,2	
ZrH _{1,58}	11,9	7,1	12,3	
ZrH _{1,78}	12,5	7,5	14,1	
ZrH _{1,85}	12,7	8,2	16,8	
ZrH _{1,95}	12,2	8,0	14,4	
Nb	11,6	6,1	7,0	
NbH _{0,95}	12,5	5,5	6,0	
Pd	—	—	4,2	[86]
PdH _{0,65}	—	—	5,6	
Ta	—	—	4,5	[87]
TaH _{0,5}	—	—	5,8	
Ce	8	—	—	[88]
CeH ₂	10	—	—	
Gd	8,1	—	—	
GdH ₂	8,36	—	—	
Ho	9,0	—	—	
HoH ₂	9,1	—	—	
Er	8,0	—	—	
ErH ₂	9,6	—	—	
Yb	6,8	—	—	
YbH ₃	9,2	—	—	

Если проследить изменение функции распределения $N(P)$ среднего импульса пары электрон—позитрон и функции плотности импульсного распределе-

ния*) $\rho(P)$ (рис. 2.16), то обращает на себя внимание различие в форме кривых как в ряду металлов, так и при переходе к гидридам. Наивероятнейший импульс сдвигается в область больших импульсов, что свидетельствует, по всей вероятности, об увеличении степени заполнения d -оболочки металла при образовании гидрида и, следовательно, о повышении вклада в процесс аннигиляции d -электронов, импульс которых значительно превышает импульс s -электронов.

Сопоставление кривых импульсного распределения исследованных гидридов с кривой для типичного ионного гидрида LiH [88] (рис. 2.16, δ , кривая 3) показывает, что они значительно отличаются по форме и по энергетическим характеристикам.

Протонная и анионная модели гидридов предсказывают, таким образом, существенно неодинаковые картины в распределении электронных моментов. Результаты изучения аннигиляции позитронов в гидридах свидетельствуют в пользу протонной модели гидридов**). К этому можно еще добавить данные по оценкам времени жизни позитронов. Последние для гидридов циркония и титана гораздо меньше, чем для гидридов щелочных и щелочноземельных металлов, и очень близки к таковым для металлов [89].

Интересно проследить также изменение параметров аннигиляции в области гомогенности, например, гидрида циркония (табл. 2.4). По теоретическим оценкам [88], на основе протонной модели следует ожидать уширения кривой угловой корреляции с ростом содержания водорода, что действительно наблюдается для гидридов циркония; это сопровождается и сниже-

*) Рассчитывались по корреляционным кривым $N(P) \sim \theta \frac{dI}{d\theta}$,

$\rho(P) \sim \frac{1}{\theta} \frac{dI}{d\theta}$, где P — импульс пары электрон — позитрон.

**) В работе [88] отмечается, что если для Ce , Gd , Er и их дигидридов аннигиляционные параметры близки (табл. 2.4) и отвечают требованиям протонной модели, то для Yb и YbH_2 в угловых распределениях заметны отличия. Последнее неудивительно, поскольку дигидрид иттербия, как и дигидрид европия, является полупроводником.

нием плотности состояний на поверхности Ферми (поскольку, как известно, $N(\mathcal{E}_F) \sim \frac{1}{\mathcal{E}_F}$). Обобществленная полоса $nd + (n+1)s$ -электронов расширяется. Однако для состава, близкого к стехиометрии $ZrH_{1,97}$, расширение прекращается, что, по-видимому, отражает

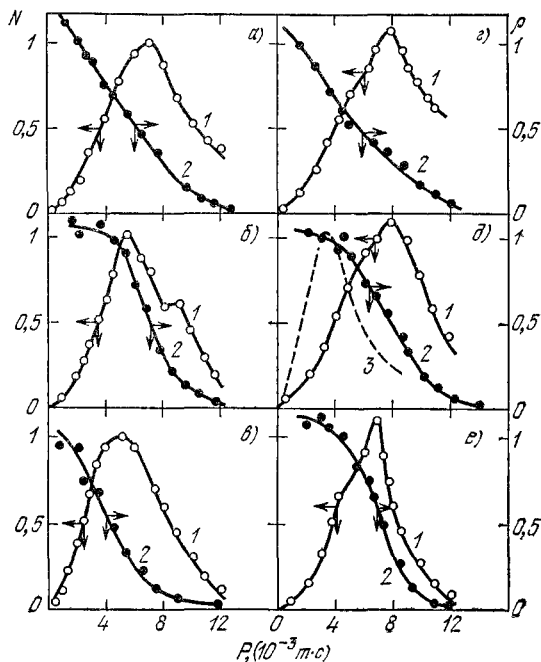


Рис. 2.16. Импульсное распределение $N(P)$ и плотность распределения $\rho(P)$ центров масс аннигилирующих пар: а) Nb; б) Zr; в) Y; г) $NbH_{0,95}$; д) $ZrH_{1,95}$; е) $YH_{1,96}$.

заполнение полосы, которая больше не деформируется. Этот вывод также согласуется с протонной моделью [54, 88], в рамках которой рассматривается расщепление обобществленной полосы проводимости на две энергетические подзоны. Сначала заполняется нижеле-

жащая (по энергии) подзона, а потом — вышележащая. При этом может меняться характер концентрационных зависимостей кинетических свойств, поскольку величина и знак носителей определяются характером производных $N(\mathcal{E}_F)$ по энергии. С этим, очевидно, связано различие в свойствах δ - и ϵ -гидридов циркония (см. рис. 2.11 и 2.12), для которых неодинаков знак постоянной Холла и термо-ЭДС.

Из табл. 2.4 видно, что энергия Ферми для гидридов выше, чем для металлов, т. е. качественно соображения, высказанные при обсуждении рис. 2.14 о расположении данных для гидридов на ниспадающих ветвях, представляются правдоподобными. Однако результаты по оценке $\mathcal{E}_F$ для Nb и NbH_{0,95} диаметрально противоположны и, по-видимому, нуждаются в проверке.

Изучение аннигиляции позитронов в карбидах и нитридах циркония, а также в других металлоподобных фазах (ZrB₂, ZrP) и в двуокиси циркония привело к результатам, которые труднее трактовать, чем результаты, полученные для гидридов [90]. С одной стороны, наблюдалось отличие спектров и аннигиляционных характеристик ZrO₂ и металлоподобных соединений. Но, с другой стороны, это отличие было менее заметным, чем, например, в случае LiH и ZrH_{1,5-2} (см. рис. 2.16). Сложный характер аннигиляционных спектров металлоподобных фаз затрудняет интерпретацию и отражает, видимо, различную степень перекрытия s -, p - и d -уровней металла и неметалла.

Изучение спектров ядерного магнитного резонанса дает информацию не только о структурных и диффузионных параметрах (о первых уже была речь в предыдущем разделе, о вторых пойдет речь в гл. IV), но и об электронном строении. Исследуя смещение резонансной частоты при изучении спектров ЯМР по сравнению с резонансной частотой того же ядра в эталонном (неметаллическом) соединении, можно получить представление о взаимодействии ядерных спинов с электронами проводимости или с полями других ядер. Это смещение носит название сдвига Найта. Электронная составляющая имеется также и в другом пара-

метре ЯМР — времени спин-решеточной релаксации *). Как и для магнитной восприимчивости, сдвиг Найта содержит ряд положительных и отрицательных вкладов, связанных с соответствующими вкладами в восприимчивость [84]. Сложный характер параметров ЯМР не всегда приводит к однозначным трактовкам результатов. Весьма детальное изучение сдвига Найта (K) и спин-решеточной релаксации (T_1) для ванадий-хромового гидрида было предпринято в работе [59], авторы которой оценивали роль взаимодействия с s - и d -оболочками, орбитальными моментами и диамагнитный вклад. В результате было выяснено, что роль добавок хрома и водорода по отношению к электронной структуре ванадия идентична, т. е. модель жесткой полосы в сплавах $V-Cr$ и $V-H$ оправдывается весьма удовлетворительно (см. также рис. 2.14). Причем гораздо четче это прослеживалось при анализе данных по спин-решеточной релаксации, нежели по сдвигу Найта.

То, что атомы водорода в гидриде ванадия отдают свои электроны в зону проводимости металла, подтверждено в опытах по изучению комптоновского рассеяния электронов на V и $VH_{0,45}$ [91].

Изучение сдвига Найта, времени спин-решеточной релаксации и аннигиляции позитронов гидрида тантала ($TaH_{0,3-0,5}$) позволило авторам [87] сформулировать следующие выводы: 1) электрон водорода в гидридах тантала переходит в зону проводимости; 2) энергия Ферми при поглощении водорода увеличивается; 3) заряд протона экранируется преимущественно d -электронами, что обуславливает ковалентный характер связи; 4) эффективный заряд водородного иона положителен; сдвиг Найта обусловлен как взаимодействием протонов с электронами проводимости, так и экранированием d -электронами. Все это привело к заключению, что в гидриде тантала реализуется смешанная металло-ковалентная связь.

*) Время спин-решеточной релаксации отражает длительность установления теплового равновесия после поглощения радиочастотной энергии между ядерными магнитными моментами и решеткой.

В работах Е. Ф. Ходосова с сотрудниками [92] исследовалась магнитная релаксация в гидридах переходных металлов IV группы. Анализ данных по сдвигу Найта и спин-решеточной релаксации подтвердил наличие протонной модели гидридов. С другой стороны, из исследования сдвига Найта в системе $ZrH_{1,7}$ — $ScH_{1,7}$ был сделан вывод о повышении плотности $1s$ -электронов на протонах [93]. Мы не будем подробно анализировать все результаты по K_1 и T_1 , полученные на гидридах, поскольку эти данные в методическом отношении во многом не равноценны. Наиболее достоверными кажутся результаты [59], которые свидетельствуют в пользу протонной модели.

В отличие от других фаз внедрения, рентгеноспектральные исследования гидридов пока немногочисленны и носят в основном качественный характер, L_α -эмиссионные спектры ванадия в гидридах и карбонгидридах исследовались в работе [94]; оказалось, что для металлического ванадия и его гидрида L_α -полосы, соответствующие переходам $2p \rightarrow 3d4s$, весьма похожи по форме и положению. Это свидетельствует о близости электронного строения V и $VH_{0,1-0,33}$. Вместе с тем в K -спектрах ($1s \rightarrow 4p$ -переход) зафиксированы низкоэнергетические сателлиты, аналогичные таковым для спектров карбида и других соединений ванадия с легкими элементами. Это в свою очередь может быть трактовано как переход электронов от ванадиевых атомов в $1s$ -полосу. Авторы [94] считают, что вопрос о происхождении низкоэнергетической полосы в K -эмиссионном спектре ванадия в $VH_{0,1-0,35}$ нуждается в дополнительном изучении. Рентгеноспектральное исследование гидридов титана [95] также не привело пока к каким-либо отчетливым выводам о характере электронного строения.

Вопрос о природе химической связи в гидридах переходных металлов имеет давнюю историю. Электронная структура гидридов обычно рассматривается с точки зрения либо ионной, либо протонной модели, т. е. с точки зрения акцепторного или донорного поведения водородного электрона. Причем протонная модель не подразумевает существование «голого» прото-

на, предполагается его экранирование d -электронами [96]!. Разнообразные доводы в пользу той или иной модели подробно проанализированы Маккеем [1]!. Авторы последних обзоров [32, 25, 53, 97, 98], посвященных природе гидридов, приходят к выводу о недостаточности данных для того, чтобы сделать вывод об однозначном применении ионной или протонной модели. В работах [97, 98] делается попытка своеобразного объединения этих представлений. Так, Г. В. Самсонов [97] предлагает считать, что водород в переходных металлах может существовать в общих состояниях, т. е. в виде смеси протонов и гидрид-ионов. Соотношение компонентов в этой смеси зависит от донорно-акцепторного характера металла. Согласно этим представлениям, переходные металлы III—VI групп, как доноры, должны отдавать валентные электроны атомам водорода с образованием преимущественно гидрид-иона. Однако молибден и вольфрам, донорная способность которых весьма мала, гидридов не образуют. Металлы VIII группы, являясь преимущественно акцепторами электронов, абсорбируют водород в виде протонов. Однако и в случае металлов III—VI групп и для металлов VIII группы имеется некоторое равновесное содержание протонов и гидрид-ионов. Такие представления заслуживают внимания, поскольку при переходе от гидридов переходных металлов III группы (например, гидридов РЗМ) к гидридам металлов V группы качественно прослеживается повышение «металличности» (см. рис. 2.14 и его обсуждение), однако какие-либо экспериментальные количественные подтверждения вышеуказанным соображениям в работе [97]! не приводятся.

Приводимые нами результаты исследования физических свойств (ρ , R , χ , α — рис. 2.11, 2.12), изменения электронной теплоемкости в зависимости от числа $(s+d)$ -электронов (рис. 2.14), аннигиляции позитронов (рис. 2.15, 2.16, табл. 2.4), а также данные по сдвигу Найта и спин-решеточной релаксации [59, 86, 87, 91, 92] свидетельствуют в пользу применимости протонной модели для гидридов переходных металлов. Не следует, однако, закрывать глаза на то, что ион-

ная модель оказалась весьма подходящей для описания магнитных и тепловых (теплоемкости) свойств дигидридов (уже не говоря о тригидридах) редкоземельных металлов [32, 53, 63]. В последнее время появились результаты расчетов зонной структуры некоторых гидридов (YH , YH_2 , YH_3 , PdH , PdH_2 , NiH и др.) [99, 100]. Эти расчеты были выполнены методом присоединенных плоских волн; потенциалы рассчитывались для нейтральных атомов металла и водорода. Результаты расчетов показали, что для гидридов типа MeH_2 и MeH_3 формируется новое нижележащее энергетическое состояние, образующееся вместе с состоянием водородного атома. Дополнительные электроны локализуются на этих состояниях. Для гидридов типа MeH наблюдается гибридизация s — p -металлической полосы и s -состояния водородного атома, новых состояний не образуется. Однако образование гидрида, что прослежено на примере палладия и гидрида палладия, приводит к существенной деформации зон и модель жесткой полосы не оправдывается.

В работах [99, 100] делается вывод о соответствии полученных результатов анионной модели. Качественно проблему состояния водорода в переходных металлах рассмотрел Фридель [101], отметивший возможность перехода электронов с соседних d -оболочек к гидрид-иону. Он предполагает, что для переходных металлов конца периода (Ni , Pd) экранирование водорода d -электронами является преимущественным по сравнению с экранированием s -электронами и заряд атома водорода колеблется между H^0 и H^+ . Для металлов начала периода (Ti , Zr и, возможно, V , Nb) можно ожидать антиэкранирования d -электронами и заряда водорода от H^0 до H^- . В общем, ситуация с проблемой донорного или акцепторного поведения водорода в гидридах напоминает положение с этим вопросом для карбидов и нитридов. Следует, конечно, иметь в виду, что расчеты зонной структуры гидридов [99, 100] пока были выполнены для ограниченного числа последних и, кроме того, основывались на рассмотрении сравнительно небольшого количества точек в зоне Бриллюэна. Совершенствование расчетных ме-

тодов построения энергетических зон, дальнейшее пополнение экспериментальных данных об электронной структуре — все это позволит создать непротиворечивую картину электронного строения гидридов переходных металлов.

В этом параграфе были рассмотрены электрические, магнитные, гальваномагнитные и некоторые другие физические свойства гидридов. Информация об упругих модулях, прочности, дислокационном строении и т. д., которую можно было бы привлечь для обсуждения электронного строения, довольно ограничена и значительно уступает данным, полученным для карбидов и нитридов. Некоторые сведения о физико-механических свойствах гидридов приведены в сборнике [2].

§ 1. Введение

Термодинамическое рассмотрение твердых тел может быть предпринято с различных позиций. Традиционным является аспект химической термодинамики, например анализ термохимических данных. Однако физико-химия твердого тела сосредоточивает свое внимание большей частью на статистико-термодинамическом подходе и физической интерпретации различных термических свойств (теплоемкости, температуры плавления, испарения, теплового расширения и др.). Указанное направление будет предметом и нашего обсуждения. Помимо этого будут рассмотрены также некоторые вопросы диаграмм состояния и фазовых превращений соединений переходных металлов с элементами внедрения.

Статистико-термодинамический анализ этих объектов был начат еще в тридцатые годы в работах [1, 2]. Подход Вагнера и Шоттки основывался на выражении потенциальной энергии соединения в виде линейной функции числа составляющих атомов, занимающих различные положения в кристаллической решетке. Фаулер и Гуггенгейм, как известно, использовали несколько иной прием. Они выразили термодинамические функции наиболее общим образом через статистическую сумму состояний; потенциальная энергия соединения была представлена в локально-конфигурационном приближении (в виде суммы взаимных энергий ближайших соседей).

Указанные два подхода с теми или иными видоизменениями развиваются и поныне (например, [3—11]). Преимущества первого подхода заключаются

в возможности в некоторых случаях доведения расчетов до априорных количественных оценок [4]. Использование второго подхода при обработке опытных данных дает информацию о величинах и знаке энергий парного взаимодействия. Вообще сопоставление экспериментальных результатов с расчетными данными дает возможность выделить неконфигурационные вклады в избыточные термодинамические функции и обсудить некоторые особенности структуры и физико-химических свойств сплавов и фаз. Рассмотрим более подробно статистико-термодинамические методы описания фаз внедрения.

§ 2. Статистико-термодинамическое описание

Следуя [1, 4], запишем выражение для одного грамм-атома интегральной свободной энергии соединения $A_{1-x}B_x$:

$$F = (1-x)F_A^0 + xF_B^0 + [(1-x_0)\xi - (1-x)]F_{A+} + + (x_0\xi - x)F_{B+} + \xi [F_{AB} - (1-x_0)F_A^0 - x_0F_B^0] - - kT \ln \frac{x_0 N!}{x N! (x_0 N - x N)!} \frac{(1-x_0)\xi N!}{(1-x)N! [(1-x_0)\xi N - (1-x)N]!}, \quad (3.1)$$

где x — атомная доля неметаллического компонента (x_0 — то же в стехиометрической фазе), F_i^0 — свободная энергия чистого компонента, F_{A+} и F_{B+} — свободные энергии образования вакансий в металлической и неметаллической подрешетках соответственно, N — число Авогадро, ξ — отношение общего количества узлов в металлической и неметаллической подрешетках к общему количеству атомов, F_{AB} — свободная энергия стехиометрического соединения $A_{1-x_0}B_{x_0}$. Выражения в скобках перед F_{A+} и F_{B+} представляют концентрации вакансий в металлической и неметаллической подрешетках, а пятый член — относительная интегральная свободная энергия образования стехиометрического соединения или свободная энергия смешения.

Применяя формулу Стирлинга и минимизируя F по ξ , можно найти условия равновесия:

$$-RT \ln \alpha = F_{AB}^0 - (1 - x_0) [F_A^0 - F_{A+} + RT \ln (1 - x_0)] - \\ - x_0 (F_B^0 - F_{B+} + RT \ln x_0), \quad (3.2)$$

$$\ln \alpha = (1 - x_0) \ln \frac{(1 - x_0) \xi + 1 - x}{\xi} + x_0 \ln \frac{x_0 \xi - x}{x}. \quad (3.3)$$

Используя известные соотношения $\bar{F}_A = F - x \frac{\partial F}{\partial x}$ и $\bar{F}_B = F + (1 - x) \frac{\partial F}{\partial x}$ и учитывая выражения (3.2), (3.3), получаем для парциальных свободных энергий

$$\bar{F}_A = F_A^0 - F_{A+} + RT \ln \frac{1 - x}{(1 - x_0) \xi + x - 1}, \quad (3.4)$$

$$\bar{F}_B = F_B^0 - F_{B+} + RT \ln \frac{x}{x_0 \xi - x}. \quad (3.5)$$

Величина ξ находится из выражения (3.3). Так, для соединений, у которых $x_0 = 0,5$ (TiC, ZrC, TaN и др.), $\alpha = 0,5(1 - 1/\xi)$, т. е. в такой интерпретации, учитывая, что ξ — это отношение числа узлов к числу атомов, α — это концентрация вакансий в металлической или неметаллической подрешетке (по отношению к общему количеству узлов). В более общем виде выражение для ξ в функции от α имеет степенную зависимость. Принимая, что $\alpha \ll 1$ (т. е. считая, что α — концентрация тепловых вакансий), получаем из (3.3)

$$\xi \approx \frac{1 - x}{1 - x_0} \quad \text{при } x < x_0 \quad \text{и} \quad \xi \approx \frac{x}{x_0} \quad \text{при } x > x_0.$$

В этом случае выражения для парциальных свободных энергий принимают вид:

при $x < x_0$

$$\bar{F}_A = F_A^0 - F_{A+} + \\ + (1 - x_0)^{-1} RT \ln [(1 - x)^{-x_0} (1 - x_0)^{1 - x_0} (x_0 - x)^{x_0} \alpha^{-1}], \quad (3.6)$$

$$\bar{F}_B = F_B^0 - F_{B+} + RT \ln [x(1 - x_0)(x_0 - x)^{-1}], \quad (3.7)$$

при $x > x_0$

$$\bar{F}_A = F_A^0 - F_{A+} + RT \ln [x_0(1-x)(x-x_0)^{-1}], \quad (3.8)$$

$$\bar{F}_B = F_B^0 - F_{B+} + x_0^{-1} RT \ln [x^{x_0-1} x_0^{x_0} (x-x_0)^{1-x_0} \alpha^{-1}]. \quad (3.9)$$

Наконец, для стехиометрических фаз ($x = x_0$)

$$\bar{F}_A = F_A^0 - F_{A+} + RT \ln [\alpha^{-1} x_0^{x_0} (1-x_0)^{1-x_0} - 1], \quad (3.10)$$

$$\bar{F}_B = F_B^0 - F_{B+} + RT \ln [\alpha^{-1} x_0^{x_0} (1-x_0)^{1-x_0} - 1]. \quad (3.11)$$

Для монокарбидов с учетом соотношения $\bar{F}_i - F_i^0 = RT \ln \frac{\bar{p}_i}{p_i^0}$, где $\bar{p}_i$, p_i^0 — парциальная упругость паров и упругость паров чистого компонента, выражения (3.6) и (3.7) можно переписать в виде

$$RT \ln \left(\frac{\bar{p}_A}{p_A^0} \frac{1-x}{1-2x} \right) = -F_{A+} - 2RT \ln 2\alpha, \quad (3.12)$$

$$RT \ln \left(\frac{\bar{p}_B}{p_B^0} \frac{1-2x}{x} \right) = -F_{B+}. \quad (3.13)$$

Однако количественное определение упругости паров по формулам типа (3.12), (3.13) требует знания величин свободных энергий образования вакансий в подрешетках и их концентрации. Для оценки этих данных в работе [4] использован следующий прием. Рассмотрено равновесие предельной по составу стехиометрической фазы с чистым компонентом. Для случая равновесия монокарбид — графит можно записать

$$\bar{F}_B = F_B^0 - F_{B+} + RT \ln \frac{1-2\alpha}{2\alpha} = F_B^0, \quad (3.14)$$

откуда, при условии малости α ,

$$F_{B+} = -RT \ln 2\alpha. \quad (3.15)$$

Далее, было принято, что для карбидов теплота образования вакансий равна теплоте образования

соединения. При 0°K (на 1 *г-атом*)

$$RT \ln \alpha \approx 2\Delta H. \quad (3.16)$$

С учетом выражения (3.2) получаем

$$F_{A+} = -2\Delta F - 2\Delta H - RT \ln 2, \quad (3.17)$$

где ΔF — свободная энергия образования соединения при температуре T . Таким образом, зная данные о величинах ΔF , ΔH и p_i^0 , с помощью соотношений (3.6)—(3.11), (3.15)—(3.17) можно оценить давления паров над карбидами.

Следует, правда, оговорить некоторые обстоятельства. Во-первых, соотношение (3.14) в большинстве случаев, строго говоря, не имеет места, потому что в равновесии с графитом находятся нестехиометрические карбиды. Во-вторых, выражение (3.16) введено априорно, хотя некоторые данные, как будет видно из дальнейшего изложения, свидетельствуют о его разумности. Наконец, в [4] не принималась во внимание концентрационная зависимость свободных энергий образования вакансий.

Последнее обстоятельство было отчасти учтено в работе [12]. Имея в виду концентрационную зависимость теплоты образования в области гомогенности фаз внедрения, кажется целесообразным вместо (3.16) принять соотношение

$$RT \ln \alpha \approx \frac{\partial \Delta H}{\partial n} \quad (3.18)$$

(где $n = x/(1-x)$ — формульный показатель MeC_n), считая, что концентрационное приращение теплоты образования в области гомогенности соединения составляет теплоту образования вакансий. Для карбида циркония, например, с учетом термохимических данных о концентрационном изменении теплоты образования, соотношение (3.18) имеет вид

$$RT \ln \alpha \approx 84,1 - 54,4n.$$

Использование этого соотношения, как видно из рис. 3.1, привело к большей согласованности теоретических и экспериментальных данных по парци-

альной упругости пара углерода над карбидом циркония.

Для других фаз внедрения — гидридов, нитридов, моноокислов — аналитические методы определения F_A , F_B , α пока не развиты. В работе [4] указывается на возможность оценки этих величин из диаграмм состояния при рассмотрении двухфазного равновесия предельного по составу твердого раствора внедрения и нестехиометрической фазы (с минимальным содержанием элемента внедрения). Так, метод расчета, основанный на экспериментальных данных для растворов внедрения, привел к следующим величинам $RT \ln [\alpha / (1 - 2\alpha)]$ (в кал/г-атом):

$$RT \ln \alpha = \begin{cases} 29\,800 - \text{ZrN}, \\ 24\,700 - \text{TiN}, \\ 8\,200 - \text{TiO}. \end{cases}$$

Не следует, однако, переоценивать точность этих результатов, поскольку для нитридов, например, они получены на основе весьма несовершенных сведений об областях гомогенности фаз.

Описанный в [4] подход развивался также и для трехкомпонентных фаз внедрения (например, [6, 13—15]). Последние можно в кристаллохимическом отношении подразделить на три типа: 1) фазы, состоящие из двух металлов и одного неметалла (растворы типа $\text{TiC} - \text{VC}$, $\text{ZrH}_2 - \text{TiH}_2$, $\text{HfN} - \text{ZrN}$ и др.); 2) фазы, состоящие из одного металла и двух неметаллов, атомы которых находятся в одной подрешетке (например, $\text{NbC} - \text{NbN}$, $\text{VC} - \text{VN}$ и др.);

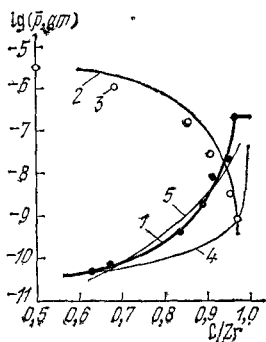


Рис. 3.1. Концентрационная зависимость парциальных упругостей паров углерода (p_C) и циркония (p_{Zr}) над карбидом циркония ($T = 2500^\circ \text{K}$): 1 — опытные данные по p_C ; 2 — расчет p_{Zr} по Гиббсу — Дюгему; 3 — опытные данные Стормса по p_{Zr} ; 4 — расчет p_C по методу [4]; 5 — расчет p_C с учетом выражения (3.18) [12].

наконец, 3) фазы, у которых неметаллические атомы расположены в кристаллографически неэквивалентных позициях, т. е. в двух неметаллических подрешетках. К последней группе относятся, например, карбо-, оксидо- и нитридогидриды переходных металлов (фазы в системах $ZrC-ZrH_2$, TiO_2-TiH_2 , $HfN-HfH_2$ и др.), у которых водородные атомы расположены в тетраэдрических позициях, а другие неметаллические атомы — в октаэдрических.

Следуя [15], запишем для интегральной свободной энергии трехкомпонентной фазы первого типа ($x_0=0,5$), формула которой имеет вид $(A_{1-y}C_y)_{1-x}B_x$,

$$F = (1-x)(1-y)F_A^{01} + y(1-x)F_C^0 + xF_B^0 + \\ + \frac{\xi}{2} [(1-y)2\Delta F_{AB} + y2\Delta F_{CB} + \Delta F_{cm}] + \left(\frac{\xi}{2} + x - 1\right)F_{Me} + \\ + \left(\frac{\xi}{2} - x\right)F_{B+} + RT \left[\left(\frac{\xi}{2} + x - 1\right) \ln \left(\frac{\xi}{2} + x - 1\right) + \right. \\ \left. + \left(\frac{\xi}{2} - x\right) \ln \left(\frac{\xi}{2} - x\right) + (1-x) \ln (1-x) + x \ln x - \xi \ln \frac{\xi}{2} \right]. \quad (3.19)$$

где $2\Delta F_{AB, CB}$ — свободная энергия образования стехиометрических соединений АВ и СВ, F_{Me+} — свободная энергия образования вакансий в металлической подрешетке, ΔF_{cm} — свободная энергия смешения псевдобинарного раствора АВ — СВ.

Как и ранее, величина ξ находится из минимума свободной энергии, а парциальные свободные энергии определяются из соотношений

$$\bar{F}_A = F - x \frac{\partial F}{\partial x} - \frac{y}{1-x} \frac{\partial F}{\partial y}, \quad \bar{F}_C = F - x \frac{\partial F}{\partial x} + \frac{1-y}{1-x} \frac{\partial F}{\partial y}, \quad (3.20) \\ \bar{F}_B = F + (1-x) \frac{\partial F}{\partial x},$$

вытекающих из общего выражения для парциальных характеристик трехкомпонентных сплавов

$$\bar{F}_i = F + (1-x_i) \frac{\partial F}{\partial x_i} \Big|_{x_j/x_k = \text{const}},$$

где i, j, k — компоненты [1]. Выражения для $\bar{F}_i$

имеют вид

$$\begin{aligned}\bar{F}_A &= F_A^0 + 2\Delta F_{AB} + F_{B+} - y \frac{\xi - 1}{1 - x} \frac{\partial F_{B+}}{\partial y} + \Delta \varepsilon y^2 + \\ &\quad + RT \ln \frac{(1 - x)(1 - y)}{\xi^2/4} \left(\frac{\xi}{2} - x \right), \\ \bar{F}_C &= F_C^0 + 2\Delta F_{CB} + F_{B+} (1 - y) \frac{\xi - 1}{1 - x} \frac{\partial F_{B+}}{\partial y} + \Delta \varepsilon (1 - y)^2 + \\ &\quad + RT \ln \frac{(1 - x)y}{\xi^2/4} \left(\frac{\xi}{2} - x \right), \quad (3.21) \\ \bar{F}_B &= F_B^0 - F_{B+} + RT \ln \frac{x}{\xi/2 - x},\end{aligned}$$

где $F_{B+} = -(1 - y)2\Delta H_{AB} - y2\Delta H_{CB} - RT \ln 2$.

Свободная энергия смешения стехиометрических карбидов в (3.19) записывается в виде

$$\Delta F_{см} = \Delta \varepsilon y(1 - y) + RT[y \ln y + (1 - y) \ln(1 - y)], \quad (3.22)$$

соответствующем приближению регулярных растворов ($\Delta \varepsilon$ — энергия взаимнообмена).

Отметим, что при выводе (3.21) [15], в отличие от [14], считалось, что углерод не дает вклада в энергию смешения. Это соответствует обычному квазихимическому подходу, в отсутствие такого предположения формулы для $\bar{F}_i$ несколько усложняются [14].

Если, как и в случае двухкомпонентных карбидов, воспользоваться соотношением (3.18), т. е. учесть концентрационную зависимость энергии образования вакансий, тогда выражения для $\bar{F}_i$ запишутся в следующем виде:

$$\begin{aligned}\bar{F}_A &= F_A^0 + 2\Delta F_{AB} - 2\Delta H_{AB} + 2\Delta H'_{AB} + \Delta \varepsilon y^2 - \\ &\quad - n \left[(1 - y) \frac{\partial \Delta H_{AB}}{\partial n} + y \frac{\partial \Delta H_{CB}}{\partial n} \right] + RT \ln(1 - y)(1 - n), \\ \bar{F}_C &= F_C^0 + 2\Delta F_{CB} - 2\Delta H_{CB} + 2\Delta H'_{CB} + \Delta \varepsilon (1 - y)^2 - \\ &\quad - n \left[(1 - y) \frac{\partial \Delta H_{AB}}{\partial n} + y \frac{\partial \Delta H_{CB}}{\partial n} \right] + RT \ln y(1 - n), \quad (3.23) \\ \bar{F}_B &= F_B^0 + y \frac{\partial \Delta H_{CB}}{\partial n} + (1 - y) \frac{\partial \Delta H_{AB}}{\partial n} + RT \ln \frac{n}{1 - n},\end{aligned}$$

где n — формульный показатель, $\Delta H'_{AB(CB)}$ — теплота образования карбидов при данном n .

В этих выражениях можно выделить члены, принадлежащие соответствующим простым карбидам; тогда, как нетрудно показать, запись приобретает следующую форму:

$$\begin{aligned}\bar{F}_A &= \bar{F}_A^{AB} + yn(\bar{F}_B^{AB} - \bar{F}_B^{CB}) + \Delta\epsilon y^2 + RT \ln(1-y), \\ \bar{F}_C &= \bar{F}_C^{CB} - (1-y)n(\bar{F}_B^{AB} - \bar{F}_B^{CB}) + \Delta\epsilon(1-y)^2 - RT \ln y, \\ \bar{F}_B &= (1-y)\bar{F}_B^{AB} + y\bar{F}_B^{CB},\end{aligned}\quad (3.24)$$

где индексы указывают на парциальную свободную энергию соответствующего компонента в простом карбиде.

Формулы (3.24) получаются и непосредственно, если рассматривать карбидный сплав $(AB_n)_{1-y}(CB_n)_y$ как регулярный раствор с известными термодинамическими свойствами индивидуальных карбидов.

Перейдя от парциальных свободных энергий к парциальным давлениям паров, получим

$$\begin{aligned}\bar{p}_A &= \bar{p}_A^{AB} e^{\Delta\epsilon y^2/RT} \left(\frac{a_B^{AB}}{a_B^{CB}} \right)^{yn} (1-y), \\ \bar{p}_C &= \bar{p}_C^{CB} e^{\Delta\epsilon(1-y)^2/RT} \left(\frac{a_B^{AB}}{a_B^{CB}} \right)^{-(1-y)n} y, \\ \bar{p}_B &= (\bar{p}_B^{AB})^{1-y} (\bar{p}_B^{CB})^y,\end{aligned}\quad (3.25)$$

где a_B — активность углерода.

В (3.25) экспонента учитывает неидеальность раствора в металлической подрешетке, а члены в круглых скобках соответствуют учету, согласно соотношению Гиббса — Дюгема, влияния изменяющейся при смешивании активности углерода. Отметим, что формулы (3.25) могут быть использованы и в тех случаях, когда активности компонентов в простых

карбидах описываются полученными из эксперимента интерполяционными соотношениями.

Выражения для парциальных свободных энергий фаз внедрения второго типа (т. е. карбонитридов, оксикарбидов и т. д.) имеют примерно тот же характер, но отсутствие достоверных сведений о свободных энергиях образования вакансий в нитридах и монооксидах (и соответственно карбонитридах, оксикарбидах) не позволяет получить количественные оценки.

Для соединений третьего типа (карбогидриды, нитридогидриды и др.), общая формула которых имеет вид $A_{1-y-x}B_yD_x$, выражение для интегральной свободной энергии может быть записано так:

$$\begin{aligned}
 F = & (1-y-x)F_A^0 + yF_B^0 + xF_D^0 + [(1-y_0-x_0)\xi - \\
 & - (1-y-x)]F_{A+} + (y_0\xi - y)F_{B+} + (x_0\xi - x)F_{D+} + \\
 & + \xi \left(\frac{x}{x+y} \Delta F_{AD} + \frac{y}{x+y} \Delta F_{AB} + \Delta F_{cm} \right) + \\
 & + RT \left[(1-y_0-x_0) \ln \frac{(1-y_0-x_0)\xi}{(1-y_0-x_0)\xi - (1-y-x)} + \right. \\
 & + y_0\xi \ln \frac{y_0\xi}{y_0\xi - y} + x_0\xi \ln \frac{x_0\xi}{x_0\xi - x} + \\
 & + (1-y-x) \ln \frac{1-x-y}{(1-x_0-y_0)\xi - (1-y-x)} + \\
 & \left. + y \ln \frac{y}{y_0\xi - y} + x \ln \frac{x}{x_0\xi - x} \right], \quad (3.26)
 \end{aligned}$$

а соответствующие парциальные функции

$$\begin{aligned}
 \bar{F}_A = & F_A^0 - F_{A+} - \\
 & - \frac{xy\xi}{(x+y)^2} \left[2(\Delta F_{AD} - \Delta F_{AB}) + \frac{\partial \Delta F_{cm}}{\partial x} - \frac{\partial \Delta F_{cm}}{\partial y} \right] + \\
 & + RT \ln \frac{1-y-x}{(1-x_0-y_0)\xi - (1-y-x)}, \quad (3.27)
 \end{aligned}$$

$$\bar{F}_B = F_B^0 - F_{B+} + \frac{(1-2y)x\xi}{(x+y)^2} (\Delta F_{AD} - \Delta F_{AB}) + \\ + \frac{x\xi}{(x+y)^2} \left[(1-y) \frac{\partial \Delta F_{cm}}{\partial y} + y \frac{\partial \Delta F_{cm}}{\partial x} \right] + RT \ln \frac{y}{y_0 \xi - y}, \quad (3.28)$$

$$\bar{F}_D = F_D^0 - F_{D+} + \frac{(1-2x)y\xi}{(x+y)^2} (\Delta F_{AD} - \Delta F_{AB}) + \\ + \frac{y\xi}{(x+y)^2} \left[(1-x) \frac{\partial \Delta F_{cm}}{\partial x} - x \frac{\partial \Delta F_{cm}}{\partial y} \right] + RT \ln \frac{x}{x_0 \xi - x}. \quad (3.29)$$

Энтальпийная часть в (3.27) — (3.29) записана в упрощенном варианте; в частности, не учтена возможная концентрационная зависимость свободных энергий образования вакансий, как это сделано в (3.21) и (3.23), и не расписана в явном виде концентрационная зависимость свободной энергии смешения, поскольку явный вид такой функции для указанных фаз внедрения неизвестен, а регулярное приближение вряд ли будет оправданным.

При условии малости α , как и в случае двухкомпонентных фаз внедрения, величина ξ может быть определена из следующих соотношений: $\xi \approx \frac{1-x-y}{1-x_0-y_0}$ при $x+y < x_0+y_0$, $\xi \approx x/x_0$ при $x > x_0$ и $\xi \approx y/y_0$ при $y > y_0$.

Различные примеры выражений для ξ и конфигурационной энтропии двух- и трехкомпонентных достехиометрических соединений приведены в табл. 3.1 (см. стр. 116, 117). Некоторые из указанных в этой таблице соединений носят гипотетический характер (например, $ZrCH_2$ и др.).

Интересно рассмотреть некоторые особенности в распределении водорода в карбо- и нитридогидридах [6]; в этих фазах, по данным изучения спектров ЯМР (см. рис. 2.9), водородные атомы могут находиться как в тетраэдрических, так и в октаэдрических порах. С учетом этого обстоятельства в предположении неупорядоченного расположения внедренных атомов выражения для парциальных конфигурационных энтропий компонентов В (водород) и D (углерод, азот) фазы $A_{1-y-x}B_yD_x$ будут

иметь вид

$$\bar{S}_B^h = -R \left[\varphi \ln \frac{\varphi y}{\xi x_0 - x - \varphi y} + (1 - \varphi) \ln \frac{(1 - \varphi) y}{\xi y_0 - (1 - \varphi) y} \right], \quad (3.30)$$

$$\bar{S}_D^h = -R \ln \frac{x}{\xi x_0 - x - \varphi y}, \quad (3.31)$$

где φ — доля атомов водорода, перешедших в октаэдрическую подрешетку.

При выводе этих выражений считалось, что переход водородных атомов из одной подрешетки в другую является необратимым. Можно рассмотреть и другой случай, когда для атомов водорода доступны все свободные позиции обеих подрешеток. В этом случае

$$\bar{S}_B^h = -R \ln \frac{y}{(y_0 + \beta x_0) \xi - y}, \quad (3.32)$$

$$\bar{S}_D^h = -R \ln \frac{x}{x_0 (1 - \beta) \xi - x}, \quad (3.33)$$

где β — доля занятых водородом мест в октаэдрической подрешетке. Анализ выражений (3.30) — (3.33) показывает, что переход атомов В в подрешетку D сопровождается увеличением $\bar{S}_B^h$ и уменьшением $\bar{S}_D^h$. В отличие от монотонного увеличения $\bar{S}_B^h$, которое следует из формулы (3.32), изменение $\bar{S}_B^h$ согласно (3.30) носит немонотонный характер.

Запишем теперь статистическую сумму состояний Z для двухкомпонентных фаз внедрения:

$$Z = \sum \frac{N!}{N_1! (N - N_1)!} \frac{z N!}{N_2! (z N - N_2)!} (a_1 q_1)^{N_1} (a_2 q_2)^{N_2} \times \\ \times \exp \left[-\frac{1}{kT} \left(N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 + \frac{N_1^2}{2N} \varepsilon_{11} + \frac{N_2^2}{2N} \varepsilon_{22} + \frac{N_1 N_2}{N} \varepsilon_{12} \right) \right], \quad (3.34)$$

где N — общее количество мест в подрешетке; N_1 , N_2 — количество металлических и неметаллических атомов; a_1 и a_2 — их активности; q_1 и q_2 — вклады

Величины ξ и конфигурационных парциальных энтропий

Обозначение фазы	x_0	y_0	ξ	S_A
$A_{1-x}B_x$				$\frac{(1-3x)^{0,5}}{1,5 \sqrt{3} \alpha^{1,5} (1-x)^{0,5}}$
$(A_{1-y}C_y)_{1-x}B_x$	$\frac{1}{3}$	—	$\frac{3}{2}(1-x)$	$\frac{(1-y)(1-3x)^{0,5}}{1,5 \sqrt{3} \alpha^{1,5} (1-x)^{0,5}}$
$A_{1-x}(B_wD_{1-w})_x$				$\frac{(1-3x)^{0,5}}{1,5 \sqrt{3} \alpha^{1,5} (1-x)^{0,5}}$
$A_{1-x}B_x$				$\frac{1-2x}{4(1-x)\alpha^2}$
$(A_{1-y}C_y)_{1-x}B_x$	$\frac{1}{2}$	—	$2(1-x)$	$\frac{(1-2x)(1-y)}{4(1-x)\alpha^2}$
$A_{1-x}(B_wD_{1-w})_x$				$\frac{1-2x}{4(1-x)\alpha^2}$
$A_{1-x}B_x$				$\frac{(2-3x)^2}{27\alpha^3(1-x)^2}$
$(A_{1-y}C_y)_{1-x}B_x$	$\frac{2}{3}$	—	$3(1-x)$	$\frac{(2-3x)^2(1-y)}{27\alpha^3(1-x)^2}$
$A_{1-x}(B_wD_{1-w})_x$				$\frac{(2-3x)^2}{27\alpha^3(1-x)^2}$
$A_{1-y-x}B_yD_x$	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{3}$	$3(1-y-x)$	$\frac{(1-y-2x)(1-2y-x)}{27\alpha^3(1-y-x)^2}$
	$\frac{2}{4}$	$\frac{1}{4}$	$4(1-y-x)$	$\frac{(2-2y-3x)^2(1-2y-x)}{256\alpha^4(1-y-x)^3}$
	$\frac{2}{5}$	$\frac{1}{5}$	$\frac{5}{2}(1-y-x)$	$\frac{4(1-y-2x)(1-3y-x)^{0,5}}{(5\alpha)^{5/2}(1-y-x)^{1,5}}$
	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$	$2(1-y-x)$	$\frac{(1-y-3x)^{0,5}(1-x-3y)^{0,5}}{8\alpha^2(1-y-x)}$

Таблица 3.1

для различных соединений (при $x < x_0$)

$\bar{S}_i^h = -R \ln S_i$			Примеры
S_B	S_C	S_D	
$\frac{2x}{1-3x}$	—	—	V_2C, Ta_2C
$\frac{2x}{1-3x}$	$\frac{y(1-3x)^{0,5}}{1,5 \sqrt{3} \alpha^{1,5} (1-x)^{0,5}}$	—	Nb_2C-Ta_2C
$\frac{2xw}{1-3x}$	—	$\frac{(1-w)2x}{1-3x}$	Mo_2C-W_2N Nb_2C-Nb_2N
$\frac{x}{1-2x}$	—	—	$TiN, NbH,$ HfC
$\frac{x}{1-2x}$	$\frac{(1-2x)y}{4(1-x)\alpha^2}$	—	$ZrC-NbC,$ $VH-TaH$
$\frac{xw}{1-2x}$	—	$\frac{(1-w)x}{1-2x}$	$TiC-TiO$
$\frac{x}{2-3x}$	—	—	$TiH_2, ZrH_2,$ ThC_2
$\frac{x}{2-3x}$	$\frac{y(2-3x)^2}{27\alpha^3(1-x)^2}$	—	TiH_2-ZrH_2
$\frac{wx}{2-3x}$	—	$\frac{(1-w)x}{2-3x}$	$Th(C, O)_2$
$\frac{y}{1-2y-x}$	—	$\frac{x}{1-y-2x}$	$TiCH$
$\frac{y}{1-2y-x}$	—	$\frac{x}{2-2y-3x}$	$ZrCH_2$
$\frac{2y}{1-3y-x}$	—	$\frac{x}{1-y-2x}$	$ZrC_{0,5}H$ $TiC_{0,5}H$
$\frac{2y}{1-3y-x}$	—	$\frac{2x}{1-y-3x}$	Ti_2CH

в вибрационную сумму состояний; ε_1 и ε_2 — энергии необходимые для перевода одного моля вещества из стандартного состояния в рассматриваемое соединение; ε_{11} , ε_{22} , ε_{12} — энергии парного взаимодействия; z — кристаллографический коэффициент, учитывающий соотношение металлических и неметаллических атомов в стехиометрической фазе.

Заменяя сумму (3.34) наибольшим слагаемым, можно получить с учетом соотношения $F = -kT \ln Z$ выражения для парциальных давлений (или активностей) компонентов. Так, для структур типа MeX ($z = 1$)

$$RT \ln \left(\frac{\bar{p}_1}{p_1^0} \frac{1-x}{1-2x} \right) = \varepsilon_1 + \frac{\varepsilon_{11}}{2} - \left(\frac{x}{1-x} \right)^2 \frac{\varepsilon_{22}}{2} - RT \ln q_1, \quad (3.35)$$

$$RT \ln \left(\frac{\bar{p}_2}{p_2^0} \frac{1-2x}{x} \right) = \varepsilon_2 + \varepsilon_{12} + \frac{x}{1-x} \varepsilon_{22} - RT \ln q_2. \quad (3.36)$$

Эти выражения можно обобщить на случай трехкомпонентных фаз. Для соединений с формулой типа $(A_{1-y}C_y)_{1-x}B_x$

$$RT \ln \left[\frac{\bar{p}_1}{p_1^0} \frac{1-x}{(1-y)(1-2y)} \right] = \varepsilon_1 + y^2 \left(\varepsilon_{12} - \frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}{2} \right) + \\ + \frac{\varepsilon_{11}}{2} + y \frac{x}{1-x} (\varepsilon_{13} - \varepsilon_{23}) - \left(\frac{x}{1-x} \right)^2 \frac{\varepsilon_{33}}{2} - RT \ln q_1, \quad (3.37)$$

$$RT \ln \left[\frac{\bar{p}_2}{p_2^0} \frac{1-x}{y(1-2x)} \right] = \varepsilon_2 + (1-y)^2 \left(\varepsilon_{12} - \frac{\varepsilon_{11} + \varepsilon_{22}}{2} \right) + \\ + \frac{\varepsilon_{22}}{2} + (1-y) \frac{x}{1-x} (\varepsilon_{23} - \varepsilon_{13}) - \left(\frac{x}{1-x} \right)^2 \frac{\varepsilon_{33}}{2} - RT \ln q_2, \quad (3.38)$$

$$RT \ln \left(\frac{\bar{p}_3}{p_3^0} \frac{1-2x}{x} \right) = \\ = \varepsilon_3 + \frac{x}{1-x} \varepsilon_{33} + (1-y) \varepsilon_{13} + y \varepsilon_{23} - RT \ln q_3, \quad (3.39)$$

где индексы 1, 2, 3 относятся соответственно к компонентам А, С, В [16].

Выражения типа (3.35), (3.36) для нестехиометрических фаз часто записываются в терминах вакансий. В работах Фаулера, Лачера, Андерсона, Риза и других авторов рассматривалось взаимодействие разнообразных дефектов: вакансии — вакансии, межузельный атом — межузельный атом, вакансии — межузельный атом и т. д.; энергия таких взаимодействий учитывалась в экспоненте выражения типа (3.34). Эти результаты неоднократно излагались в литературе (например, [2, 17, 18]), и мы на них останавливаться не будем. Охарактеризуем лишь некоторые из последних работ, в которых статистико-термодинамический метод был использован для получения информации о структуре фаз внедрения.

Так, Лайтстоун и Либовиц [19] рассмотрели несколько моделей, описывающих отклонение от стехиометрического состава: вакансии в металлической и неметаллической подрешетках, межузельные металлические и неметаллические атомы и, наконец, взаимное замещение металлических и неметаллических атомов. Опуская промежуточные выкладки, выпишем выражения для активности — для положительных отклонений от стехиометрического состава (т. е. $AB_{n_0+\delta}$, где $n_0 = x_0/(1-x_0)$, x_0 — содержание неметаллического компонента в стехиометрической фазе, δ — отклонение от стехиометрии):

$$\ln \left[a_B \left(\frac{n_0 + \delta}{\delta} \right)^{1/n_0} \right] = \frac{1}{n_0 kT} (F_{AB} + F_{A+}) + \frac{z_A e_{VA}}{2n_0 kT} \frac{\delta (2n_0 + \delta)}{(n_0 + \delta)^2} \quad (3.40)$$

— случай вакансий в металлической подрешетке;

$$\ln \left[a_B \left(\frac{z - \delta}{\delta} \right) \right] = \frac{F_{BI}}{kT} + \left(\frac{z_1 e_{IB}}{zkT} \right) \quad (3.41)$$

— случай междоузлий в неметаллической подрешетке;

$$\ln \left[a_B \left(\frac{n_0 + 1 + \delta}{\delta} \right)^{1/(n_0+1)} \right] = \frac{1}{(n_0 + 1) kT} (F_{AB} + F_{B(A)}) + \frac{z_A e_{B(A)} \delta (2n_0 + \delta + 2)}{2(n_0 + 1) kT (n_0 + 1 + \delta)^2} \quad (3.42)$$

— случай перехода неметаллических атомов в металлическую подрешетку.

Для отрицательных отклонений от стехиометрического состава ($AB_{n_0-\delta}$) выражения для активности неметаллического компонента имеют вид

$$\ln \left(\frac{\delta a_B}{n_0 - \delta} \right) = - \frac{F_{B+}}{kT} - \frac{z_B \varepsilon_{VB}}{n_0 kT} \delta \quad (3.43)$$

— случай вакансий в неметаллической подрешетке;

$$\begin{aligned} \ln a_B + \frac{1}{n_0} \ln \left[\frac{z^z (n_0 - \delta)^z \delta}{(zn_0 - z\delta - \delta)^{z+1}} \right] = \\ = \frac{F_{AB} - F_{AI}}{n_0 kT} - \left(\frac{z_I \varepsilon_{IA}}{2zn_0 kT} \right) \frac{\delta (2n_0 - \delta)}{(n_0 - \delta)^2} \end{aligned} \quad (3.44)$$

— случай межузельных металлических атомов;

$$\begin{aligned} \ln a_B + \frac{n_0}{n_0 + 1} \ln [(n_0^2 + n_0 - n_0 \delta) \delta^{1/n_0}] - \\ - \ln (n_0 + 1) (n_0 - \delta) = \\ = \frac{F_{AB} - F_{A(B)}}{(n_0 + 1) kT} + \frac{z_B \varepsilon_{A(B)}}{2n_0 (n_0 + 1) kT} \frac{\delta (2n_0 + 2 - \delta)}{(n_0 + 1 - \delta)^2} \end{aligned} \quad (3.45)$$

— случай перехода неметаллических атомов в металлическую подрешетку.

Здесь приняты следующие обозначения: F_{AB} — свободная энергия стехиометрической фазы AB_{n_0} ; F_{A+} , F_{AI} , F_{B+} , F_{BI} — свободные энергии образования вакансий (+) и межузельных (I) атомов для компонентов А и В; $F_{B(A)}$ и $F_{A(B)}$ — свободные энергии замещения металлических и неметаллических атомов друг другом; ε_{IB} , ε_{VB} , ε_{IA} , ε_{VA} , $\varepsilon_{B(A)}$, $\varepsilon_{A(B)}$ — энергии парного взаимодействия дефектов; z_A , z_B , z_I — координационные числа в металлической и неметаллической подрешетках, а также для межузельных атомов.

Нетрудно убедиться в том, что концентрационная зависимость активности неметаллического компонента в выражениях (3.36) и (3.43) имеет аналогичный характер. Сравнение экспериментальных да-

ных по активности компонентов в фазах внедрения с расчетными результатами (3.40)—(3.45) дает возможность обсудить некоторые особенности структуры соединений. Так, обработка данных по активности водорода и углерода в нестехиометрических дигидриде иттрия и монокарбиде тория показала, что отрицательное отклонение от стехиометрии в этих фазах связано с вакансиями в неметаллической подрешетке и описывается выражением (3.43) [19]. Аналогичная ситуация наблюдается для нестехиометрических карбидов циркония и ниобия [12, 20] и вообще характерна для всех фаз внедрения, за исключением некоторых случаев, когда соединения загрязнены кислородом, что вызывает появление структурных вакансий в металлической подрешетке [21].

В сверхстехиометрическом дигидриде церия атомы водорода, как показало сравнение опытных

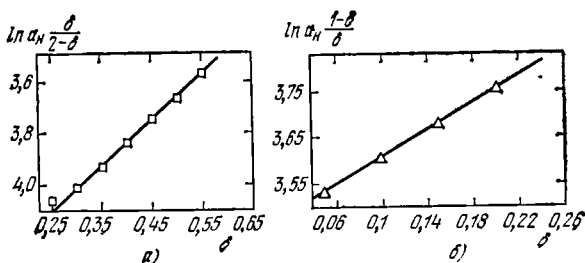


Рис. 3.2. Изменение активности водорода в области гомогенности гидрида иттрия $\text{YH}_{2-\delta}$ при $T = 651^\circ\text{C}$ (а) и гидрида церия $\text{CeH}_{2+\delta}$ при 550°C (б) [19].

данных с выражениями (3.40)—(3.42), расположены в межузельных позициях (в октаэдрической подрешетке) [19].

Некоторые из примеров сопоставления экспериментальных данных активности водорода в гидридах с теоретическими результатами, полученными из выражений (3.40)—(3.45), приведены на рис. 3.2.

Как видно из данных [19], расчеты, основанные на выражениях (3.40), (3.42), (3.44), (3.45), не совпадают с опытными результатами, а модели, предусматривающие дефектность неметаллической подрешетки в достехиометрических гидридах и наличие межузельных водородных атомов в сверхстехиометрических фазах (3.41), (3.43), дают хорошее согласие с экспериментом.

Интересные результаты по оценкам возможности перехода неметаллических атомов из одной подрешетки в другую были получены с использованием локально-конфигурационного приближения в работах [22, 23].

В данном случае на примерах дигидрида плутония и карбогидрида циркония рассматривался переход водородных атомов из тетраэдрических позиций в октаэдрические. Для PuH_2 статистическая сумма имела вид

$$Z = \sum_{\gamma} \frac{N^T! N^O!}{\gamma^{N^T} (N^T - \gamma N^T)! \beta^{N^O} (N^O - \beta N^O)!} \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{1}{kT} [\gamma N^T \epsilon_H^T + \beta N^O \epsilon_H^O + \gamma^2 N^T \epsilon_{HH}^T + \beta^2 N^O \epsilon_{HH}^O] \right\}, \quad (3.46)$$

где N^T и N^O — количество тетраэдрических и октаэдрических позиций, γ и β — доли занятых водородом тетраэдрических и октаэдрических позиций, ϵ_H^T и ϵ_H^O — энергии, необходимые для перевода одного моля водорода из стандартного состояния в тетраэдрические и октаэдрические позиции, ϵ_{HH}^T и ϵ_{HH}^O — энергии парного взаимодействия водородных атомов в этих позициях *).

Проведя далее, как и в случае выражения (3.34), соответствующие преобразования [22], можно полу-

*) В выражении (3.46) пренебрегается членом, отражающим взаимодействие водорода в различных позициях; считается также, что множитель, связанный с вкладом в вибрационную сумму состояний (см. (3.34)), равен единице.

чить для упругости диссоциации водорода *)

$$\bar{p}_{\text{H}_2} = \mathcal{A}(T) \left(\frac{n-2\gamma}{1-n+2\gamma} \right)^2 \exp \frac{2}{kT} \left[\epsilon_{\text{H}}^0 - \frac{\mathcal{D}}{2} + 2(n-2\gamma) \epsilon_{\text{HH}}^0 \right], \quad (3.47)$$

$$\bar{p}_{\text{H}_2} = \mathcal{A}(T) \left(\frac{\gamma}{1-\gamma} \right)^2 \exp \frac{2}{kT} \left[\epsilon_{\text{H}}^{\text{T}} - \frac{\mathcal{D}}{2} + 2\gamma \epsilon_{\text{HH}}^{\text{T}} \right], \quad (3.48)$$

где $\mathcal{A}(T)$ — сомножитель, включающий функцию состояний молекулярного газообразного водорода, $\mathcal{D}$ — энергия диссоциации молекулярного водорода.

Для фаз типа карбогидридов формулы будут иметь следующий вид [23]:

$$\begin{aligned} \bar{p}_{\text{H}_2} = \mathcal{A}(T) & \left[\frac{N_{\text{H}} - \gamma N^{\text{T}}}{(1-\vartheta) N^0 - N_{\text{H}} + \gamma N^{\text{T}}} \right]^2 \exp \frac{2}{kT} \times \\ & \times \left(\psi + \frac{N_{\text{H}} - \gamma N^{\text{T}}}{N^0} \epsilon_{\text{HH}}^0 + \gamma \epsilon_{\text{HH}}^{\text{OT}} - \frac{\mathcal{D}}{2} \right), \end{aligned} \quad (3.49)$$

$$\begin{aligned} \bar{p}_{\text{H}_2} = \mathcal{A}(T) & \left(\frac{\gamma}{1-\gamma} \right)^2 \exp \frac{2}{kT} \times \\ & \times \left(\lambda + \gamma \epsilon_{\text{HH}}^{\text{T}} + \frac{N_{\text{H}} - \gamma N^{\text{T}}}{N^{\text{T}}} \epsilon_{\text{HH}}^{\text{OT}} - \frac{\mathcal{D}}{2} \right), \end{aligned} \quad (3.50)$$

где N_{H} — количество водорода ($N_{\text{H}} = \beta N^0 + \gamma N^{\text{T}}$),

$\psi = \epsilon_{\text{H}}^0 + \frac{1}{2} \vartheta \epsilon_{\text{HC}}^0$, $\lambda = \epsilon_{\text{H}}^{\text{T}} + \vartheta \epsilon_{\text{HC}}^{\text{T}}$, ϑ — степень запол-

нения октаэдрических позиций углеродными атомами, ϵ_{HC}^0 и $\epsilon_{\text{HC}}^{\text{T}}$ — энергии парного взаимодействия водородных атомов соответственно в октаэдрических и тетраэдрических позициях с углеродными атомами, $\epsilon_{\text{HH}}^{\text{OT}}$ — энергия парного взаимодействия атомов водорода, расположенных в разных позициях.

Сопоставление выражений (3.47)—(3.50), а также (3.30)—(3.33) с опытными данными дает возможность получить информацию о структуре и областях гомогенности фаз внедрения, а также об

*) Выражения (3.47)—(3.50) получаются из условия равновесия водорода в твердой и газообразной фазах.

энергиях парного взаимодействия. На рис. 3.3 показаны некоторые экспериментальные результаты для карбогидрида циркония $ZrC_{0,39}H_{0,97}$ [23]. Наличие переломов на концентрационных зависимостях $\left[\lg \bar{p}_H - 2 \lg \frac{n-\beta}{1-n+\beta} \right]$ указывает на границы области

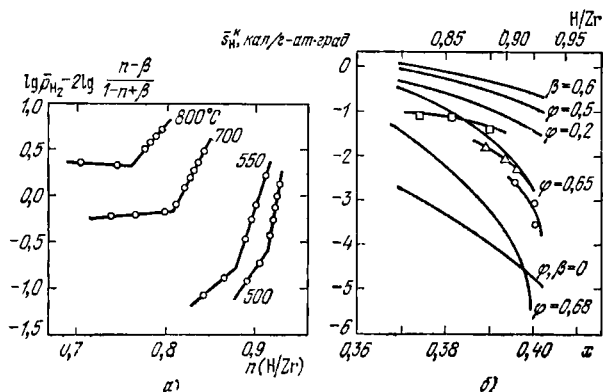


Рис. 3.3. Концентрационное изменение $\lg p_H - 2 \lg \frac{n-\beta}{1-n+\beta}$ (а) и парциальной энтропии водорода для карбогидрида циркония (опытные данные $\square$, $\triangle$, $\circ$ относятся к 650, 550 и 500 °С) (б).

гомогенности карбогидрида при температурах 500—800 °С. Сопоставление же концентрационного изменения парциальной энтропии водорода и конфигурационной энтропии, значения которой были рассчитаны для различных структурных моделей, показывает, что наибольшее совпадение экспериментальных и теоретических данных наблюдается для случая необратимого перехода водородных атомов в октаэдрическую подрешетку (рис. 3.3, б).

Анализ данных рис. 3.3, б показывает также, что доля водородных атомов, перешедших в октаэдрическую подрешетку (величина ϕ в (3.30)), зависит от температуры и концентрации. В пользу вывода о заселении октаэдрической подрешетки водородными атомами свидетельствуют результаты анализа спект-

ров ЯМР (см. рис. 2.9). Как отмечалось в главе II, для карбогидрида циркония при 140°C отношение интенсивности дополнительной линии, соответствующей октаэдрическим позициям водорода, к интенсивности всего спектра составило около 40%, а для нитридогидрида еще больше. При комнатной температуре это отношение составляло всего 4—6%.

На рис. 3.4 показаны концентрационные зависимости γ и β , оцененные с помощью выражений (3.47), (3.48) из экспериментальных данных по упругости

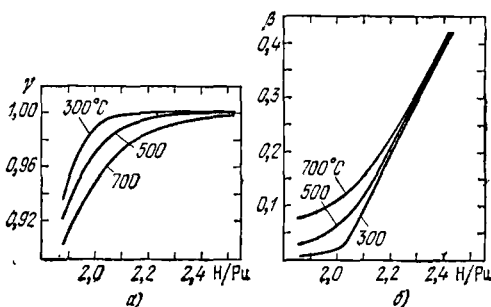


Рис. 3.4. Влияние температуры и состава в области гомогенности гидрида плутония на долю занятых водородом тетраэдрических γ (а) и октаэдрических β позиций (б).

диссоциации гидрида плутония [22]. Из этих результатов видно, что заселение октаэдрической подрешетки водородными атомами начинается у достехиометрических составов дигидрида и прогрессирует с повышением температуры.

Статистические расчеты распределения атомов и вакансий в карбидах и оксикарбидах переходных металлов были предприняты в работах В. А. Цхая и П. В. Гельда [11]. Энергия связей $\text{Me}—\text{Me}$ рассматривалась в данном случае с учетом различной степени экранирования. Существенно неэкранированная связь $\text{Me}—\text{Me}$ проходит между двумя углеродными вакансиями, неэкранированная связь — между вакансией и атомом, и, наконец, экранированная — между двумя углеродными атомами. Минимизация

свободной энергии системы, составленной с указанными выше допущениями, дала возможность оценить распределение вакансий в углеродной подрешетке в зависимости от степени экранирования. В карбидах металлов V группы при появлении трех смежных вакансий однофазность нарушается и возникает фаза Me_2C ; у карбидов титана, циркония, гафния роль неэкранированных связей меньше и стабильность фаз с большим содержанием структурных дефектов выше. Были также рассмотрены различные типы топографии упорядочения структурных дефектов и предсказано наличие сверхструктур у нестехиометрических карбидов $NbC_{0,75}$, $TaC_{0,75}$ и у оксикарида $MeC_{0,5}O_{0,5}$ ($Me - Ti, V$), что согласуется с результатами нейтроноструктурных исследований.

Еще один пример «структурного» термодинамического исследования относится к карбиду урана. При высоких температурах это соединение обладает весьма широкой областью гомогенности, и для описания концентрационного изменения парциальных термодинамических функций до-, сверх- и стехиометрического карбида урана удобно воспользоваться подходом, изложенным в [4]. Из выражений (3.6), (3.8), (3.10) для парциальной упругости пара урана над карбидом урана можно получить

$$\ln \bar{p}_U = \ln p_U^0 - \frac{1}{RT} F_{U+} + \ln \frac{1-x}{2x-1} \quad (\text{при } x > x_0), \quad (3.51)$$

$$\ln \bar{p}_U = \ln p_U^0 - \frac{1}{RT} F_{U+} + \ln \frac{1-2\alpha}{2\alpha} \quad (\text{при } x = x_0), \quad (3.52)$$

$$\ln \bar{p}_U = \ln p_U^0 - \frac{1}{RT} F_{U+} + \ln \frac{1-2x}{4(1-x)\alpha^2} \quad (\text{при } x < x_0), \quad (3.53)$$

где p_U^0 — давление пара над металлическим ураном, F_{U+} — свободная энергия образования вакансий урана в UC.

Сравнение выражений (3.51), (3.52), (3.53) с экспериментальными данными позволило оценить величины F_{U+} и $RT \ln \alpha$, которые оказались соответст-

венно равными 35,5 ккал/г-форм и 23,6 ккал/г-форм [24]. Последнее значение хорошо совпадает с предположением [4], согласно которому теплота образования вакансий составляет теплоту образования соединений (соотношение (3.16)). Однако соотношение (3.17) дает несколько завышенные (примерно на 20%) по сравнению с опытными данными величины F_U^+ . На рис. 3.5 [24] показана концентрационная зависимость парциального давления паров урана

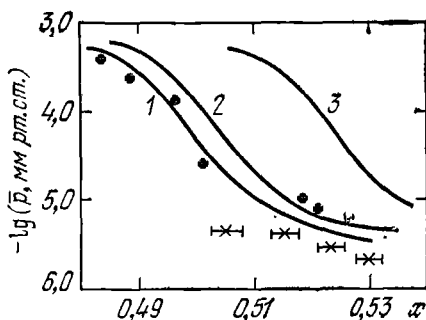


Рис. 3.5. Зависимость парциального давления паров урана при $T=2200^\circ\text{K}$ от состава для карбида урана: 1 — кривая, рассчитанная из выражений (3.51) — (3.53); 2 — то же для 3% «углеродных гантелей»; 3 — то же для 10% «углеродных гантелей»; опытные данные обозначены точками и крестиками.

в области гомогенности карбида урана. Точки относятся к опытным данным, а кривые рассчитаны из уравнений (3.51) — (3.53) с использованием значений $F_U^+ = 35,5$, $RT \ln \alpha = 23,6$ ккал/г-форм. Причем при расчетах принималось, что в урановой подрешетке в сверхстехиометрических карбидах образуются вакансии (кривая 1) либо в неметаллической подрешетке имеются «углеродные гантели» (группа C_2) в количестве 3% (кривая 2) или 10% (кривая 3). Очевидно, что на основании полученных результатов не представляется возможным сделать однозначный вывод в пользу той или иной модели сверхстехиометрического карбида, поскольку различия между

случаями 1 и 2 не очень значительны, а точность экспериментов по определению упругости паров не очень велика. В другой работе на основании анализа данных $\bar{p}_0$ для области гомогенности UC делается вывод о том, что при 2000—2500 °К количество «углеродных гантелей» в неметаллической подрешетке составляет 1,4—3,3% [25].

Целесообразно рассмотреть результаты определения энергий парного взаимодействия из опытов по изучению парциальных термодинамических характеристик фаз внедрения. Эти данные помещены в табл. 3.2 и 3.3.

Таблица 3.2

Энергии взаимодействия дефектов в некоторых фазах внедрения

Фаза	$T, ^\circ\text{C}$	e_{ii} , ккал/г-форм
ZrH _{2-δ}	500—600	+1,5 [27]
HfH _{2-δ}	250—320	+1,0 [27]
YH _{2-δ}	880	—1,15 [19]
	1200	—0,7
GdH _{2-δ}	800—900	—2,1±0,5 [19]
CeH _{2+δ}	300	+0,42 [19]
	650	+0,18
ZrC _{0,85-0,95}	2500	+1,1 [12]
	3000	+5
ZrC _{0,63-0,85}	2500	+2 [12]
	3000	+1,3
NbC _{1-δ}	2500	+4 [20]
	3000	+3
ThC _{1-δ}	1000—1200	+10 [19]
TiO _{1±δ}	900	2,1 [27]

Положительные по величине энергии парного взаимодействия дефектов (вакансий) характерны для достехиометрических фаз, состав которых не распространяется в исследованном интервале температур в сверхстехиометрическую область (ZrH_{2-δ}, HfH_{2-δ}, ZrC_{1-δ}, NbC_{1-δ}, ThC_{1-δ}). У гидридов иттрия и гадо-

линия, для которых существуют составы $YN_{2+\delta}$, $GdN_{2+\delta}$, а также $PuN_{2+\delta}$ [22] энергии парного взаимодействия для достехиометрических фаз отрицательны. Положительными энергиями взаимодействия обладают сверхстехиометрические дигидриды ($CeN_{2+\delta}$ и $PuN_{2+\delta}$).

Довольно трудно дать однозначную трактовку природы отрицательных и положительных значений ϵ_{ii} . Кулоновское и упругое взаимодействия, естественно, должны приводить к отталкиванию дефектов

Т а б л и ц а 3.3

Энергии межатомного взаимодействия (ккал/г-форм)
в некоторых карбидах, нитридах и гидридах

Фаза	ϵ_{ii}	$\epsilon_a + \epsilon_{ia} + \epsilon_{aa}$
$ZrC_{1-\delta}$	28 ± 3	$-35,2 \pm 4$
$HfC_{1-\delta}$	15 ± 8	-47 ± 10
$VC_{1-\delta}$	$25 \pm 4,6$	$-10,6 \pm 4,6$
$NbC_{1-\delta}$	$15,2 \pm 2,5$	$-28,6 \pm 2,5$
$TaC_{1-\delta}$	0	$-27 \pm 1,3$
$UC_{1-\delta}$	0	$-28,6 \pm 2,5$
$ZrN_{1-\delta}$	19	$-72,1 \pm 2$
$HfN_{1-\delta}$	0	$-72,4 \pm 1,6$
$YN_{2-\delta}$	-6,86	-13,46
$PuN_{2+\delta}$	$\left\{ \begin{array}{l} -5,3(\epsilon_{NN}^T) \\ +2(\epsilon_{NN}^O) \end{array} \right.$	

($\epsilon_{ii} > 0$); однако, как отмечает Риз [17], между дефектами может существовать и притяжение ($\epsilon_{ii} < 0$) из-за квантовомеханического обменного взаимодействия. Если силы притяжения окажутся достаточно велики, то дефекты будут сближаться, образуя устойчивые конфигурации. Но и в этом и в другом случае ($\epsilon_{ii} \geq 0$) прослеживается интересная корреляция: чем больше по абсолютной величине энергия парного взаимодействия дефектов,

тем меньше ширина области гомогенности у соединений. Это наблюдается у гидридов иттрия и гадолиния, у которых $\epsilon_{\text{H}} < 0$, и на примере гидридов циркония, гафния, урана, палладия, у которых $\epsilon_{\text{H}} > 0$ [27], а также в случае карбидов циркония и ниобия. Большие абсолютные значения энергий парного взаимодействия связывают с возможностью образования кластеров из дефектов и нестабильностью — распадом фазы. Если же энергия парного взаимодействия дефектов невелика, то кристаллическая решетка может аккумулировать довольно большое количество структурных дефектов и, соответственно, область гомогенности такой фазы довольно широка.

Здесь также уместно рассмотреть вопрос о стехиометрических фазах. Сверхстехиометрические карбиды, нитриды, моноокислы, гидриды переходных металлов могут образовываться либо за счет появления структурных металлических вакансий ($\text{TiO}_{1+\delta}$, $\text{ZrN}_{1+\delta}$), либо в результате дополнительного размещения неметаллических атомов в виде парных гантелей C_2 ($\text{UC}_{1+\delta}$) или в октаэдрических позициях ($\text{YH}_{2+\delta}$, $\text{PuH}_{2+\delta}$ и др.).

Различные случаи дефектов у соединений вблизи стехиометрии и стехиометрических соединений подробно рассмотрены Либовицем [27]. Так, для стехиометрических соединений выражения концентрации дефектов имеют вид

$$\frac{c_{\text{IB}}}{c_{\text{VB}}} = \frac{(n_0 - \alpha n_0)(z_{\text{I}} - \alpha_0)}{(\alpha n_0)^2} - \exp\left(\frac{F_{\text{BI}} + F_{\text{B}^+}}{kT}\right) \quad (3.54)$$

для случая структурных вакансий в достехиометрической фазе и межузельных атомов в сверхстехиометрической;

$$\frac{c_{\text{VA}}}{c_{\text{VB}}} = \alpha \frac{n_0 + 1}{n_0} = \exp\left(\frac{F_{\text{AB}} + F_{\text{A}^+} + n_0 F_{\text{B}^+}}{n_0 kT}\right) \quad (3.55)$$

для случая структурных вакансий в неметаллической и металлической подрешетках соответственно в достехиометрической и сверхстехиометрической фазах.

В выражениях (3.54), (3.55) $c_{\text{IV}}, c_{\text{VA}}, c_{\text{VB}}$ — концентрации межузельных неметаллических атомов и структурных металлических и неметаллических вакансий, α — концентрация пар дефектов (intrinsic — собственных) в стехиометрической фазе, z_1 — координационное число межузельных атомов, F_{AB} — свободная энергия образования бездефектной стехиометрической фазы. Выражения (3.54), (3.55) записаны без учета энергии взаимодействия дефектов.

Для соединений, у которых не обнаружено сверхстехиометрических фаз (например, карбиды переходных металлов IV и V групп, гидриды металлов IV группы), энергии образования структурных вакансий в металлической подрешетке и энергии образования межузельных неметаллических атомов (F_{A} и F_{B}), очевидно, весьма высоки и область гомогенности этих соединений ограничена достехиометрическими составами.

Значения энергий межатомного взаимодействия приведены в табл. 3.3. Эти данные, за исключением $\text{PuH}_{2\pm\delta}$ [22], в основном получены в работах Хоха [3, 16]. Для того чтобы перейти от величин ϵ_{22} , приведенных в табл. 3.3, к энергиям парного вакансионного взаимодействия, нужно разделить эти данные на координационные числа. В принципе энергии парного межатомного и вакансионного взаимодействия должны быть одинаковыми по величине, что, собственно, следует из сравнения выражений (3.36) и (3.43) и наблюдается в случае гидрида иттрия (см. табл. 3.2).

Для карбидов и нитридов переходных металлов IV и V групп результаты таблицы 3.3 представляются недостаточно точными, поскольку они оценены из ограниченного числа экспериментальных данных по испарению, причем условия опытов были не всегда равновесными (испарение с открытой поверхностью). Так, из экспериментов по изучению парциальных упругостей паров карбидов ниобия и циркония в кнудсеновских условиях [12, 20] следуют иные значения ϵ_{CC} (например, для NbC $\epsilon_{\text{CC}}^{2500\text{ K}} \approx 47 \text{ ккал/г-форм}$, $\epsilon_{\text{CC}}^{3000\text{ K}} \approx 36 \text{ ккал/г-форм}$). Кроме того, энергии пар-

ного взаимодействия, как показывает анализ результатов [12, 19, 20], являются существенно концентрационно- и температурно-зависимыми. Предсказать или предвычислить из каких-либо независимых данных значения ϵ_{ij} , их температурную или концентрационную зависимость, насколько известно, не представляется возможным, эти величины остаются в значительной степени «вещью в себе», и это общий недостаток локально-конфигурационного подхода.

Некоторое видоизменение этого подхода предложено в работе [26], авторы которой из энергий парного взаимодействия выделили энтальпийную и энтропийную составляющие, т. е. попытались учесть температурную зависимость ϵ_{ij} . Сопоставление рассчитанных таким образом термодинамических свойств карбида ниобия с экспериментальными данными [20] обнаружило удовлетворительное совпадение. Из анализа диаграмм состояния карбидов IV и V групп авторы [26] оценили значения парциальных энтальпий и энтропий парного взаимодействия, что позволяет рассчитывать парциальные и интегральные термодинамические функции в зависимости от температуры и концентрации.

Помимо описанных выше «структурных» возможностей статистико-термодинамического подхода, методы, развитые в работах [4, 6, 12—15], позволяют провести оценку активностей и скоростей испарения компонентов в простых и сложных карбидах. Теоретические данные удовлетворительно согласуются с экспериментальными результатами (см. рис. 3.1, 3.5). Примеры использования таких расчетов приведены в работах Кауфмана с сотрудниками [4, 13].

Влияние примесей на парциальные термодинамические свойства фаз внедрения также может быть описано с помощью методов, изложенных в [4, 6, 12—15]. Растворы небольших металлических и неметаллических добавок в карбидах, нитридах могут рассматриваться как идеальные, и теплотами смешения в выражениях (3.23)—(3.29) пренебрегается. Влияние примесей таким образом сказывается лишь

в меру изменения общей заселенности металлической или неметаллической подрешеток [24]. Следует правильно записывать общие формулы фаз внедрения, например: $\text{Nb}(\text{C}_{0,95}\text{O}_{0,01}\text{N}_{0,04})_{0,97}$ или $(\text{Zr}_{0,97}\text{W}_{0,03})(\text{C}_{0,96}\text{O}_{0,012}\text{N}_{0,028})_{0,84}$. При такой записи предполагается статистическое распределение примесей в соответствующих подрешетках, при расчетах по выражениям (3.23)—(3.25) принимается общий формульный коэффициент 0,97 или 0,84; в энтальпийной части этих выражений вместо теплоты образования карбидов ниобия или циркония можно использовать аддитивную величину с учетом теплоты образования NbN или WC . Следует принимать во внимание два обстоятельства. Во-первых, при значительных загрязнении фаз внедрения кислородом металлическая подрешетка становится дефектной и даже упорядоченной. Роль примесей в данном случае будет более сложной. И, во-вторых, размещение некоторых примесей в одной из подрешеток может блокировать некоторые из возможных кристаллографических позиций в другой подрешетке. Так, неэквивалентность кристаллографических позиций в гидридах предполагалась в работах Риза [17]. Продолжая эти положения, можно считать, что небольшие добавки кислорода (углерода, азота) к гидридам, располагающиеся в октаэдрических позициях, исключают размещение водорода в некоторых ближайших тетраэдрических позициях. Такая ситуация эквивалентна уменьшению формульного стехиометрического коэффициента, повышению конфигурационной энтропии и увеличению упругости диссоциации. На рис. 3.6 показана концентрационная зависимость относительной упругости диссоциации гидрида с формулой MeH_{2-8} для различных случаев «блокировки» тетраэдрических позиций при добавках кислорода. Сравнение расчетных результатов с некоторыми опытными данными по упругости диссоциации гидридов показывает, что наиболее реальна модель, описывающая исключение двух тетраэдрических промежутков вокруг каждого атома кислорода, занимающего октаэдрическую позицию. Независимые структурные

исследования окисленных гидридов должны подтвердить разумность предложенных моделей.

Учет эффекта «блокировки» существен также при описании термодинамических свойств растворов внедрения. Одной из первых работ в этом направлении была работа М. И. Темкина и Л. А. Шварцмана

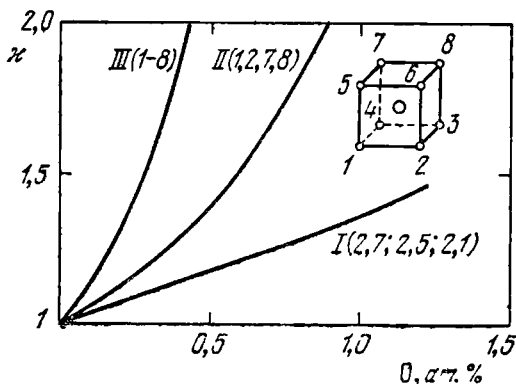


Рис. 3.6. Влияние содержания кислорода на относительную упругость диссоциации χ гидрида $\text{MeH}_{1,8}$ для различных случаев «блокировки»: I — блокированы две позиции; II — блокированы четыре позиции; III — блокированы восемь позиций. В скобках показано возможное размещение незанятых тетраэдрических позиций.

[9, 28], в которой авторы предположили, что углероду в решетке аустенита доступна только четвертая часть октаэдрических позиций, т. е. углеродные атомы занимают фактически только центры элементарных ячеек γ -железа.

Нетрудно показать, что парциальная конфигурационная энтропия элемента внедрения в растворе имеет вид

$$\bar{S}_B^h = -R \ln \frac{x_B}{z_B - (z_B + 1)x_B}, \quad (3.56a)$$

где z_B — координационное число позиций внедрения. В ОЦК решетке, например, $z_B = 6$ для тетраэдрических и $z_B = 3$ для октаэдрических позиций; в ГЦК — соответственно $z_B = 2$ и $z_B = 1$.

Как и в случае выражений (3.30) — (3.33), можно записать выражения для конфигурационной энтропии, отражающие переход атомов внедрения из одной подрешетки в другую. Так, для обратимого перехода из тетраэдрической подрешетки в октаэдрическую

$$\bar{S}_B^h = -R \ln \frac{x_B}{z_T + \beta z_0 - (1 + z_T + \beta z_0) x_B}, \quad (3.56б)$$

где z_T и z_0 — координационные числа в тетраэдрической и октаэдрической подрешетках, β — доля занятых элементом внедрения мест в октаэдрических позициях. А для необратимого перехода

$$\bar{S}_B^h = -R \left[\varphi \ln \frac{\varphi x_B}{z_0 - (z_0 + \varphi) x_B} + (1 - \varphi) \ln \frac{(1 - \varphi) x_B}{z_T - (z_T + 1 - \varphi) x_B} \right], \quad (3.56в)$$

где φ — доля атомов, перешедших в октаэдрическую подрешетку.

Однако выражения (3.56) в большинстве случаев для широкого интервала составов не реализуются, ибо, например, максимальная концентрация водорода в ОЦК металлах должна была бы соответствовать формуле MeH_6 . В простейшем случае эффект «блокировки» учитывается в виде

$$\bar{S}_i^h = -R \ln \frac{x_i}{z_i - (z_i + g) x_i}, \quad (3.57)$$

где $g - 1$ — число заблокированных позиций внедрения вокруг одной занятой. Физическая причина «блокировки» заключается в наличии взаимодействия между внедренными атомами, расположенными в близлежащих междоузлиях. Такое взаимодействие может быть обусловлено как возникновением упругих искажений, так и изменением электронной плотности. Очевидно также, что величина g должна зависеть по крайней мере от состава. В литературе описано несколько попыток учесть зависимость g от состава (например, [9, 29]). Так, в работе [29] табулированы

полученные численными методами значения g для растворов водорода в ОЦК решетке трех предельных составов — $\text{MeH}_{1,0}$, $\text{MeH}_{1,5}$ и MeH_3 . Для сравнения укажем, например, что для $\text{MeH}_{1,5}$ g меняется от 7 примерно до 5 (при $\text{MeH}_{1,0}$). Сопоставление расчетных парциальных конфигурационных энтропий водорода в системах $\text{Zr}—\text{H}$, $\text{Ta}—\text{H}$, $\text{Nb}—\text{H}$, $\text{V}—\text{H}$ с экспериментальными значениями обнаружило удовлетворительное совпадение результатов.

Изучение растворов кислорода в гексагональных модификациях переходных металлов IV группы (Ti, Zr, Hf) выявило тем не менее, что вплоть до концентрации 20—30 ат. % выражения (3.56) справедливы и «блокировку» можно не учитывать [30]. С другой стороны, для разбавленных растворов водорода в переходных металлах предполагается также возможность существования наряду с одиночными спаренных водородных атомов [31]. Парциальная конфигурационная энтропия водорода записывается для этого случая так:

$$S_{\text{H}}^h = -R \left[\frac{2x - x''}{x} \ln \frac{x - 2x''}{z_i} - \frac{x''}{x} \ln \frac{2x''}{sz_i} \right], \quad (3.58)$$

где x'' — концентрация водородных пар, s — количество пространственных ориентаций этих пар (принимаемое обычно равным 10).

Выяснение конфигурационного вклада в концентрационное изменение термодинамических свойств представляется весьма важным, поскольку это позволяет выделить неконфигурационные слагаемые, связанные с физико-химическими свойствами и электронным строением фаз. Однако приведенные выше выражения для парциальной конфигурационной энтропии (3.56)—(3.58) не могут быть безоговорочно использованы для всех элементов внедрения, и этот вопрос нуждается в дополнительном изучении*). Рассмотрим сведения об избыточных термодинамических функциях и о неконфигурационных вкладах.

*) Мы не будем приводить здесь выражения для активности компонентов в трехкомпонентных растворах внедрения — эти выражения аналогичны (3.37)—(3.39) (см., например, [3, 8]).

§ 3. Избыточные термодинамические функции

Выпишем для удобства и напомним некоторые термодинамические соотношения. Относительные парциальные и интегральные молярные величины имеют вид

$$\begin{aligned}\Delta H_i &= \bar{H}_i - H_i^0, \quad \Delta S_i = \bar{S}_i - S_i^0, \\ \Delta F_i &= \bar{F}_i - F_i^0 = RT \ln(p_i/p_0); \end{aligned} \quad (3.59)$$

$$\begin{aligned}\Delta H &= H - (x_1 H_1^0 + x_2 H_2^0) = x_1 \Delta H_1 + x_2 \Delta H_2, \\ \Delta S &= S - (x_1 S_1^0 + x_2 S_2^0) = x_1 \Delta S_1 + x_2 \Delta S_2, \\ \Delta F &= F - (x_1 F_1^0 + x_2 F_2^0) = x_1 \Delta F_1 + x_2 \Delta F_2, \end{aligned} \quad (3.60)$$

где ΔH_i , ΔS_i , ΔF_i — относительные парциальные энтальпия, энтропия и свободная энергия; ΔH , ΔS , ΔF — относительные интегральные молярные величины (энтальпия, энтропия и свободная энергия смешения); H_i^0 , S_i^0 , F_i^0 — термодинамические характеристики чистых веществ; H , S , F — термодинамические характеристики соединений (сплавов). Отклонение парциальной или интегральной термодинамической величины от соответствующей величины для совершенного (идеального) раствора составляет избыточную термодинамическую функцию. Для совершенных растворов, как известно, $\Delta H = 0$, $\Delta S = -R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)$, $\Delta V = 0$ и $\Delta F = T \Delta S$, т. е. избыточные значения энтальпии, энтропии и свободной энергии имеют вид

$$\begin{aligned}\bar{H}_i^e &= \Delta H_i, \\ \bar{S}_i^e &= \Delta S_i + R \ln x_i, \\ \bar{F}_i^e &= \Delta H_i - T S_i^e = \Delta F_i - RT \ln x_i; \end{aligned} \quad (3.61)$$

$$\begin{aligned}H^e &= \Delta H, \\ S^e &= \Delta S + R(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2), \\ F^e &= \Delta H - T S^e = \Delta F - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \end{aligned} \quad (3.62)$$

В выражениях (3.61), (3.62) энтропия смешения для совершенных растворов записана в простейшем виде. В принципе конфигурационная энтропия, как отмечалось ранее, может принимать и другие значения. Обычно различают регулярные ($S^e = 0$, $H^e \geq 0$), атермические ($S^e \geq 0$, $H^e = 0$) и квазирегулярные ($S^e \geq 0$, $H^e \geq 0$) растворы. Фигурирующая в выражениях (3.19), (3.26) величина $\Delta F_{\text{см}}$ равна $H^e - T \Delta S^e$. В регулярном приближении $H^e = x(1-x)\Delta\epsilon$, где $\Delta\epsilon = \epsilon_{AB} - \frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2}$ — энергия взаимообмена. При больших отклонениях от идеальности существенное влияние на термодинамические функции оказывает ближний порядок (η). Оценка влияния η на энтропию и энтальпию твердых растворов проводилась в нескольких работах. Так,

$$\Delta H^\eta \approx x(1-x)\Delta\epsilon\eta, \quad (3.63)$$

$$\Delta H^\eta = x(1-x)\Delta\epsilon \frac{1-2\chi - \sqrt{1-4\chi}}{2\chi}, \quad (3.64)$$

$$\Delta S^\eta \approx -x^2(1-x)^2\Delta\epsilon^2/RT^2, \quad (3.65)$$

$$\Delta S^\eta = \frac{1}{T} \Delta\epsilon \frac{1-2\chi - \sqrt{1-4\chi}}{2\chi} - \frac{R}{2} \left[(1-M_1)\Delta\epsilon - \ln \frac{1+M}{2} + M_1 \ln \frac{M+M_1}{1+M_1} - 2x(1-x)\Delta\epsilon \right]. \quad (3.66)$$

$$\begin{aligned} \Delta S^\eta = R \{ & x[x + (1-x)\eta] \ln [x + (1-x)\eta] + \\ & + (1-x)(1-x+x\eta) \ln (1-x+x\eta) + \\ & + 2x(1-x)(1-\eta) \ln (1-\eta) - x[x + (1-x)\eta] \ln x - \\ & - (1-x)(1-x+x\eta) \ln (1-x) \}, \quad (3.67) \end{aligned}$$

где ΔH^η и ΔS^η — вклады в энтальпию и энтропию в связи с наличием ближнего порядка; $1-x$ и x — концентрации компонентов А и В двойного сплава; η — параметр ближнего порядка, равный, как обычно, $1 - P_{AB}/x_B$, P_{AB} — вероятность того, что соседом

атома А является атом В;

$$\chi = (1 - x) x (1 - e^{2\Delta\varepsilon/RT}); M_1 = \sqrt{1 - 4x(1 - x)};$$

$$M = \sqrt{1 - 4x(1 - x)(1 - e^{2\Delta\varepsilon/RT})}.$$

Выражения (3.63), (3.65) получены в работах [32, 33] для условия $\frac{\Delta\varepsilon}{RT} \ll 1$ (т. е. небольшие отклонения от идеальности и высокие температуры); выражения (3.64), (3.66) [34] и (3.67) [35] этого предположения не требуют.

Оценки влияния η на свойства сплавов внедрения развиты также в работах [7, 8]. Так, для разбавленных растворов $\bar{S}_x^\eta = zR \frac{x}{1-x} (1 - e^{2\Delta\varepsilon/zRT})$ [7].

Кроме ближнего порядка, принято рассматривать и другие избыточные вклады в термодинамические функции (см., например, [36, 37]): колебательный вклад, отражающий изменение спектра тепловых колебаний атомов при образовании сплава или соединения (ΔS^v); электронный вклад, возникающий в результате изменения плотности электронных состояний (ΔS^e); магнитный вклад, обязанный своим появлением изменению спинового состояния (ΔS^m). Эти вклады неконфигурационного характера рассматриваются обычно применительно к энтропии. Проявляется их влияние и на энтальпию, однако априорные методы количественных оценок этого влияния детально пока не разработаны*). Для оценки энтропийных вкладов могут быть использованы следующие соотношения:

$$\Delta S^v \approx 3R \ln \frac{\Theta^{\text{адд}}}{\Theta}, \quad (3.68)$$

$$\Delta S^e = \Delta \gamma T, \quad (3.69)$$

$$\Delta S^m = R \ln (\mu + 1), \quad (3.70)$$

*) Пример такого расчета вибрационных вкладов в энтальпию и энтропию приведен для системы Ni—C в работе [38]. Однако оценки для ΔH^v оказались почти вдвое ниже, чем экспериментальные данные.

где Θ — дебаевская характеристическая температура сплава или соединения, $\Theta^{\text{адд}}$ — аддитивное значение этой характеристики, $\Delta\gamma$ — отклонение электронной теплоемкости от аддитивного изменения, μ — атомный магнитный момент. Предполагается, также, что влияние всех вкладов аддитивно.

Таковы основные соотношения для оценки избыточных термодинамических функций*). Определение этих вкладов для растворов и фаз внедрения проводилось в нескольких работах, однако систематических исследований в этом направлении немного. Остановимся на характеристике некоторых из них.

Следует прежде всего отметить, что основным вкладом по порядку величины является, как правило, колебательный. Оценки, выполненные для разбавленных растворов Ag—O , Fe—N [40], а также для Zr—N , Zr—O , Ta—H , Ti—O , показали, что на величину ΔS^v преимущественно оказывает влияние изменение частоты колебаний, а избыточная энтропия, обусловленная напряжениями, возникающими при образовании раствора, невелика. В табл. 3.4 приведены, по данным [41], значения относительных парциальных избыточных энтальпий и энтропий водорода в переходных металлах IV—VI групп**). После обра-

*) В работе [39] обращено внимание на то, что при сравнении экспериментальных данных по парциальным термодинамическим свойствам с теоретическими статистико-термодинамическими величинами нужно принимать во внимание то, что последние получены для условий постоянного объема. Добавочный энтропийный член имеет вид $\frac{\bar{\alpha} \bar{V}_2}{\kappa}$, где $\bar{\alpha}$ — объемный коэффициент термического расширения, $\bar{V}_2$ — парциальный молярный объем неметаллического компонента, κ — сжимаемость.

**) Расчет $\bar{S}_H^e$ проводился по формуле

$$\bar{S}_H^e = \Delta \bar{H}_{HT} \frac{1}{T} - R \ln \left(\frac{p_{H_2}^{1/2}}{x_H} \right) - R \ln z_H,$$

где p_{H_2} — равновесное давление водорода над раствором, величина z_H принималась без учета блокировки, т. е. для условий разбавленных растворов.

ботки этих и других данных было обнаружено, что величины для ОЦК по абсолютной величине выше таковых для металлов ГЦК и ГПУ примерно на четыре энтропийные единицы. Кроме того, для всех металлов выявлена линейная корреляция между $\bar{S}_H^e$ и $\bar{H}_H^e$.

Таблица 3.4

Значения $\bar{H}_H^e$ и $\bar{S}_H^e$
для разбавленных растворов металл — водород

Металл	Температурный интервал, °С	$\bar{H}_H^e$ ккал/г-атом Н	$-\bar{S}_H^e$, э. е.
α -Ti	350—800	—12,1	14,15
	480—950	—10,7	13,09
β -Ti	900—1500	—12,92	16,21
	480—950	—13,6	16,49
α -Zr	450—750	—12,41	13,44
	500—800	—10,9	11,72
β -Zr	500—950	—15,86	17,09
α -Hf	600—880	—8,99	12,26
V	250—550	—6,93	16,5
Nb	350—670	—8,44	17,13
	100—900	—7,90	17,07
	300—1500	—6,40	16,31
Ta	350—630	—8,05	16,93
	300—700	—7,90	16,68
Cr	700—1200	+12,58	11,63
Mo	600—1100	+9,70	15,59
W	1700—2600	+15,6	17,26

Важно также, что независимые оценки $\bar{S}_H^e$ и $\bar{H}_H^e$, выполненные на основе результатов неупругого рассеяния нейтронов, привели к величинам, удовлетворительно совпадающим с данными табл. 3.4. Так, например, для $VH_{0,05}$, $NbH_{0,85}$ и $TaH_{0,7}$, для которых характеристическая температура по Эйнштейну равна 1390, 1730, 1680 °К, величина $\bar{S}_H^e$ составила соответ-

ственно 15,96; 16,54; 16,47 э. е.*). Это свидетельствует опять-таки о том, что основной вклад в избыточную энтропию имеет колебательный характер, а электронный вклад незначителен. В силу того, что локализованные магнитные моменты в растворах внедрения отсутствуют, магнитную составляющую в избыточной энтропии можно не принимать во внимание.

Следует, правда, иметь в виду, что данные табл. 3.4 не учитывают некоторых тонких эффектов. Так, в частности, ранее упоминалось о том, что атомы водорода в разбавленных растворах могут существовать в спаренном состоянии [31]. На рис. 3.7 показаны концентрационные зависимости парциальной энтальпии и энтропии водорода и дейтерия в β -Ti, а также влияние концентрации на частоту колебаний атомов водорода и дейтерия. Последние величины оценивались исходя из предположения, что атомы водорода или дейтерия являются системой трехмерных эйнштейновских осцилляторов. Концентрационные зависимости, как видно, претерпевают аномальное изменение при $x \sim 0,01$ ат.%. Именно при этой концентрации наблюдается (по оценкам) максимальное содержание водородных пар и аномальное изменение конфигурационной энтропии согласно выражению (3.58).

Отметим также, что о возможности образования небольшого числа кластеров в разбавленных растворах дейтерия в ниобии сообщается в нейтроноструктурном исследовании [43].

Интересно, что пересчет частот колебаний водорода и дейтерия ($\nu_H = \nu_D \sqrt{2}$) обнаружил хорошее совпадение результатов только при $x < x_0$ (где x_0 — концентрация, при которой наблюдается максимальная

*) Оценка колебательного вклада в парциальную энтропию водорода может быть проведена из следующего соотношения:

$$\bar{S}_H^V = 3R \left\{ \ln \left[1 - \exp \left(\frac{h\nu}{kT} \right) \right] - \frac{h\nu}{kT} \frac{\exp(-h\nu/kT)}{1 - \exp(-h\nu/kT)} \right\},$$

где h — постоянная Планка, ν — частота колебания водородных атомов (например, [31]).

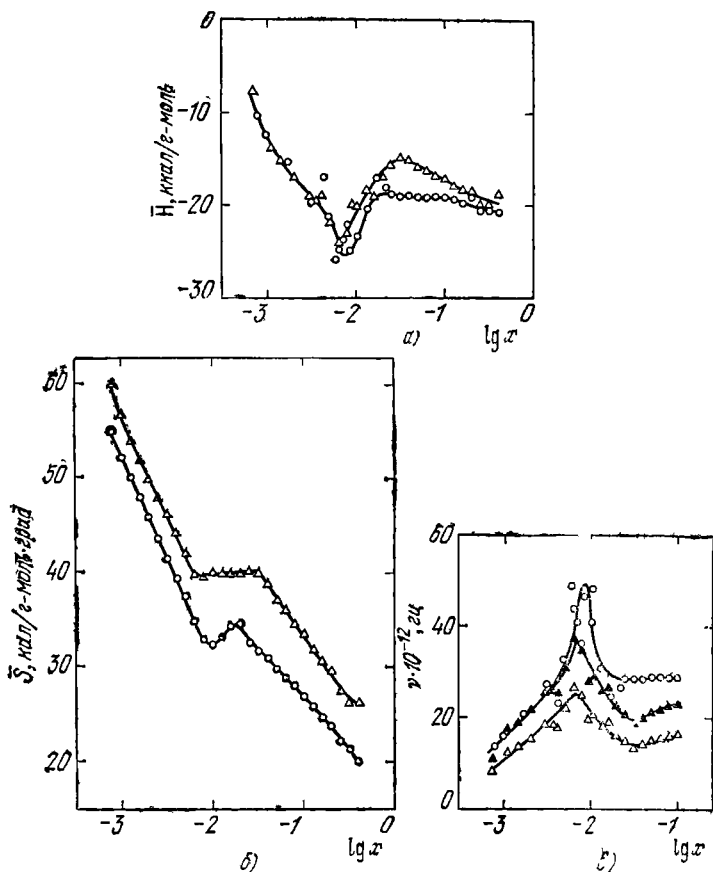


Рис. 3.7. Концентрационное изменение $\bar{H}$ (а), $\bar{S}$ (б) и частоты колебаний ν (в) растворов водорода (O) и дейтерия (Δ) в β -титане (▲) при 917°C.

частота колебаний — рис. 3.7; символ Δ относится к пересчитанным значениям). Этот факт можно связать с «распадом» водородных (дейтеридных) пар в результате взаимного отталкивания.

Данные табл. 3.4 относятся к весьма разбавленным растворам водорода в переходных металлах. Оценки различных вкладов в избыточную энтропию водорода для систем V — H₂, Nb — H₂, Ta — H₂ ($T = 200\text{—}400^\circ\text{C}$, концентрации водорода до MeH_{0,3}) были выполнены в работе [42]. Для всех трех систем величины вибрационной и электронной составляющих, а также добавочного члена [39] оказались примерно одинаковыми — соответственно ~ 3 , $-0,7$ и $1,5$ э. е. Отличие расчетных значений $\bar{S}_H^e$ от экспериментальных данных составило $0,5\text{—}1$ э. е., что можно признать вполне удовлетворительным. Авторы [42] считают, что это отличие связано с неопределенностью в выборе правильной модели для конфигурационной энтропии.

Оценки избыточных вкладов в термодинамические функции соединений переходных металлов с неметаллическими элементами проводились в нескольких работах (например, [6, 44, 45]). Для соединений урана (UC, UN, US, UP) характерны довольно высокие значения электронной теплоемкости и электронный вклад играет определенную роль; кроме того, сульфиды, нитриды и фосфиды урана — фазы, у которых обнаруживаются локализованные магнитные моменты, и поэтому магнитный вклад в энтропию может быть заметным. Так, для US этот вклад в общую энтропию ($18,63$ э. е., $T = 298^\circ\text{K}$) составляет $2,5$ э. е. [44].

В табл. 3.5 приведены рассчитанные значения электронного и вибрационного вкладов в энтропию образования нестехиометрических карбидов ниобия. Эти данные получены на основе измерения электронной теплоемкости и характеристической температуры [46]*), а также термохимической информации [47].

*) В прежней работе одного из авторов [45] для оценок были использованы несколько иные значения электронной теплоемкости и характеристической температуры.

Из таблицы видно, что вибрационный вклад в энтропию образования наиболее существенный, однако в целом различие между рассчитанными значениями ΔS и экспериментальными данными ΔS_{298} ощутимо, особенно для составов, близких к стехиометрии. Это

Таблица 3.5

Значения энтропии, избыточных вкладов, конфигурационной энтропии и энтропии образования нестехиометрических карбидов ниобия (в энтропийных единицах)

Состав	ΔS^e	ΔS^V	ΔS^k	ΔS	S_{298} [47]	ΔS_{298}
NbC _{0,96}	—0,09	—4,35	0,2	—4,25	8,21	—1,67
NbC _{0,91}	—0,12	—3,45	0,37	—3,20	8,07	—1,75
NbC _{0,86}	—0,15	—3,35	0,52	—2,97	7,95	—1,80
NbC _{0,83}	—0,16	—3,14	0,55	—2,75	7,89	—1,82
NbC _{0,77}	—0,17	—2,94	0,69	—2,42	7,76	—1,87

может быть обусловлено как оценочным характером выражений (3.68), (3.69), так и неучитываемым влиянием упорядочения. Дебаевское приближение, которое лежит в основе выражения (3.68), лишь схематично отображает характер фононного спектра таких двухатомных тел, как карбиды и другие фазы внедрения.

Проиллюстрировать влияние избыточных термодинамических функций можно и на примере гидрида циркония (рис. 3.8) [6]. Для ϵ -фазы этого соединения (см. также рис. 2.5) характерно то, что вплоть до $H/Zr = 1,8$ значения $\bar{S}_H^e$ малы по абсолютной величине и слабо зависят от содержания водорода, т. е. в этом интервале концентраций изменение $\bar{S}_H^e$ определяется в основном конфигурационной энтропией. Правда, дальнейшее изменение концентрации приводит к некоторому повышению $\bar{S}_H^e$. Однако для δ -фазы ($ZrH_{1,45-1,7}$) изменение $\bar{S}_H$ вовсе не определяется $\bar{S}_H^k$ и зависимость $\bar{S}_H^e$ от концентрации имеет довольно резкий характер, отличный от такового для ϵ -фазы.

Существенно, что это отличие в характере изменения $\bar{S}_H^e$ для δ - и ϵ -фаз проявляется и в физических свойствах, что отмечалось ранее (рис. 211). Для ϵ -фазы характерны преимущественно электронная проводимость, слабое изменение магнитной восприимчивости в зависимости от концентрации и увеличение электросопротивления с отклонением от стехиометрии. Умень-

шение же содержания водорода в δ -фазе сопровождается появлением дырочной проводимости, уменьшением электросопротивления и резким повышением магнитной восприимчивости. Приведенные соображения качественно свидетельствуют в пользу различий в значениях $\bar{S}_H^e$ для δ - и ϵ -фаз. Количественные оценки получить трудно в связи с отсутствием необходимых данных об изменении соответствующих свойств в области гомогенности гидроида циркония. Тем не менее можно отметить, что, судя по результатам неупругого рассеяния

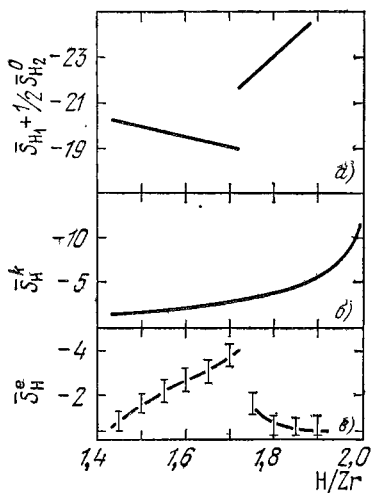


Рис. 3.8. Концентрационная зависимость относительной парциальной (а), конфигурационной парциальной (б) и избыточной парциальной (в) энтропии водорода для гидроида циркония.

нейтронов, частоты колебаний водородных атомов в δ - и ϵ -фазах различны и колебательная энтропия у δ -фазы выше, чем у ϵ -фазы [48].

К настоящему моменту накоплен некоторый материал об избыточных термодинамических функциях трехкомпонентных фаз внедрения — псевдобинарных растворов.

Впервые, насколько известно, оценки теплот смещения в псевдобинарных карбидных раство-

рах были выполнены в работах Руди [49]. Рассматривая равновесие в двухфазных областях, диаграммы состояния и минимизируя свободную энергию смеси фаз, можно получить соотношение

$$RT \ln \frac{x_C}{x_A} \frac{x_{AB}}{x_{CB}} = (F_{CB} - F_{AB}) - (F_C^0 - F_A^0) - \Delta \epsilon^{AC}(1 - 2x_C) + \Delta \epsilon^{AB-CB}(1 - 2x_{CB}), \quad (3.71)$$

где x_C и x_A — атомные доли металлических компонентов С и А в сплаве А — С, x_{AB} и x_{CB} — молярные доли соединений АВ и СВ в псевдобинарном растворе АВ — СВ, F_{CB} , F_{AB} — свободные энергии образования этих фаз, $F_{C,A}^0$ — свободные энергии металлических компонентов, $\Delta \epsilon^{A-C}$, $\Delta \epsilon^{AB-CB}$ — энергии взаимообмена в соответствующих твердых растворах. Собственно, соотношение (3.71) дает указание о направлении конод — линий двухфазного равновесия — в двухфазной области АВ — СВ + А — С (рис. 3.9). Если

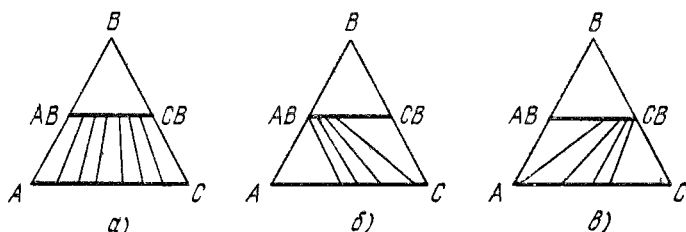


Рис. 3.9. Схема диаграммы состояния с полной взаимной растворимостью соединений АВ и СВ, а также металлов А и С:

а) $\Delta F_{AB} \sim \Delta F_{CB}$; б) $|\Delta F_{AB}| > |\Delta F_{CB}|$; в) $|\Delta F_{AB}| < |\Delta F_{CB}|$.

свободная энергия образования фазы СВ, например, существенно по абсолютной величине выше таковой для фазы АВ, то коноды должны быть направлены от соединения СВ к металлу А, и наоборот, как это показано на рис. 3.9. Три последних члена в соотношении (3.71) играют подчиненную роль, однако анализ тщательно построенных диаграмм состояния дает возможность, исходя из координат конод, оценить значение энергии взаимообмена в псевдобинарном

растворе. Правда, для этого требуется знание $\Delta\epsilon$ для металлического твердого раствора; иногда прибегают к допущениям: $\Delta\epsilon^{A-C} \approx 0$ или $\Delta\epsilon^{A-C} \approx \Delta\epsilon^{AB-CB}$.

Следует помнить об оценочном характере таких определений, имея в виду и регулярное приближение, и отсутствие учета изменения свойств в области гомогенности псевдобинарных соединений. Последнее обстоятельство можно, конечно, учесть, используя выражения типа (3.19).

Другой метод оценки величин $\Delta\epsilon$ в псевдобинарных карбидных растворах предложен в работе [45]. Он основан на рассмотрении бинарных диаграмм состояния $Me - C$; рассматривается с использованием подхода [4] равновесие нестехиометрического карбида и жидкого расплава, который принимается регулярным. Такое равновесие может быть записано в виде

$$F_B^0 - F_{B+} + RT \ln \frac{x_{SL}}{1 - 2x_{SL}} = \\ = F_B^L + RT \ln x_{LS} + \Delta\epsilon (1 - x_{LS})^2, \quad (3.72)$$

где x_{SL} — атомная доля углерода в твердом карбиде, находящемся в равновесии с жидкостью (линия солидус), x_{LS} — атомная доля углерода в расплаве на линии ликвидус, F_B^0 , F_B^L — свободные энергии углерода в твердом и жидком состояниях, $\Delta\epsilon$ — энергия взаимного обмена в системе металл — углерод. Значения $\Delta\epsilon$ для некоторых карбидов приведены в табл. 3.6; как видно, эти величины существенно отрицательны, причем наблюдается линейная корреляция между $|\Delta\epsilon|$ и максимальной (для области гомогенности) температурой плавления карбидов.

Для энергии взаимного обмена в псевдобинарных карбидных системах можно в первом приближении принять $\Delta\epsilon^{AB-CB} \approx |\Delta\epsilon^{A-B} - \Delta\epsilon^{C-B}|$. Такое соотношение предполагает также, что энергии взаимного обмена в жидком и твердом состояниях равны. Но этот метод оценки $\Delta\epsilon$ не дает, правда, прямых указаний на знак $\Delta\epsilon$.

Из прямых экспериментальных методов определения $\Delta\varepsilon$ для трехкомпонентных фаз внедрения, помимо термодинамических методов (измерение упругости паров, термохимические исследования и метод ЭДС), в последнее время начинает распространяться метод,

Т а б л и ц а 3.6

Энергии взаимообмена для некоторых карбидов [45]

Карбид	$-\Delta\varepsilon, \text{ккал/г-атом}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{K}$
UC	$37,2 \pm 0,2$	2800
ZrC	42 ± 2	3710
NbC	45 ± 2	3880
HfC	46 ± 1	4200
TaC	46 ± 1	4250

использующий диффузное рассеяние рентгеновских лучей. Первые работы в этом направлении были проведены одним из авторов с сотрудниками [50, 51] (см. также главу I). Как известно, характер угловой зависимости интенсивности диффузного рассеяния рентгеновых лучей однозначно определяет отсутствие корреляции ($\eta=0$), наличие ближнего расслоения или сегрегаций ($\eta>0$) и, наконец, ближнее упорядочение ($\eta<0$).

На рис. 3.10 приведены интенсивности диффузного рассеяния рентгеновых лучей твердыми растворами ZrC — HfC и TiC — WC [50, 52]. Для первого из них характерно расслоение, которое, однако, исчезает при длительном отжиге либо при повышении температуры. Для TiC — WC, наоборот, наблюдается существенное упорядочение, параметры ближнего порядка отрицательны. Интересно также, что для HfC — ZrC, TaC — NbC параметры ближнего порядка положительны для первых двух координационных сфер, а значение η_3 для третьей координационной сферы отрицательно и мало по абсолютной величине. Для TiC — WC параметры ближнего порядка отрицательны

для первой и третьей координационных сфер, а для второй сферы величина η_2 довольно мала и положительна. Авторы [52] отмечают, что в системе $\text{TiC} - \text{WC}$, в отличие от $\text{ZrC} - \text{HfC}$ и $\text{TaC} - \text{NbC}$, наблюдается сильная тенденция к упорядочению и на параметры ближнего порядка существенное влияние

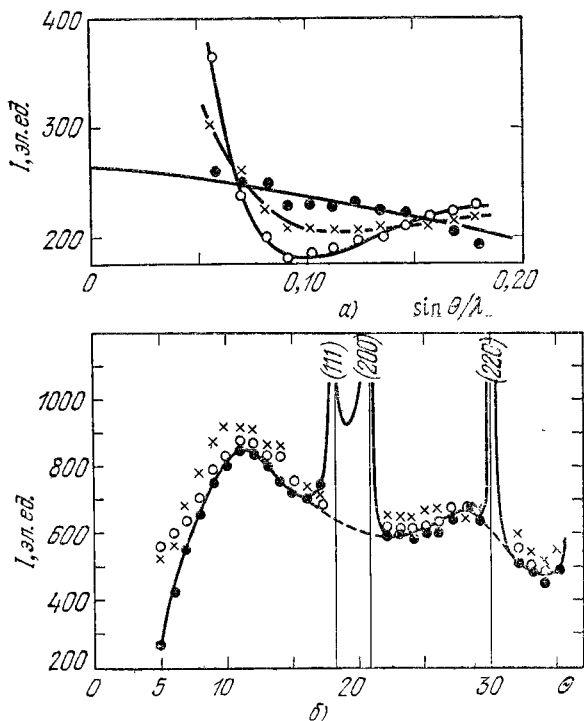


Рис. 3.10. Угловая зависимость диффузного рассеяния рентгеновых лучей твердыми растворами: а) $\text{ZrC} - \text{HfC}$; б) $\text{TiC} - \text{WC}$.

оказывают режимы дополнительного отжига и характер фиксации высокотемпературного состояния: дополнительный отжиг при 2200°C привел даже к росту степени ближнего порядка, а закалка в воде снижает η .

Интересно сопоставление знака η в карбидных и металлических системах. Если для систем Ta — Nb и TaC — NbC, V — Nb и VC — NbC знак η при переходе от металлических сплавов к карбидным не меняется*), то для систем Ti — W, TiC — WC, Ti — Ta, TiC — TaC, V — W, VC — WC, Ti — Nb, TiC — NbC, U — Nb, UC — NbC, подрешетка углерода изменяет знак параметра ближнего порядка и соответственно энергии смещения на обратный [51, 53, 49]. Неизменность знака η пока наблюдалась для некоторых металлических и карбидных сплавов одной группы периодической системы.

В табл. 3.7 приведены результаты определения энергии взаимообмена в карбидных псевдобинарных системах. Как видно, для некоторых растворов результаты определения $\Delta\epsilon$ различными методами совпадают вполне удовлетворительно, учитывая оценочный характер определения. Большие экспериментальные трудности, возникающие при проведении высокотемпературных термодинамических измерений, вносят также некоторую неопределенность в величину избыточных термодинамических функций. Так, для систем UC — UN отмечается идеальное поведение [24, 55] и наличие небольшой энергии взаимообмена [56, 57]. Во многих из исследованных систем наблюдается тенденция к распаду, однако наблюдаются случаи и ближнего упорядочения (TiC — WC).

Сведения об избыточных энтропиях в трехкомпонентных фазах внедрения ограничены. В работе [45] были оценены электронный и колебательный вклады в избыточную энтропию сплавов системы ZrC — UC; оказалось, что эти слагаемые имеют примерно одинаковую величину и различны по знаку. Небольшой колебательный вклад был обнаружен и в результате низкотемпературных измерений теплоемкости в системе UP — US, в то же время для

*) По абсолютной величине энергии взаимообмена в системах Ta — Nb и TaC — NbC [50] близки; это отмечается также для систем Zr — Nb, ZrC — NbC, Zr — U, ZrC — UC, Zr — Hf, ZrC — HfC [16].

Т а б л и ц а 3.7
Энергии взаимнообмена ($\Delta\epsilon$, ккал/г-форм) в карбидных системах определенных различными методами

Система	Оценка из тройных диаграмм состояния	Оценка из двойных диаграмм состояния [45]	Диффузное рассеяние	Исследования активности
UC—ZrC	+6 [49]	$4,8 \pm 2,2$	—	$+6,7 \pm 0,6$ [16]
UC—HfC	+9,6 [49]	$8,8 \pm 1,2$	—	—
UC—NbC	+6,8 [49]	$7,8 \pm 2,2$	—	—
UC—TaC	+8 [49]	$8,8 \pm 1,2$	—	—
VC ₁₋₆ —MoC ₁₋₈	+2 [49]	—	—	—
ZrC—HfC	—	4 ± 3	+3 [50]	$+1,86 \pm 0,3$ [16]
ZrC—TaC	—	4 ± 3	—	—
ZrC—NbC	—	3 ± 4	—	$+6,5 \pm 0,3$ [16]
NbC—TaC	—	—	+2,6 [50]	—
TiC—WC	—	—	—8 [52]	—
TiC—ZrC	+10 [54]	—	—	—
TiC—HfC	+8,5 [54]	—	—	—
VC—NbC	+7 [54]	—	—	—
VC—TaC	+6,4 [54]	—	—	—

эквимольного сплава этой системы величина ΔS° оказалась аномально высокой — 3 э. е. [44].

Величины Δg оказываются полезными для оценочных расчетов по определению температур плавления, скоростей испарения многокомпонентных соединений, а также при анализе диаграмм состояния. Здесь уместно остановиться на работах, посвященных изысканию композиций с высокой температурой плавления. Еще в 1930 г. Агтэ и Альтерум [58] обнаружили, что в системах на основе TaC имеются сплавы с температурой плавления более высокой, чем у индивидуальных карбидов ($4\text{TaC} \cdot 1\text{HfC}$, $8\text{TaC} \cdot 1\text{ZrC}$). Величина $T_{\text{пл}}$ у этих составов была около 4000°C . Впоследствии эти результаты подтвердились в работе [59], причем объяснение высокой температуры плавления сплавов TaC — ZrC и TaC — HfC связывалось с образованием стабильных электронных конфигураций в металлической подрешетке сплавов.

Более детальное исследование температуры плавления в карбидных системах позволило установить, что в процессе определения $T_{\text{пл}}$ происходит обезуглероживание образцов, состав которых смещается от стехиометрического, обладающего более низкой температурой плавления, к нестехиометрическому с более высокой температурой плавления. Влияние добавок HfC и ZrC сказывается преимущественно на повышении скорости испарения и диффузионной подвижности углерода, что и обуславливает повышение температуры плавления у сплавов типа $(\text{Ta}_{0,8}\text{Hf}_{0,2})\text{C}_{0,8}$ и $(\text{Ta}_{0,9}\text{Zr}_{0,1})\text{C}_{0,75}$ ($3900\text{—}4000^\circ\text{C}$ [60]). Отмеченное обстоятельство — высокая температура плавления у сплавов на основе TaC в связи с содержанием углерода — было обнаружено одновременно и независимо в работах [60, 61]. Из известных в настоящее время соединений наибольшей температурой плавления ($3980 \pm 40^\circ\text{C}$) обладает нестехиометрический карбид тантала $\text{TaC}_{0,88 \pm 0,02}$.

Тем не менее возможность появления сплавов в псевдобинарных системах из карбидов, нитридов и других тугоплавких соединений с температурой плавления более высокой, чем у индивидуальных фаз,

принципиально не исключена. Из статистической теории сплавов известно, что появление максимума на кривой плавкости должно иметь место тогда, когда энергия взаимного обмена в твердой фазе выше, чем в жидкой. Собственно, и в системах $\text{TaC}_{0,88} - \text{ZrC}_{0,82}$ и $\text{TaC}_{0,88} - \text{HfC}_{0,94}$ высокая температура плавления для некоторых сплавов, равная или близкая к температуре плавления $\text{TaC}_{0,88}$, свидетельствует об отклонении этих систем от идеальности (см. также табл. 3.7). Однако методы априорных оценок $\Delta\epsilon_{\text{ж}}$ и $\Delta\epsilon_{\text{тв}}$ не развиты и предсказывать появление композиций с высокими $T_{\text{пл}}$ довольно трудно. В системах $\text{ThC} - \text{ThN}$ и $\text{UC} - \text{UN}$ обнаружены сплавы с температурой плавления более высокой, чем у исходных карбидов и нитридов: у $\text{ThC}_{0,35}\text{N}_{0,65}$ $T_{\text{пл}} = 2920^\circ\text{C}$, у $\text{UC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$ $T_{\text{пл}} = 2910^\circ\text{C}$ [57]. Большинство систем из карбидов и нитридов, образующих при высоких температурах непрерывный ряд твердых растворов, имеют сигарообразный вид ($\text{TiC} - \text{ZrC}$, $\text{TiC} - \text{HfC}$, $\text{VC} - \text{NbC}$, $\text{NbC} - \text{MoC}$, $\text{ZrC} - \text{UC}$, $\text{NbC} - \text{UC}$, $\text{TaC} - \text{MoC}$, $\text{TaC} - \text{TaN}$, $\text{TiC} - \text{MoC}$ и др.). Часть из них при охлаждении претерпевает, как уже отмечалось ранее, распад, но в связи с тем, что энергии взаимного обмена (табл. 3.7) для многих объектов невелики и соответственно температуры распада невысоки, последний часто не реализуется в связи с низкой диффузионной подвижностью в тугоплавких фазах.

Рассмотрим также применительно к карбидным системам влияние энергии взаимного обмена на испарение в вакууме при высоких температурах [14].

Если пар над карбидом считать смесью идеальных газов, то

$$F_i - F_i^0 = RT \ln \frac{\bar{p}_i}{p_i^0}, \quad (3.73)$$

где $\bar{p}_i$ и p_i^0 — равновесные давления паров i -компонента над исследуемой фазой и над веществом в стандартном состоянии.

Уравнения конгруэнтности для фазы $(A_{1-y}C_y)_{1-x}B_x$ имеют вид

$$\frac{\Lambda_A \bar{p}_A}{\sqrt{m_A} (1-x)(1-y)} = \frac{\Lambda_C \bar{p}_C}{\sqrt{m_C} y(1-x)} = \frac{\Lambda_B \bar{p}_B}{\sqrt{m_B} x}, \quad (3.74)$$

где m_A , m_B , m_C — атомные веса, а Λ_A , Λ_B , Λ_C — коэффициенты испарения компонентов А, В, С.

Ввиду сложного характера зависимости парциальных давлений паров от состава, система уравнений (3.74) допускает, как правило, лишь численное решение. Ниже рассматривается только уравнение для металлических компонентов:

$$\frac{\Lambda_A \bar{p}_A}{\sqrt{m_A} (1-x)(1-y)} = \frac{\Lambda_C \bar{p}_C}{\sqrt{m_C} y(1-x)},$$

которое с учетом (3.73) и (3.74) можно переписать в следующей общей форме:

$$\frac{1}{1-x} \frac{\partial F}{\partial y} = RT \ln \frac{\Lambda_A}{\Lambda_C} \sqrt{\frac{m_C}{m_A}} \frac{y}{1-y}. \quad (3.75)$$

В идеальных растворах зависимость $F(y)$ имеет вид

$$F(y) = \Phi_1(x, T) + \Phi_2(x, T)y + RT(1-x)[y \ln y + (1-y) \ln(1-y)]. \quad (3.76)$$

Если подставить (3.76) в (3.75), то величина y выпадает из уравнения и, следовательно, оно может удовлетворяться при некотором значении x и определенной температуре только случайным образом. Это практически исключает возможность экспериментального обнаружения конгруэнтного испарения в идеальных растворах. Отсюда следует, что конгруэнтное испарение связано с неидеальностью системы.

В модели регулярного раствора уравнение конгруэнтности для металлических компонентов имеет решение

$$y^* = \frac{1}{2} \left[1 \pm \frac{M(x, T)}{\Delta \varepsilon} \right], \quad (3.77)$$

где параметр M принимает различные значения в за-

висимости от того, какое приближение для модели карбидного раствора используется. Например, с использованием выражений (3.23) и (3.25) формулы для M соответственно запишутся следующим образом [15]:

$$M(x, T) = 2\Delta F_{CB} - 2\Delta F_{AB} - 2\Delta H_{CB} + 2\Delta H_{AB} + \\ + 2\Delta H'_{CB} - 2\Delta H'_{AB} + RT \ln \frac{\Lambda_C}{\Lambda_A} \sqrt{\frac{m_A}{m_C} \frac{p_C^0}{p_A^0}},$$

$$M(x, T) = RT \ln \frac{\Lambda_C}{\Lambda_A} \frac{\bar{p}_C^{CB}}{\bar{p}_A^{AB}} \left[\frac{a_B^{CB}}{a_B^{AB}} \right]^{\frac{x}{1-x}} \sqrt{\frac{m_A}{m_C}}.$$

Как видно, значение y^* в рассматриваемой модели определяется соотношением величины $M(x, T)$ и энергии взаимнообмена $\Delta\epsilon$, которая является в данном случае единственным параметром, характеризующим неидеальность системы. Имеющие физический смысл ($0 \leq y \leq 1$) решения получаются лишь при $|\Delta\epsilon| \geq |M|$, причем как при положительном, так и при отрицательном $\Delta\epsilon$.

Рассмотрим теперь устойчивость конгруэнтного испарения. Запишем с этой целью граничные условия к диффузионной задаче об испарении цилиндрического образца. Они имеют вид

$$-N_s D_B \frac{\partial}{\partial r} \frac{x}{1-x} - N_s \frac{x}{1-x} V_\sigma = G_B, \\ -N_s D_C \frac{\partial y}{\partial r} - N_s y V_\sigma = G_C. \quad (3.78)$$

и отражают равенство потоков компонентов из объема образца к поверхности и от поверхности во внешнюю среду. Здесь r — радиальная координата с положительным направлением от центра образца к поверхности, N_s — суммарная плотность атомов в металлической подрешетке, G_B и G_C — атомные скорости испарения В- и С-компонентов, D_B и D_C — коэффициенты диффузии. В обоих уравнениях первый член представляет собой диффузионный поток, а второй учитывает конвективный вклад, связанный с пе-

ремещением (со скоростью $\mathcal{F}_\sigma$) поверхности образца при испарении. Для растворов карбидов естественно считать, что движение поверхности определяется испарением металлических атомов, поэтому

$$\mathcal{F}_\sigma = -\frac{1}{N_s} (G_A + G_C). \quad (3.79)$$

Подставляя (3.79) в (3.78), получим

$$\begin{aligned} -N_s D_B \frac{\partial}{\partial r} \frac{x}{1-x} &= G_B - \frac{x}{1-x} (G_A + G_C), \\ -N_s D_C \frac{\partial y}{\partial r} &= G_C - y (G_A + G_C). \end{aligned} \quad (3.80)$$

Если начальный состав образца таков, что правые части уравнений (3.80) обращаются в нуль:

$$\begin{aligned} G_B &= \frac{x}{1-x} (G_A + G_C), \\ G_C &= y (G_A + G_C), \end{aligned} \quad (3.81)$$

то градиенты концентраций не возникают и имеет место конгруэнтное испарение.

Для устойчивости необходимо, чтобы при малых отклонениях состава образца от конгруэнтного возникли градиенты концентраций, уменьшающие разницу между исходным и конгруэнтным составами. Мы получаем, таким образом, из (3.80) условия устойчивости

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[G_B - \frac{x}{1-x} (G_A + G_C) \right] > 0, \quad (3.82)$$

$$\frac{\partial}{\partial y} [G_C - y (G_A + G_C)] > 0. \quad (3.83)$$

Как следует из их вывода, уравнения (3.81)—(3.83) справедливы и в более общем случае испарения в газовую среду, а также при наличии гетерогенных химических реакций.

Используя известную формулу Лэнгмюра для скорости испарения в вакууме и выражения (3.21), (3.23), (3.25) и (3.73), нетрудно показать, что условие (3.82) выполняется во всей области гомогенности,

а второе сводится к неравенству $\Delta\varepsilon < 0$. Таким образом, мы приходим к выводу, что устойчивое конгруэнтное испарение может осуществляться лишь в растворах карбидов с отрицательной энтальпией смешения. Заметим, что к этому выводу можно прийти и в рамках квазихимического подхода.

Условие $\Delta\varepsilon < 0$ совпадает с условием наличия ближнего упорядочения в металлической подрешетке, конгруэнтного испарения можно ожидать в растворах карбидов, обладающих тенденцией к упорядочению, но не к расслоению. Судя по результатам изучения диффузного рассеяния трехкомпонентных карбидов [51, 52], ближнее упорядочение имеет место в системах $TiC - WC$, $TiC - NbC$, $TiC - TaC$.

Нужно обратить внимание еще на два обстоятельства, следующие из рассмотренной модели. Во-первых, как видно из выражения (3.77), конгруэнтное испарение может иметь место, вообще говоря, лишь в некотором диапазоне температур и концентраций углерода. Во-вторых, если уравнение (3.77) имеет физическое решение при положительной энергии взаимнообмена, должно происходить «антиконгруэнтное» испарение — состав (по металлическим компонентам) «разбегается» в разные стороны от исходного значения.

К настоящему времени накоплено довольно мало экспериментальных данных о закономерностях вакуумного испарения трехкомпонентных тугоплавких фаз. Не исключено также, что конгруэнтное испарение таких объектов может реализоваться в силу кинетических особенностей.

Сами по себе теплоты и энтропии смешения в псевдобинарных карбидных растворах, если учесть все избыточные вклады, в том числе и влияние ближнего порядка по формулам (3.63) — (3.67), относительно невелики по сравнению с теплотами и свободными энергиями образования. Однако эти величины оказывают влияние на характер диаграмм состояния и поведение материалов при высоких температурах. По абсолютной величине теплоты смешения в некоторых карбидных системах близки к таковым для

металлических сплавов; этот факт отмечается в работе [16] как свидетельство близости характера связи в металлических и карбидных сплавах.

Анализ приведенных в данном разделе сведений об избыточных термодинамических функциях свидетельствует о том, что псевдобинарные карбидные системы могут быть отнесены к квазирегулярным растворам, но, учитывая небольшие значения избыточных энтропий, для оценочных расчетов вполне применимо и регулярное приближение. На основе такого подхода записаны выражения (3.21) — (3.25), (3.77), позволяющие проводить оценки термодинамических свойств карбидов. Дальнейшее накопление экспериментальных данных должно уточнить правомочность таких представлений. Крайне полезными в этом отношении были бы и работы по изучению избыточных термодинамических функций не только для карбидных систем, но и для нитридных, гидридных и смешанных (типа оксикарбидных, карбонитридных и др.), информация по которым отсутствует или, во всяком случае, крайне ограничена.

Изменение термодинамических свойств в области гомогенности двухкомпонентных растворов и фаз внедрения не может быть в большинстве случаев описано в рамках регулярного приближения. Величины избыточных термодинамических функций в данном случае довольно значительны и априорный учет их не всегда возможен.

Характер связи и электронное строение металлических сплавов оказывают существенное влияние на закономерности растворимости элементов внедрения. В наибольшей степени этот вопрос изучен применительно к водороду и кислороду. Сравнительно давно было замечено, что растворимость водорода в сплавах переходных металлов в значительной степени зависит от параметра e/A , выражающего количество $(s + d)$ -электронов на атом (например, [62]). Это показано как для сплавов на основе металлов VI группы ($\text{Mo} - \text{Ti}$, $\text{Mo} - \text{Zr}$, $\text{Mo} - \text{V}$, $\text{Mo} - \text{Nb}$), так и для сплавов на основе металлов V группы ($\text{V} - \text{Ti}$, $\text{V} - \text{Cr}$, $\text{V} - \text{Fe}$, $\text{V} - \text{Co}$) [96].

С повышением электронной концентрации сплавов парциальная энтальпия и парциальная энтропия растворения водорода уменьшались по линейному закону. Растворимость водорода практически исчезала для сплавов, у которых $e/A = 5,6$, что совпадало с минимумом плотности состояний на поверхности Ферми. Полагая элементы внедрения донорами электронов для полосы проводимости, можно считать, что в металлах и сплавах с низкой плотностью состояния растворение таких примесей должно вызывать изменение энергии электронов на поверхности Ферми и может быть термодинамически невыгодным.

Попытка оценить изменение свободной энергии при растворении элементов внедрения в сплавах с различной электронной концентрацией была предпринята в работе [63]. Были рассчитаны такие составляющие свободной энергии, как электростатическая энергия взаимодействия положительного экранированного иона водорода с электронами и изменение энергии в результате повышения электронной плотности на уровне Ферми, и др. Зависимость этих характеристик от электронной концентрации оказалась качественно симбатна кривой растворимости.

§ 4. Термические свойства

Под термическими свойствами обычно понимают характеристики, определяемые тепловыми колебаниями решетки,—теплоемкость, коэффициент линейного расширения, фононную составляющую теплопроводности и некоторые другие (характеристическую температуру, параметр Грюнайзена). Все они, естественно, зависят от характера колебательного спектра атомов.

Для фаз внедрения, как и для всяких двухкомпонентных тел, колебательный спектр имеет две характерные области частот — оптическую ветвь в области высоких частот и акустическую ветвь в области низких частот. В первом приближении можно считать, что в оптической ветви колеблются преимущественно легкие (неметаллические) атомы; акустические коле-

бания связаны главным образом с тяжелыми (металлическими) атомами. Чем больше различие в атомных массах, тем шире, естественно, разрыв между этими двумя ветвями.

Динамика решетки фаз внедрения, в особенности гидридов переходных металлов, в последние 10—15 лет интенсивно изучается с помощью неупругого рассеяния нейтронов. Гидриды в этом отношении весьма удобный объект исследования, поскольку малая масса водородных атомов помогает отделить их колебания от движения других атомов; этому способствует также значительное сечение некогерентного рассеяния водорода. В табл. 3.8 приведены результаты определения частот колебаний в некоторых гидридах переход-

Таблица 3.8

Частоты колебания (энергия) атомов
в гидридах переходных металлов в см^{-1} (эв)

Гидрид	Оптическая ветвь	Акустическая ветвь
$\text{TiH}_{1,6-2,0}$	1080 (0,135) [64]; 1135 (0,142) [65]	~ 190 ($\sim 0,024$) [65] ~ 160 ($\sim 0,02$) [65]
$\text{ZrH}_{1,5-2,0}$	1100—1120 (0,137—0,140) [65]	
$\text{VH}_{0,82}$	440 (0,055), 970 (0,12), ~ 1400 ($\sim 0,175$) [66]	
$\text{VH}_{0,8}$	~ 400 ($\sim 0,05$), ~ 880 ($\sim 0,11$) [67]	~ 190 ($\sim 0,024$) [67]
$\text{VH}_{1,71}$	~ 1300 (0,162) [66]	
$\text{NbH}_{0,95}$	~ 960 ($\sim 0,12$), ~ 1360 ($\sim 0,17$) [67]	~ 200 ($\sim 0,025$) [67]
YH_2	1025 (0,128) [68]	140 (0,017) [68]
YD_2	725 (0,09) [68]	~ 160 (0,02) [68]
YH_3	1100 (0,138), 760 (0,095), ~ 500 ($\sim 0,063$) [68]	
YD_3	~ 775 ($\sim 0,097$), ~ 550 (0,069) ~ 330 ($\sim 0,041$) [68]	140 (0,017) [68]
CeH_2	840 (0,105) [69]	140 (0,017) [68]
CeH_3	520 (0,065), 920 (0,115) [69]	~ 120 ($\sim 0,015$) [69] ~ 120 ($\sim 0,015$) [69]
ThH_2	576 (0,072), 960 (0,120) [69]	

ных металлов. Для иллюстрации на рис. 3.11 показаны функции $Q(\epsilon)$ для дигидрида и тригидрида церия [69]. Функция $Q(\epsilon)$ представляет собой функцию распределения квадратов смещений атомов из состояния равновесия при колебаниях в решетке; как показано в работе [70], эта функция совпадает с энергетическими особенностями фононного спектра в оптической области. Таким образом, графики $Q(\epsilon)$, приведенные на рис. 3.11, отображают основные черты фононного спектра гидридов. Для тригидрида церия, как и для тригидрида иттрия, наблюдается расщепление оптической полосы частот. Это связывается с наличием водородных атомов как в тетраэдрических, так и в октаэдрических позициях. Нейтроноструктурные исследования, выполненные в работе

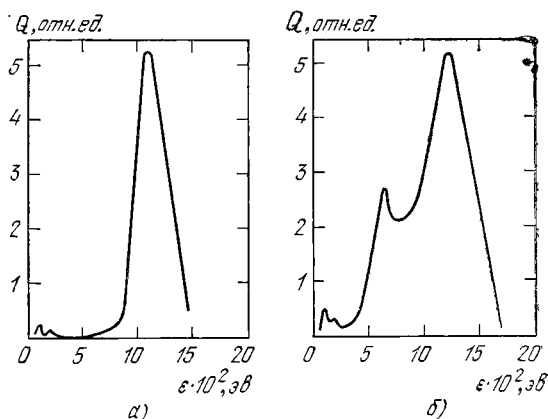


Рис. 3.11. Функции $Q(\epsilon)$ для CeH_2 (а) и CeH_3 (б).

[71], обнаружили, что это соединение имеет пространственную группу $R\bar{3}cl$; атомы дейтерия расположены в двенадцати тетраэдрических и в шести октаэдрических позициях, но эти позиции несколько смещены по отношению к идеальным межузельным положениям в гексагональной плотноупакованной решетке. Не исключено, что это смещение и обуславливает трехкратное расщепление оптической полосы.

Двух- и трехкратное расщепление полосы оптических колебаний отмечено также и для других фаз — гидридов титана и циркония [65], ванадия и ниобия [66, 67], тория [69]. В этих случаях также не исключено расположение водорода в кристаллографически неэквивалентных позициях. Авторы [66] обращают внимание на то, что пики оптических колебаний атомов водорода, расположенных в тетраэдрических позициях находятся в диапазоне частот $950—1150\text{ см}^{-1}$ (см. табл. 3.8) и исследование неупругого рассеяния нейтронов может быть одним из методов идентификации структуры. Однако расшифровка расщепления оптической полосы колебаний не всегда однозначна и вопрос о природе этого расщепления требует дополнительного изучения.

В работе [67] отмечается, что если колебания водорода в решетке гидрида рассматривать как независимые, а расщепление оптической полосы связывать с симметрией искаженного тетраэдра, то в случае $\text{VH}_{0,8}$ и $\text{NbH}_{0,95}$ такая модель является весьма грубым приближением. Предполагается также, что значительная ширина оптических уровней связана с дисперсией, обусловленной в свою очередь существенным взаимодействием типа водород — водород [69]. Некоторые изменения спектр колебаний претерпевает с изменением температуры. Так, в случае $\text{NbH}_{0,95}$ при $T > 220^\circ\text{C}$ (т. е. в разупорядоченном состоянии) наблюдается значительное повышение плотности состояний в акустической области, небольшие изменения проявляются и для оптических ветвей [67], но характерная частота оптических колебаний для TiH_2 в интервале от -79 до $+60^\circ\text{C}$ не меняется [64].

Данные табл. 3.8 об акустических колебаниях свидетельствуют о том, что частота этой ветви для большинства гидридов заключена в интервале $120—200\text{ см}^{-1}$ *), причем переход от гидридов к тригидридам не сказывается на величине акустических коле-

*) Можно добавить, что для гидрида палладия $\text{PdH}_{0,63}$ акустическая частота составляет $\sim 200\text{ см}^{-1}$ ($\sim 0,025\text{ эв}$), а оптическая — 450 см^{-1} ($0,056\text{ эв}$) [72].

баний. Оценка дебаевской температуры из этих данных приводит к величинам Θ , близким для металлов. Так, дебаевская температура для $\text{PdH}_{0,63}$, судя по частоте акустических колебаний, составляет 300°K , а для металлического палладия $\Theta = 275^\circ\text{K}$ [72]; для гидридов ванадия, титана и ниобия также наблюдается близость значений Θ_{MeH} и Θ_{Me} . Спектры колебаний в акустической области для гидридов и дейтеридов подобны [67, 68]. Все это свидетельствует о том, что акустическая ветвь в основном определяется колебаниями металлических атомов.

Интересно проследить отличие в оптических частотах для гидридов и дейтеридов (изотопический эффект). По теории отношение частот колебаний должно быть обратно пропорционально корню квадратному из отношения масс, это и обнаруживается при анализе данных табл. 3.8. Так, в случае дигидридов и тригидридов иттрия отношение частот $\nu_{\text{H}}/\nu_{\text{D}}$ составляет $1,36 \pm 0,08$ [68], что весьма близко к теоретическому значению 1,415. Частоты оптических колебаний для гидридов циркония, иттрия и др., определенные в опытах по неупругому рассеянию нейтронов, хорошо совпадают с результатами калориметрических и инфракрасных исследований. Так, из различия в теплоемкости гидридов и дейтеридов циркония и иттрия следует, что $\nu_{\text{H}}^{\text{ZrH}_2} = 1180 \text{ см}^{-1}$ и $\nu_{\text{H}}^{\text{YH}_3} = 1030 \text{ см}^{-1}$ [73]; эти данные весьма близки к результатам, приведенным в табл. 3.8. Температурная зависимость теплоемкости ZrH_2 и ZrD_2 по этим данным приведена на рис. 3.12. Как видно, до температуры $\sim 120^\circ\text{K}$ значения c_p для гидрида и дейтерида не отличаются; это связано с тем, что при низких температурах вклад эйнштейновских функций в теплоемкость очень мал, все определяется электронным и дебаевским вкладами, которые не зависят от изотопического эффекта. Однако сами по себе результаты неупругого рассеяния нейтронов могут удовлетворительно описывать лишь интегральные по спектру термические характеристики, т. е. теплоемкость и фактор Дебая — Валлера. Обычно используемое в данном случае приближение — суперпозиция дебаевского и эйнштейновского спектров. Пред-

полагается, что водородные атомы колеблются как независимые эйнштейновские осцилляторы. Однако расщепление оптической ветви и ее тонкая структура, заметное уширение пиков и некоторые другие экспериментальные результаты не могут быть объяснены только с помощью идеальной модели Эйнштейна, характеризующейся единственной частотой колебаний протона и не учитывающей, как уже отмечалось ранее, взаимодействия соседних атомов.

Роль дальнего действия сил и, в частности, влияние взаимодействия водородных атомов на ширину оптических пиков отмечается многими авторами. Например, в работе

[74] расчеты фононного спектра ZrH_2 , основанные на динамической модели центральных сил с учетом взаимодействия вторых и третьих соседей, обнаружили хорошее совпадение с экспериментальными данными по теплоемкости и дифференциальному сечению водорода в гидриде циркония.

Когерентное неупругое рассеяние нейтронов было использовано для определения дисперсионных кривых атомных колебаний в тугоплавких карбидах (TaC , NbC , ZrC и др.) [75]. Опыты проводились на монокристаллах для направлений $[100]$, $[110]$ и $[111]$. Типичные дисперсионные кривые оптических и акустических колебаний TaC приведены на рис. 3.13. Как видно, между оптическими и акустическими колебаниями существует довольно большой разрыв. При $q = 0$ частота оптических колебаний у TaC , по сравнению с другими карбидами, самая высокая. Для TaC , NbC , с одной стороны, и для HfC , ZrC , с другой стороны, ход дисперсионных поперечных акусти-

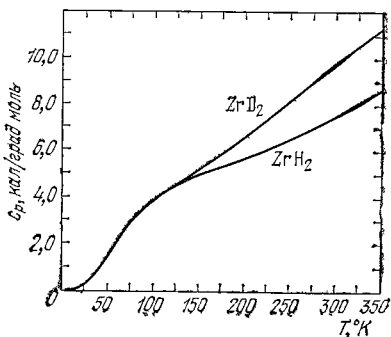


Рис. 3.12. Температурная зависимость теплоемкости дейтерида и гидрида циркония.

ческих кривых оказался существенно неодинаковым. Для TaC и NbC наблюдались осцилляции акустической ветви; для карбидов переходных металлов IV группы таких осцилляций нет. Эти две группы соединений отличаются по количеству валентных электронов и по характеристикам сверхпроводимости — у

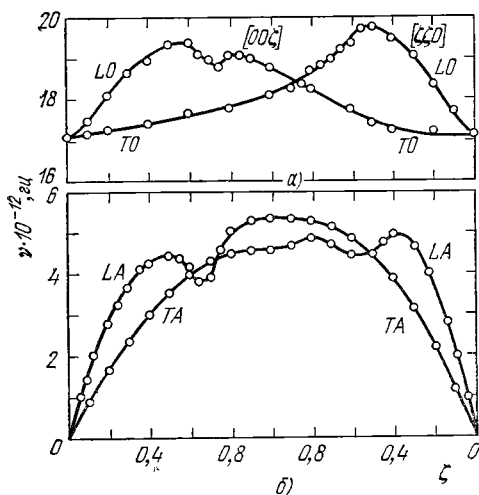


Рис. 3.13. Дисперсионные кривые для TaC: LO TO — продольные и поперечные колебания в оптической ветви (а), LA и TA — то же для акустической ветви (б).

карбидов гафния и циркония сверхпроводимость отсутствует.

Теоретические расчеты дисперсионных оптических и акустических кривых для карбидов переходных металлов были предприняты в работах [76, 77]. Превращение дисперсионных кривых в частотные распределения, отображающие полную картину фононного спектра, требует довольно трудоемкой обработки результатов и пока, насколько известно, не проводилось.

Ранее отмечалось, что в гидридах оптические колебания обусловлены в основном водородными атомами. В карбидах атомы углерода, по всей видимости, принимают участие как в оптических, так и в акусти-

ческих колебаниях. Это, в частности, было учтено при оценке термодинамических характеристик тугоплавких карбидов на основе сведений об инфракрасных спектрах [78, 79]. Температурная зависимость решеточной составляющей теплоемкости нестехиометрических карбидов может быть записана в следующем виде:

$$c_V = \mathcal{D}\left(\frac{\Theta_{Me}}{T}\right) + [1 - \varphi(T)] \frac{x}{1-x} \mathcal{D}\left(\frac{\Theta_C}{T}\right) + \varphi(T) \frac{x}{1-x} \mathcal{E}\left(\frac{\Theta_C^e}{T}\right), \quad (3.84)$$

где $\mathcal{D}\left(\frac{\Theta_{Me}}{T}\right)$, $\mathcal{D}\left(\frac{\Theta_C}{T}\right)$ — дебаевские функции металлических и углеродных атомов, $\mathcal{E}\left(\frac{\Theta_C^e}{T}\right)$ — эйнштейновская функция углеродных атомов, $\varphi(T)$ — доля углеродных атомов, участвующих в оптической полосе, x — как и ранее, атомная доля углерода. Для расчетов c_V по (3.84) частота колебаний для оптической ветви принималась по данным, полученным в исследованиях инфракрасных спектров, с помощью некоторых допущений определялись величины эффективной и парциальных характеристических температур, а также доля углеродных атомов, участвующих в колебаниях эйнштейновского типа. Сопоставление теоретических значений теплоемкости с экспериментальными данными для карбидов ниобия и ванадия в широком интервале температур (300—1800°K) и составов ($MeC_{0,5}$ — $MeC_{1,0}$) обнаружило неплохое соответствие (расхождения составляли не более 5%).

Следует, правда, отметить, что теплоемкость слабо чувствительна к тонким деталям колебательного спектра, и это делает возможным использование достаточно грубых приближений. Так, применение в расчетах одного значения характеристической температуры дает удовлетворительные результаты лишь в области низких температур, где теплоемкость описывается многочленом типа $c_p \approx \gamma T + aT^3$ (γ — элект-

ронная теплоемкость, $a = 234 R\theta^{-3}$). «Однопараметрические» величины Θ — характеристические температуры фаз внедрения, — оцененные различными способами (из измерений теплоемкости, модуля упругости, коэффициента линейного расширения, из рентгеновских данных и рассчитанные теоретически), отличаются между собой и иногда довольно значительно. В табл. 3.9 приведены некоторые из значений Θ

Таблица 3.9

Характеристическая температура некоторых фаз внедрения

Соединение	Величина Θ , °К, оцененная из результатов исследования				
	теплоемкости [46, 73, 86]	модуля упругости [46, 80, 81]	дифракционных исследований [65, 74, 82, 88]	изменения электропроводности [83, 87]	теоретических оценок [84, 85]
ZrC	649	700; 778	587; 468	—	694; 760
ZrN	515	645; 580	523; 288	—	—
ZrH ₂	311,5	—	$\Theta_H^e = 1550$; $\Theta_{Zr} = 220$	325	—
TiO	845	940; 890	740; 940 670	—	934, 955
TiN	636	847; 796	$\Theta_H^e = 1590$,	—	—
TiH ₂	327	—	$\Theta_{Ti} = 270$	100	—

для карбидов, нитридов и гидридов циркония и титана. Как видно из этих данных, расхождения большей частью существенны, что объясняется, с одной стороны, отличиями реального спектра колебаний от дебаевского приближения, а с другой стороны, неодинаковым характером допущений при расчетах Θ по результатам исследования различных свойств. Поэтому пользоваться абсолютными величинами характеристической температуры при выполнении различных оценочных расчетов следует с осторожностью.

Концентрационное изменение Θ в области гомогенности фаз внедрения изучено сравнительно слабо. Исключение составляют лишь данные для $NbC_{0,8-0,95}$

и $TaC_{0,8-0,95}$. Отклонение от стехиометрического состава сопровождается уменьшением характеристической температуры, т. е. относительный вес решеточной составляющей теплоемкости увеличивается [46]. Качественное и тем более количественное объяснение этому факту, с нашей точки зрения, дать довольно трудно, хотя бы потому, что температура плавления в области гомогенности NbC и TaC , как, впрочем, и у многих других карбидов, меняется немонотонно. Ощущается необходимость в полной информации об изменении фононного спектра в области гомогенности.

Сведения о закономерностях изменения другой термической характеристики — коэффициента термического расширения — изложены в монографии [21], и мы здесь на этом останавливаться не будем. Заметим только, что коэффициент Грюнайзена, равный $\frac{3V\alpha_t}{\kappa_V}$ (V — атомный объем, α_t — коэффициент термического расширения; κ — изотермическая сжимаемость) и отражающий изменение частоты колебаний при изменении объема, у фаз внедрения по порядку величины такой же, как у металлов и ионных кристаллов. Для карбидов тантала и ниобия этот параметр меняется с температурой в пределах от 1,2 до 1,5 [89].

Фононная составляющая играет важную роль и в другой термической характеристике кристаллов — в теплопроводности (λ). Величина последней для фаз внедрения зависит не только от электронного вклада. Удельный вес фононной составляющей (λ_p) может колебаться в широких пределах. В отличие от металлов, теплопроводность многих фаз внедрения с повышением температуры (в области высоких температур) растет [46, 90], при этом величина λ_p остается практически температурно независимой. На рис. 3.14 показана температурная зависимость теплопроводности монокристаллов карбида титана в области гомогенности [91]. Эти данные свидетельствуют также о том, что при низких температурах значения λ по абсолютной величине относительно малы (по сравнению с другими кристаллическими телами).

С отклонением от стехиометрического состава теплопроводность увеличивается; правда, с повышением температуры различие в величинах λ для стехиометрических образцов нивелируется, а иногда наблюдается инверсия хода кривых $\lambda = f(T)$. Для нитрида

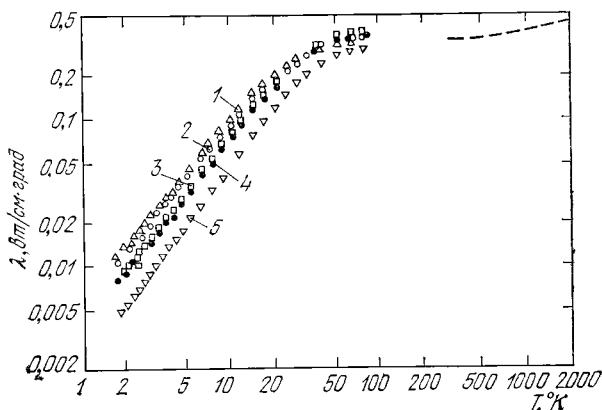


Рис. 3.14. Влияние температуры на теплопроводность монокристаллов TiC: 1 — $\text{TiC}_{0,83}$; 2 — $\text{TiC}_{0,86}$; 3 — $\text{TiC}_{0,915}$; 4 — $\text{TiC}_{0,9}$; 5 — $\text{TiC}_{0,96}$.

титана, по данным [92], появление структурных вакансий в неметаллической подрешетке приводит к снижению λ при комнатной температуре и при высоких температурах *).

Немонотонное изменение λ наблюдается в области гомогенности гидроксида циркония (рис. 3.15) [93]; ход изменения λ соответственно антисимбиотен концентрационной зависимости ρ (рис. 2.11).

Изменение λ в области гомогенности TiC при низких температурах свидетельствует о том, что влияние рассеяния фононов на дефектах структуры в этих условиях невелико и основную роль играет электрон-фононное взаимодействие. Однако с повышением тем-

*) При температуре 400 °C отклонение от стехиометрии не сказывается на λ , но при $T > 400$ °C появление структурных вакансий снижает λ нитрида титана.

пературы влияние структурных дефектов становится определяющим.

Обращает на себя внимание и то, что низкотемпературный максимум λ (рис. 3.14) выражен не сильно и сдвинут для карбидов титана, а также циркония и

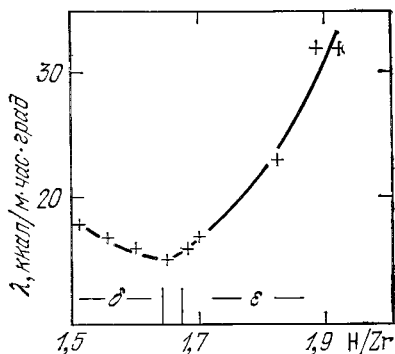


Рис. 3.15. Изменение λ в области гомогенности гидроксида циркония.

ниобия ($\text{NbC}_{0.76}$) в область сравнительно высоких температур. Температурный ход изменения λ карбидов следует в области температур, меньших 10°K , закону $\lambda \sim T^{1.3}$ (в случае простых металлов $\lambda \sim T$, а для диэлектриков $\lambda \sim T^3$). Важно также то, что теплопроводность ниобия $\text{NbC}_{0.96}$ существенно выше в районе температур, когда проявляется сверхпроводимость. Это опять-таки свидетельствует о сильном электрон-фононном взаимодействии.

В работах [90, 91] подробно обсуждаются закономерности изменения теплопроводности карбидов переходных металлов в широком диапазоне температур. Авторы приводят оценки времен релаксации для различных механизмов рассеяния фононов (рассеяние на границах и на дефектах, фонон-фононные и фонон-электронные взаимодействия). Расчеты величин решеточной теплопроводности с привлечением этих оценок и дебаевской модели привели к результатам, хорошо согласующимся с экспериментальными данными для TiC , ZrC и NbC .

Таблица 3.10

Значения коэффициентов в формуле (3.85)

Интервал температур	A	r	τ
$0,1 < T/\theta < 0,7$	466	2,5	-6,92
$0,7 < T/\theta < 5$	0,339	-1,9	0,875

Теплопроводность, как и теплоемкость, не очень чувствительна к тонким особенностям фононного

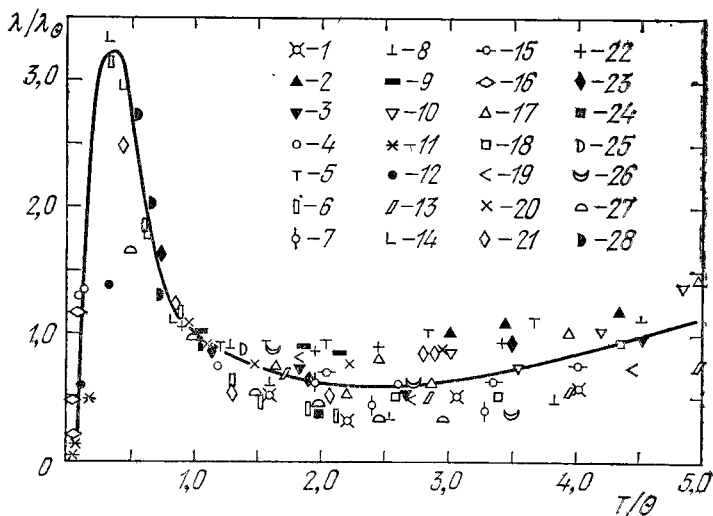


Рис. 3.16. Температурная зависимость теплопроводности: 1 — ZrC; 2 — HfC; 3 — HfN; 4 — TiC; 5 — TiB₂; 6 — TiN; 7 — MoSi₂; 8 — TiC; 9 — VC; 10 — TaC; 11 — NbC; 12 — TiC; 13 — ZrB₂; 14 — TiC; 15 — WSi₂; 16 — ZrC; 17 — NbC; 18 — NbN; 19 — TaN; 20 — Mo₂C; 21 — TiN; 22 — WC; 23 — ZrC; 24 — ZrN; 25 — TiN; 26 — TaB₂; 27 — ZrN; 28 — окислы.

спектра. Это дает возможность для инженерных приложений рассматривать температурную зависимость λ от «однопараметрической» характеристической температуры [94]. Анализ опытных данных по λ для ту-

гоплавких соединений — карбидов и нитридов переходных металлов, а также боридов, окислов и силицидов — позволил предложить следующее выражение для описания температурной зависимости:

$$\lambda/\lambda_0 = A (T/\theta)^r \exp [\tau (T/\theta)], \quad (3.85)$$

где λ_0 — теплопроводность соединений при $T = \theta$; A , r и τ — коэффициенты, принимающие различное значение в интервалах $0,1 < T/\theta < 0,7$ и $0,7 < T/\theta < 5$ (табл. 3.10). Это выражение аналогично теоретической зависимости $\lambda/\lambda_0 \sim (T/\theta)^3 \exp[b(\theta/T)]$, полученной для идеальных диэлектриков [95].

На рис. 3.16 показана зависимость приведенной теплопроводности от приведенной температуры. Максимум λ наблюдается при $T \approx 0,3\theta$. То обстоятельство, что выражение (3.85) правильно отображает характер температурного изменения λ различных соединений — карбидов, боридов, окислов и т. д., — свидетельствует об общности механизма, определяющего тепловое сопротивление в этих фазах.

ДИФфуЗИЯ И СОПУТСТВУЮЩИЕ ЯВЛЕНИЯ В ФАЗАХ ВНЕДРЕНИЯ

§ 1. Введение

Углубленному изучению закономерностей диффузии в фазах внедрения стали уделять внимание лишь последние несколько лет, хотя практически это явление реализовалось и ранее, например, при химико-термической обработке металлов и сплавов. Такая ситуация объясняется прежде всего трудностями в подготовке равновесных объектов для экспериментального изучения диффузионных процессов и особенностями проведения опытов при высоких температурах*). Пониманию особенностей диффузии в фазах внедрения, несомненно, способствовал общий прогресс в развитии феноменологической и микроскопической теории диффузии [5] и выяснение закономерностей влияния структуры материалов на диффузионные параметры [6].

Важную роль в технике играют процессы, протекание которых контролируется диффузией,— спекание, ползучесть, залечивание поверхностных дефектов и др. Помимо само- и гетеродиффузии, диффузионно-контролируемые процессы также будут предметом нашего рассмотрения.

§ 2. Самодиффузия

Анализ самодиффузии в фазах внедрения был предпринят в нескольких работах (например, [7—12]). Обзор результатов изучения диффузии в карбидах и в других тугоплавких соединениях дан в [13, 14].

*) Для сравнения можно, например, отметить, что полученные в ранних работах [1, 2] коэффициенты самодиффузии и гетеродиффузии в карбидах были впоследствии за счет применения совершенных объектов и исключения граничной диффузии «исправлены» на несколько порядков [3, 4].

Следуя [8], т. е. используя метод дырочного газа [5, 15], рассмотрим самодиффузию металлических и неметаллических атомов в фазах внедрения. На рис. 4.1 показана схема диффузионных перемещений атомов в плоскости $\{100\}$ для соединений с гранецентрированной структурой. Отметим прежде всего, что дефектность металлической и неметаллической подрешеток, как правило, существенно неодинакова. Для

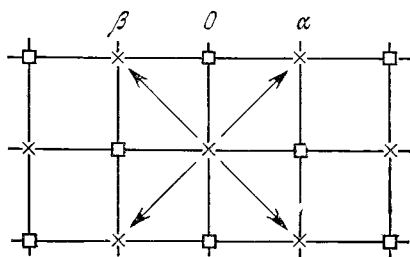


Рис. 4.1. Схема диффузионных перемещений в плоскости $\{100\}$.

большинства гидридов, нитридов и карбидов переходных металлов, содержание примесей кислорода в которых невелико (на уровне нескольких сотых процента), структурные вакансии наблюдаются только в неметаллической подрешетке [14]. Это было, в частности, показано на примере исследования карбидов, нитридов, гидридов, карбогидридов и нитрогидридов циркония [16]. Однако в фазах внедрения, загрязненных кислородом (в оксикарбидах, в оксинитридах и т. д.), структурные дефекты появляются и в металлической подрешетке.

Рассмотрим случай, когда в металлической подрешетке имеются только тепловые вакансии, причем в рассматриваемых квазиравновесных условиях они распределены статистически равномерно и их концентрация равна $c_T^{\text{Me}} = \exp(-E^{\text{Me}}/kT)$, где E^{Me} — энергия образования вакансий, отнесенная к одному узлу металлической подрешетки. В неметаллической подрешетке в квазиравновесных условиях вакансии также могут быть распределены статистически рав-

номерно, но их концентрация складывается из концентрации тепловых вакансий $c_T^C = \exp(-E^C/kT)$ и структурных c_V^C . Для всех фаз внедрения, за исключением строго стехиометрических соединений, при статистическом распределении структурных дефектов практически всегда справедливо неравенство $c_T^C \ll c_V^C$, поэтому концентрацией тепловых вакансий в неметаллической подрешетке можно пренебречь.

В модели разреженного дырочного газа диффузионный поток радиоактивных изотопов углерода может быть описан при помощи составления и анализа диффузионных потоков вакансий. Пусть для примера имеется градиент концентрации радиоактивного изотопа углерода C^{14} в плоскости $\{100\}$ (рис. 4.1). Выберем координатную ось X вдоль направления градиента. Тогда плотность потока вакансий в узле 0 углеродной подрешетки дается выражением, отражающим баланс потоков из данного узла во все соседние и из всех соседних в данный [17]:

$$J^x(0) = \sum_{s=1}^z \{ \rho(s) u_{s0}^x + \rho(0) u_{0s}^x \}, \quad (4.1)$$

где z — координационное число; $\rho(0)$ — равновесная плотность распределения дырок в узле 0, $\rho(0) = c_V(0)/V$ ($1/V$ — количество узлов углеродной подрешетки в единице объема); u_{0s}^x — составляющая средней скорости перемещения дырки из узла 0 в узел s , равная r_{0s}^x/τ_{0s} (r_{0s}^x — векторное расстояние между соответствующими узлами, τ_{0s} — среднее время жизни дырки в узле 0 по отношению к перескоку в узел s); $\rho(s)$ и u_{s0}^x определяются аналогичным образом.

После очевидных преобразований с учетом $r_{0s} = -r_{s0}$ выражение (4.1) приобретает вид

$$J^x(0) = 2^{3/2} \frac{ac_V^C}{V} \left(\frac{1}{\tau_{0\alpha}} - \frac{1}{\tau_{0\beta}} \right), \quad (4.2)$$

где a — период решетки; α и β — узлы справа и слева от рассматриваемого узла 0 (рис. 4.1).

Величина, пропорциональная частоте перескока $\frac{1}{\tau_{oi}}$, может быть представлена в виде

$$\frac{1}{\tau_{0\alpha}} = \frac{1}{\tau_{0\alpha}^*} + \frac{1}{\tau_{0\alpha}^0}, \quad (4.3)$$

где $\tau_{0\alpha}^*$ — среднее время жизни дырки относительно перескока из узла 0 в узел α , меняющейся местами с радиоактивным изотопом C^{14} ; $\tau_{0\alpha}^0$ — то же, но для дырки, меняющейся местами с нормальным изотопом углерода. В условиях самодиффузии все диффузионные параметры системы постоянны и одинаковы как для радиоактивного, так и для нормального изотопа. Исключение составляет лишь частотный множитель v_c , где проявляется изотопный эффект. Однако этим различием можно пренебречь, тогда

$$\begin{aligned} \frac{1}{\tau_{0\alpha}^*} &= c^*(\alpha) v_c \exp(-Q_c/kT) = \\ &= v_c \exp(-Q_c/kT) \left\{ c^*(0) + \frac{\partial c^*(0)}{\partial x} \right\}, \end{aligned} \quad (4.4a)$$

где c^* — концентрация изотопа C^{14} , Q_c — энергия активации движения углеродных атомов (высота потенциального барьера). Аналогично

$$\frac{1}{\tau_{0\beta}^*} = v_c \exp\left(-\frac{Q_c}{kT}\right) \left\{ c^*(0) - \frac{\partial c^*(0)}{\partial x} \right\}. \quad (4.4b)$$

Выражения для $1/\tau_{0\alpha}^0$ и $1/\tau_{0\beta}^0$ имеют идентичный характер, причем градиент $\frac{\partial c^0(0)}{\partial x}$ равен по величине и противоположен по знаку градиенту $\frac{\partial c^*(0)}{\partial x}$. Естественно, что полный поток дырок в условиях самодиффузии равен нулю (т. е. переноса массы нет), но можно выделить поток дырок, связанный только с равным по величине и противоположным по знаку потоком радиоактивных атомов C^{14} . Тогда диффузионный поток C^{14} определится выражением

$$J_{C^{14}}^x \approx -\frac{a^2}{V} c_v^c v_c \exp\left(-\frac{Q_c}{kT}\right) \frac{\partial c^*}{\partial x}, \quad (4.5)$$

откуда

$$D_C \approx a^2 c_V^C v_C \exp\left(-\frac{Q_C}{kT}\right). \quad (4.6)$$

Следует подчеркнуть две особенности выражения (4.6): во-первых, пропорциональность коэффициента диффузии углерода концентрации структурных вакансий и, во-вторых, то, что экспериментально определяемая энергия активации самодиффузии углерода должна соответствовать энергии активации движения. Эти особенности представляются вполне разумными, поскольку вытекают из принятого допущения $c_V^C \gg c_T^C$.

Проведенное выше рассмотрение диффузии углеродных атомов в карбидах предполагает механизм прямого скачка из одной октаэдрической позиции в другую (с происхождением, например, через тетраэдрическую позицию). Однако, в принципе, возможен и другой механизм. Пусть в некотором узле металлической подрешетки имеется тепловая вакансия. Тогда из соседнего узла углеродной подрешетки возможен перескок атома углерода в эту вакансию. Из геометрических соображений (размер металлических атомов больше, чем углеродных) очевидно, что энергия активации перескока углеродного атома в металлическую вакансию значительно меньше, чем энергия активации перехода углерода из одной октаэдрической позиции в другую, поскольку в последнем случае ему нужно «протискиваться» между металлическими атомами, размер промежутка между которыми примерно вдвое меньше диаметра углеродного атома. Однако его положение в узле металлической подрешетки не является положением устойчивого равновесия. Время жизни углеродного атома в таком узле намного меньше, чем время жизни вакансии, образовавшейся в узле углеродной подрешетки, откуда ушел данный атом. Поэтому он может вернуться обратно и нельзя говорить о совершении элементарного акта самодиффузии.

Но ситуация может измениться, если по соседству с тепловой вакансией в металлической подрешет-

ке окажется структурная вакансия в углеродной подрешетке. Вероятность появления такой «бивакансии» отнюдь не мала и во всяком случае больше, чем вероятность появления «бивакансии» из двух тепловых вакансий.

В описанной ситуации возможен эффект последствия (см. [18]), т. е. атом углерода после перехода в вакантный узел металлической подрешетки вместо того, чтобы вернуться в исходное положение, переходит в новое положение устойчивого равновесия и занимает место структурной вакансии в углеродной подрешетке. В результате происходит элементарный акт самодиффузии.

Для учета эффекта последствия при составлении выражения для диффузионного потока надо учесть апостериорную вероятность нахождения по соседству с тепловой вакансией структурной вакансии. Эта вероятность равна c_V^C . Выражение для $J^x(0)$ будет иметь вид (здесь символом 0 отмечен узел в металлической подрешетке, а символами α и β — узлы в углеродной подрешетке справа и слева от узла 0)

$$J^x(0) = \rho_T^{\text{Me}}(0) u_{0\alpha}^x c_V^C(\beta) + \rho_T^{\text{Me}}(0) u_{0\beta}^x c_V^C(\alpha) \approx \approx \frac{a}{2V} c_T^{\text{Me}} c_V^C \left(\frac{1}{\tau_{0\alpha}} + \frac{1}{\tau_{0\beta}} \right). \quad (4.7)$$

Записывая, как и ранее, выражения типа (4.3) — (4.5), получаем

$$D_C \approx a^2 c_V^C v_C \exp(-Q'_C/kT) \exp(-E^{\text{Me}}/kT). \quad (4.8)$$

Сравнение (4.6) и (4.8) показывает, что основное различие этих выражений связано с трактовкой энергии активации. Согласно (4.8) экспериментально определяемая величина энергии активации должна быть суммой энергии образования вакансий в металлической подрешетке и энергии перемещения Q'_C .

Аналогичным образом могут быть рассмотрены особенности самодиффузии металлических атомов в фазах внедрения. Вполне очевидно, что для случая

«использования» углеродных структурных вакансий в элементарных актах самодиффузии металлических атомов выражение для потока будет аналогично (4.7), т. е. коэффициент самодиффузии металлических атомов в этом случае должен быть пропорционален концентрации структурных вакансий в углеродной подрешетке. Однако, как будет видно из дальнейшего, экспериментально этот случай не реализуется — самодиффузия металлических атомов в карбидах протекает автономно и не зависит от дефектности неметаллической подрешетки.

Предпринятый выше анализ самодиффузии углерода в карбидах не учитывал наличия корреляций (ближнего порядка) в неметаллической подрешетке. Как отмечалось в главе II, в нестехиометрических фазах внедрения ближнее упорядочение часто наблюдается в неметаллической подрешетке.

Рассмотрение самодиффузии неметаллических атомов в фазах внедрения с учетом ближнего порядка было предпринято в работе [19]. В приведенных ранее выражениях (4. 4а, б) фигурирует концентрация углерода. Для условий существования ближнего порядка нужно рассматривать условную вероятность нахождения в рассматриваемой позиции (α или β) атома углерода P_C^V при условии, что в соседней позиции 0 рядом находится вакансия, т. е.

$$P_C^V = \frac{P_{CV}}{P_V}, \quad (4.9)$$

где P_{CV} — вероятность обнаружения в двух соседних позициях пары углерод — вакансия, а $P_V = c_V^c$. Согласно [5], выражение для P_{CV} в приближении регулярных растворов может быть записано в виде

$$P_{CV} \approx c_V^c c^*(\alpha) \left(1 + \frac{2c_V^c(\alpha) Z \Delta\varepsilon}{kT} \right), \quad (4.10)$$

где $\Delta\varepsilon$ — энергия взаимообмена.

Дифференцируя (4.10) и выполняя несложные преобразования, можно, как и в случае выражений

(4.5) и (4.6), получить

$$D_C \approx a^2 c_V^e v_C \exp \left(\frac{-Q_C + 4c_V^e (1 - c_V^e) Z \Delta \epsilon}{kT} \right). \quad (4.11)$$

Из (4.11) следует, что эффективная энергия активации самодиффузии углерода в нестехиометрических карбидах ($Z=12$) будет составлять

$$-\tilde{Q}_C = -Q_C + 48c_V^e (1 - c_V^e) \Delta \epsilon, \quad (4.12)$$

т.е. $\tilde{Q}_C$ должно линейно зависеть от $c_V^e (1 - c_V^e)$, а уменьшение или увеличение $\tilde{Q}_C$ в области гомогенности определяется знаком энергии взаимообмена в системе углеродные атомы — структурные вакансии в неметаллической подрешетке.

В принципе изменения параметров самодиффузии в области гомогенности фаз внедрения может быть связано и с изменением силового поля, поскольку меняется период решетки. Однако изменение последнего относительно невелико (менее одного процента).

Проанализируем некоторые экспериментальные результаты по самодиффузии в фазах внедрения. Опытные данные можно разделить на две группы: результаты, полученные с помощью радиоактивных изотопов или так называемых безградиентных методов (например, при анализе спектров ЯМР), и результаты, полученные в опытах по насыщению металлов или нестехиометрических фаз элементами внедрения, т.е. в условиях градиента химического потенциала. В последнем случае для фаз внедрения оцениваются химические или эффективные коэффициенты диффузии, которые отличаются от истинных коэффициентов самодиффузии, определяемых в опытах с использованием радиоактивных изотопов, на величину термодинамического фактора согласно соотношению

$$D_i^* = D_i \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln n_i} \right) = D_i \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln n_i}, \quad (4.13)$$

где D_i^* — химический коэффициент диффузии, γ_i , a_i —

коэффициент активности и активность i -го компонента, n_i — формульный показатель i -го компонента.

Наиболее достоверные результаты опытов первой группы получены для ряда карбидов и гидридов переходных металлов. В табл. 4.1, 4.2 и на рис. 4.2

Таблица 4.1

Параметры самодиффузии в области гомогенности
TiC [20, 21], ZrC и NbC [3]

Состав	Углеродные атомы		Металлические атомы	
	Q_c , ккал/г-форм	D_0 , см ² /сек	Q_{Me} , ккал/г-форм	D_0 , см ² /сек
TiC _{0,97}	95,3	7	176,4	$4,36 \cdot 10^4$
TiC _{0,9}	104,5	10	—	—
TiC _{0,89}	106,8	45,4	176,4	$4,36 \cdot 10^4$
TiC _{0,67} (T < 2080 °C)	109,9	114	176,4	$4,36 \cdot 10^4$
TiC _{0,5}	110,5	190	—	—
Zr(C _{0,966} O _{0,012} N _{0,022}) _{0,97}	108,9	14	172	$1,03 \cdot 10^3$
Zr(C _{0,968} O _{0,011} N _{0,021}) _{0,925}	119,5	19,5	—	—
Zr(C _{0,88} O _{0,11} N _{0,02}) _{0,88}	127,5	61,2	—	—
Zr(C _{0,95} O _{0,01} N _{0,04}) _{0,85}	133	264	—	—
Zr(C _{0,96} O _{0,12} N _{0,028}) _{0,84}	137,5	316	172	$1,03 \cdot 10^3$
Nb(C _{0,95} O _{0,01} N _{0,04}) _{0,97}	94	0,11	127	0,11
Nb(C _{0,965} O _{0,003} N _{0,032}) _{0,915}	96,5	0,21	127	0,11
Nb(C _{0,997} O _{0,001} N _{0,002}) _{0,915}	95,5	0,19	—	—
Nb(C _{0,94} O _{0,004} N _{0,056}) _{0,78}	100	1,47	127	0,11

приведены некоторые из этих данных. Отметим прежде всего то, что для карбидов отклонение от стехиометрии приводит к повышению энергии активации самодиффузии неметаллического компонента (углерода). Для гидридов появление структурных вакансий в неметаллической подрешетке либо сопровождается падением величины $\tilde{Q}_M$ (для гидридов

циркония, титана, гафния) [11, 22—24], либо по данным для $\text{TiH}_{1,3-1,9}$ [12], не приводит к изменению $\tilde{Q}_H$, либо, наконец, для гидрида тантала отмечено повышение энергии активации самодиффузии водорода с отклонением от стехиометрии [25].

На рис. 4.3 показано изменение $\tilde{Q}_i$ в зависимости от $c_V(1 - c_V)$ для областей гомогенности карбидов титана, циркония, ниобия и гидридов титана и циркония. Как видно, во всех случаях наблюдается линейное изменение энергии активации в зависимости от $c_V(1 - c_V)$, т. е. выражение (4.12) качественно подтверждается. Правда, данные для карбидов титана $\text{TiC}_{0,67}$ и $\text{TiC}_{0,5}$ ($\tilde{Q}_C \approx \approx 110$ ккал/г-форм) [20, 26] оказываются существенно ниже, но не исклю-

Таблица 4.2
Изменение энергии активации самодиффузии водорода в области гомогенности гидрида циркония [22]

Состав	$\tilde{Q}_H$, ккал/г-форм
$\text{ZrH}_{1,92}$	12,3
$\text{ZrH}_{1,85}$	11,9
$\text{ZrH}_{1,76}$	11,5

чено, что регулярное приближение (4.10) оказывается малоприемлемым для больших концентраций структурных дефектов либо результаты [20, 26] требуют уточнения. Результат для $\tilde{Q}_C$ в $\text{ZrC}_{0,7}$ ($\tilde{Q}_C \sim \sim 164$ ккал/г-форм), наоборот, является несколько более высоким, нежели можно было бы ожидать, исходя из (4.12). Ранее, в главе III, отмечалось, что в области гомогенности фаз внедрения влияние избыточных термодинамических функций велико и приближение регулярных растворов может не оправдываться. Таким образом, вопросы механизма самодиффузии в нестехиометрических фазах с большим содержанием структурных дефектов нуждаются в дальнейшем изучении.

Тем не менее анализ данных рис. 4.3 представляется довольно интересным. Если для карбидов, как следует из изменения $\tilde{Q}_C$, энергия взаимнообмена $\Delta\varepsilon$ должна иметь отрицательное значение, то для гидридов титана и циркония, если руководствоваться результатами [22—24], $\Delta\varepsilon > 0$, а по данным [12],

$\Delta\varepsilon \sim 0$. С другой стороны, как отмечалось раньше, повышение содержания водорода в области гомогенности β -фазы гидрида тантала приводит к снижению $\bar{Q}_H$ [25], т. е. в этом случае $\Delta\varepsilon < 0$.

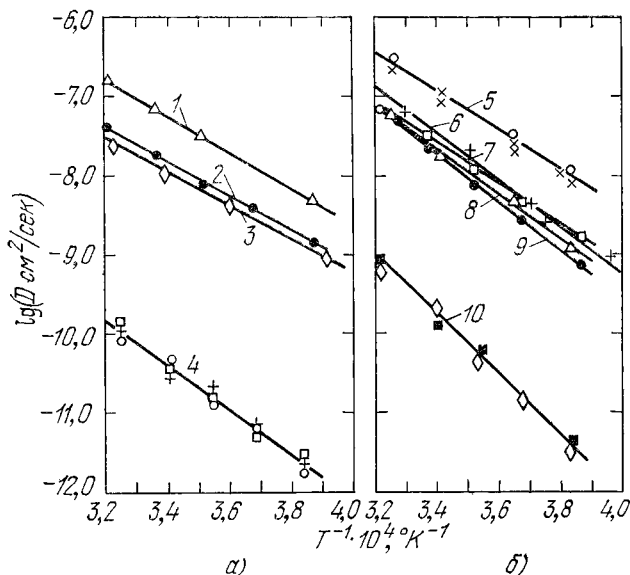


Рис. 4.2. Температурная зависимость коэффициентов самодиффузии углеродных и металлических атомов в карбиде ниобия (а) и в карбиде циркония (б): 1 — $C \rightarrow NbC_{0,78}$; 2 — $C \rightarrow NbC_{0,915}$; 3 — $C \rightarrow NbC_{0,97}$; 4 — $Nb \rightarrow NbC_{0,78-0,97}$; 5 — $C \rightarrow ZrC_{0,97}$; 6 — $C \rightarrow ZrC_{0,85}$; 7 — $C \rightarrow ZrC_{0,925}$; 8 — $C \rightarrow ZrC_{0,88}$; 9 — $C \rightarrow ZrC_{0,84}$; 10 — $Zr \rightarrow ZrC_{0,84-0,97}$.

Воспользовавшись формулой (4.12) и данными рис. 4.3, можно оценить $\Delta\varepsilon$. Так, для ZrC $\Delta\varepsilon \sim -5,5$ ккал/г-форм, для TiC $\Delta\varepsilon \sim -3,5$ ккал/г-форм, для NbC $\Delta\varepsilon \sim -0,8$ ккал/г-форм, для ZrH_2 $\Delta\varepsilon \sim +0,5$ ккал/г-форм, для TiH_2 $\Delta\varepsilon \sim +0,4$ ккал/г-форм. Разумность некоторых из этих величин следует из данных [27] (см. также стр. 76). Так, по результатам структурного анализа нестехиометрических карбидов ($VC_{0,75}$), в первых двух координационных сферах параметры ближнего

порядка отрицательны (т. е. содержание вакансий вокруг заданной вакансии в первых двух координационных сферах существенно меньше, чем при статистическом распределении). Оценка энергии взаимообмена, проведенная исходя из параметров ближнего

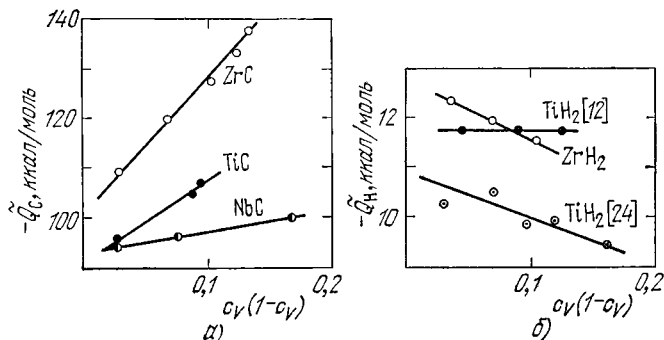


Рис. 4.3. Изменение энергии активации самодиффузии углерода в карбидах (а) и водорода в гидридах (б) (ZrC, NbC [3], TiC [20, 21]; TiH₂ [12, 24], ZrH₂ [22]).

порядка $\left(\eta \sim \frac{2c_C^2 c_V^2 \Delta \epsilon}{kT}; \eta \sim -0,2 \right)$, приводит для карбида ванадия к значениям $\Delta \epsilon$, равным ~ -1 ккал/г-форм, что близко к приведенной выше величине для NbC.

Полезно также сравнить оцененные величины $\Delta \epsilon$ с энергиями парного взаимодействия атомов и вакансий в карбидах и гидридах. То обстоятельство, что $|\Delta \epsilon^{\text{ZrC}}| > |\Delta \epsilon^{\text{NbC}}|$, совпадает с оценкой энергий парного взаимодействия в ZrC и NbC (табл. 3.2 и 3.3).

Насколько известно, изучение возможности ближнего упорядочения водородных атомов для гидридов титана и циркония специально не предпринималось. Однако некоторые косвенные и отрывочные данные, как это отмечалось в главе II, свидетельствуют о том, что в принципе флуктуации в распределении водородных атомов по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям можно ожидать, но этот вопрос требует отдельного изучения.

Параметры самодиффузии металлических атомов в карбидах не зависят от дефектности углеродной подрешетки (табл. 4.1). Это обстоятельство свидетельствует о том, что выражения, аналогичные (4.7) и (4.8), не могут быть использованы для описания самодиффузии металлов в карбидах и углеродные вакансии не принимают участия в диффузионных перемещениях металлических атомов.

Величина предэкспоненциального множителя D_0 для самодиффузии углерода в карбидах, как видно из данных табл. 4.1, возрастает с повышением концентрации структурных углеродных вакансий. При этом темп возрастания более быстрый, чем это следует из соотношения $D_0 \sim c_v$ (4.6). Такое отличие можно объяснить тем, что в выражение для D_0 входят и другие концентрационно зависимые от c_v члены. Поскольку диффузия в углеродной подрешетке карбидов протекает в условиях избыточного содержания структурных вакансий, то в данном случае можно использовать приближение Верта — Зинера для диффузии элементов внедрения [28], согласно которому выражение для D_0 содержит еще член $\exp(\Delta S/R)$, где ΔS — энтропия перемещения атомов. Последняя, в свою очередь, равна $\Delta S \approx -\frac{Q}{\mu_0} \frac{\partial \mu}{\partial T}$, где μ и μ_0 — модули сдвига при данной температуре и при 0°K . С отклонением от стехиометрического состава модули нормальной упругости и сдвига у карбидов переходных металлов уменьшаются [29]. Энтропия перемещения с учетом изменения $\bar{Q}_c$ (табл. 4.1), принимая в области гомогенности значение $\partial \mu / \partial T$, в первом приближении постоянным, должна увеличиваться, чему и обязано резкое повышение D_0 .

Следуя [28] и с учетом (4.6) — (4.8), (4.12), выражения для коэффициентов самодиффузии могут быть записаны

$$D_C \approx f_C a^2 c_{vC}^C \exp\left(\frac{\Delta S_C}{R}\right) \exp\left(-\frac{\bar{Q}_C}{RT}\right), \quad (4.14)$$

$$D_{Me} \approx f_{Me} a^2 v_{Me} \exp\left(\frac{\Delta S_{Me}}{R}\right) \exp\left(-\frac{Q_{Me}}{RT}\right), \quad (4.15)$$

где f_c , f_{Me} — корреляционные множители (для ГЦК решетки, равные $\sim 0,78$). Естественно также, что энтропия и энергия активации самодиффузии металлических атомов содержат, в отличие от ΔS_c и $\bar{Q}_c$, члены, отражающие образование вакансий.

Дополнительно возможность применения приближения Верта — Зинера к самодиффузии в фазах внедрения можно проиллюстрировать следующими примерами. В табл. 4.3 приведены значения энтропий

Таблица 4.3

Величины энтропий активации самодиффузии
(ΔS_i , ккал/г-форм · град), $\Delta S_i/Q_i$
и температурного изменения модуля сдвига в карбидах

Карбид	ΔS_{Me}	$\frac{\Delta S_{Me}}{Q_{Me}} \cdot 10^4$	ΔS_c	$\frac{\Delta S_c}{Q_c} \cdot 10^4$	$\frac{\partial \mu}{\mu_0 \partial T} \cdot 10^4$
TiC _{0,97} [20]	29	1,65	18	1,9	1
ZrC _{0,97} [3]	21,5	1,25	18,5	1,7	0,9
VC _{0,84} [31]	—	—	13	1,5	~ 2 [33]
NbC _{0,97} [3]	3,5	0,3	9	0,95	1,3
UC [32]	24,4	1,55	23,2	2,7	2,6

самодиффузии и отношений $\Delta S_i/Q_i$ в некоторых карбидах *). При анализе этих результатов нужно иметь в виду, что для условий наличия только тепловых вакансий в металлической подрешетке, вероятно, может иметь место соотношение

$$2 \frac{\Delta S_{Me}}{Q_{Me}} \sim \frac{\Delta S_c}{Q_c} \sim \frac{\partial \mu}{\mu_0 \partial T}, \quad (4.16)$$

вытекающее из междоузельного и вакансионного механизмов диффузии в металлах ГЦК [28]. Как видно из данных табл. 4.3, это соотношение подтверждается лишь частично, но, учитывая приближенность

*) Для сравнения укажем, что энтропия активации диффузии углерода в переходных металлах в нескольких раз меньше, чем для карбидов и составляет обычно не более 1—5 э. е. [28, 30].

оценок *), совпадение величин $2 \frac{\Delta S_{\text{Me}}}{Q_{\text{Me}}}$, $\frac{\Delta S_{\text{C}}}{Q_{\text{C}}}$ и независимых определений $\frac{\partial \mu}{\partial T}$ можно признать удовлетворительным и в принципе соотношение (4.16) можно применять для ориентировочного суждения о разумности параметров самодиффузии металлических и неметаллических атомов при их сопоставлении.

Оценки энергии активации самодиффузии в карбидах были предприняты в работах [9, 10]. В. Н. Загрязкин сделал предположение, согласно которому

$$Q_{\text{Me}} \approx Q_{\text{C}} + 2\Delta H, \quad (4.17)$$

где ΔH — теплота образования карбида при 0°K (на один *г-атом*). Это соотношение предполагает, что энергия перемещения в углеродной и металлических подрешетках одинакова, а энергия образования вакансий равна теплоте образования карбида (см. выражение (3.16)). Анализ экспериментальных данных по самодиффузии в карбидах [13, 14, 31, 32] показывает, однако, что соотношение (4.17) оправдывается только в случае самодиффузии ниобия и углерода в карбиде ниобия (табл. 4.1); для карбидов же циркония, титана, урана и ванадия разница между Q_{Me} и Q_{C} существенно отличается от теплоты образования (отличие $2\Delta H$ от $Q_{\text{Me}} - Q_{\text{C}}$ составляет от 15 до 45 ккал/г-форм).

Б. Н. Ошерин проанализировал особенности самодиффузии углерода в карбидах, рассматривая энергию активации как работу против сил, обуславливающих прочность решетки, характеризуемую моду-

*) Коэффициент 2 в (4.16) имеет эмпирический характер. Как подчеркивается в [28], для металлов ОЦК соотношение (4.16) оказалось малоприменимым. Некоторую неопределенность в оценке значений ΔS_{C} и $\Delta S_{\text{Me}}^{\text{M}}$ вносит и отсутствие достоверных сведений о частоте колебаний углеродных и металлических атомов. Оценка ν_{C} и ν_{Me} проводится из данных о характеристической температуре, которые сами по себе весьма приближенны (табл. 3.9).

лем объемной деформации [10]. Выражения для энергии активации самодиффузии углерода в карбидах IV и V групп имеют соответственно вид

$$Q_C = 1,63 \cdot 10^{10} \cdot m a^{-2/3} \theta^2, \quad (4.18)$$

$$Q_C = 1,15 \cdot 10^{10} \cdot m a^{-2/3} \theta^2, \quad (4.19)$$

где m — молекулярный вес, a — плотность упаковки атомов. Различие в выражениях (4.18) и (4.19) заключается в том, что первое из них предполагает диффузию углеродных атомов по октаэдрическим позициям, а второе — основано на допущении о миграции углерода через тепловую вакансию в металлической подрешетке. Хотя в работе [10] получено удовлетворительное совпадение теоретических и экспериментальных результатов определения Q_C , однако выбор значений θ представляется несколько произвольным, учитывая неоднозначность этой величины для фаз внедрения (табл. 3.9). Изменение значений Q_C и θ в области гомогенности также не является симбатным; так, для NbC с отклонением от стехиометрического состава характеристическая температура уменьшается [34], а Q_C растет (табл. 4.1). Поэтому выражения (4.18), (4.19) могут претендовать лишь на оценку значений Q_C для карбидов, близких к стехиометрическим.

Энергия активации самодиффузии углерода в карбидах переходных металлов коррелирует с некоторыми физико-химическими свойствами, в частности с теплотой образования и температурой плавления карбидов [14, 21, 36]. Соотношения $Q_C \sim \Delta H_{298}$ и $Q_C \sim T_{пл}$ существуют в пределах групп периодической системы: для карбидов переходных металлов IV группы $Q_C \sim 2,2 \Delta H_{298}$ и $Q_C \sim 30 T_{пл}$, а для карбидов V группы $Q_C \sim 3,2 \Delta H_{298}$ и $Q_C \sim 26 T_{пл}$. В этих соотношениях для теплоты образования принимаются значения ΔH_{298} стехиометрических соединений, а для температуры плавления — максимальные значения для конгруэнтноплавящихся фаз.

Обсуждение механизма самодиффузии водорода в гидридах было предпринято в работах [11, 12, 25, 35].

Повышение или снижение $\bar{Q}_H$ в области гомогенности гидридов с ростом содержания структурных дефектов связывалось с положительной (гидрид титана [35]) или отрицательной (гидрид тантала [25]) зарядностью водородных атомов. Как уже отмечалось выше, это может трактоваться с позиций наличия ближнего упорядочения или распада в водородной подрешетке. Следует также подчеркнуть, что и сами по себе экспериментальные результаты по самодиффузии водорода в гидридах зачастую противоречивы (см. рис. 4.2). Данные, полученные различными исследователями, не совпадают [11, 12, 22—24], кроме того, результаты изучения самодиффузии стационарными и нестационарными методами ЯМР несколько отличаются. Оценки частоты колебаний ν_H из этих данных приводят в большинстве работ к величинам, меньшим на один-два порядка, чем эйнштейновские частоты. Правда, для гидрида титана в работе [12] получено методом спинового эха значение ν_H , равное $(3,6 \pm \pm 0,7) \cdot 10^{13} \text{ сек}^{-1}$, что хорошо совпадает с данными по неупругому рассеянию нейтронов $\nu_H = (3,4 \div 3,65) \times \times 10^{13} \text{ сек}^{-1}$. Принимается, что частота колебаний не зависит от наличия структурных дефектов в неметаллической подрешетке, что соответствует приведенным выше результатам неупругого рассеяния нейтронов.

Е. Ф. Ходосов [37] подробно проанализировал параметры самодиффузии водорода в гидридах, получаемые стационарными и импульсными методами ЯМР. Последние методы оказываются более предпочтительными, и поэтому результаты работ [22, 24] кажутся заниженными как по значениям энергии активации (на 1—2 ккал), так и, в особенности, по величинам ν_H (на 3—4 порядка).

Обсудим некоторые результаты по определению химических коэффициентов диффузии. Как уже отмечалось ранее, в случае наличия градиента химического потенциала величина D_i^* не равна истинному коэффициенту диффузии, за исключением идеальных или разбавленных растворов. В табл. 4.4 приведены некоторые из результатов определения D_C^* в карбидах циркония и титана. Как видно, эти параметры

диффузии, которые приведены по данным различных авторов, обобщенных в обзоре [13], существенно отличаются от результатов, полученных с помощью радиоактивного изотопа C^{14} (табл. 4.1). Для анализа этих опытов, в которых углеродом насыщаются металлы или нестехиометрические карбиды (либо обезуглероживаются карбиды), нужно подчеркнуть то,

Таблица 4.4

Параметры химической диффузии углерода в карбидах титана и циркония [13]

Карбид	Температурный интервал, °C	D_0 , см ² /сек	$\tilde{Q}_C$, ккал/г-форм	Авторы
TiC	1800—2700	0,09	56,3	Адельсберг, Кадоф
	1290—1490	0,1	62	Возант, Фелепс
	900—1200	10^3	83	Щербединская, Минкевич
ZrC	2000—2860	0,95	78,7	Адельсберг, Кадоф
	1650—2000	10	78,5	Герт, Бабад-Захряпин
	1900—2530	0,34	69	Вильк, Никольский,
	2240—2550	0,9	80,5	Аварбэ, Уоллес

что диффузионная подвижность металлических атомов на несколько порядков ниже, чем углеродных (рис. 4.2), и металлическая подрешетка остается фиксированной. То, что поток металлических атомов в этих условиях равен нулю, было отмечено также в опытах по науглероживанию металлов с инертными метками [7]. Воспользовавшись результатами, изложенными в главе III, можно оценить термодинамический фактор в выражении (4.13). Так, в первом приближении, т. е. считая, что изменение активности углерода в области гомогенности в основном обусловлено изменением конфигурационной энтропии, из

выражений типа (3.5), (3.36), (3.43) можно получить

$$\frac{\partial \ln a_B}{\partial \ln n} \sim \frac{n_0}{n_0 - n}. \quad (4.20)$$

В данном случае пренебрегаем концентрационной зависимостью энергии образования дефектов или энергии взаимобмена, поскольку эта зависимость не сильная. Как видно из рис. 4.4, зависимость (4.20),

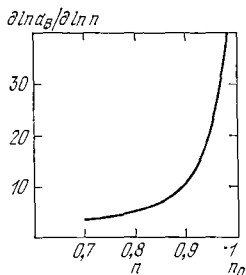


Рис. 4.4. Зависимость термодинамического фактора от значения формульного показателя.

особенно при приближении к стехиометрическому составу, претерпевает довольно резкое изменение и отличие между D и D^* может составлять несколько десятков раз. Результаты изучения диффузии неметаллических атомов (по данным металлографического анализа слоев из соединений на металлах) завышены также в связи с влиянием искажений структуры, возникающих при образовании этих слоев. Пример таких искажений — образование двойников и сдвигов в слое нитрида циркония при насыщении циркония азотом — приведен на рис. 4.5 [38].

Причины отличия D и D^* были отмечены в работах [21, 36].

Наиболее полно вопрос химической диффузии углерода в нестехиометрическом монокристаллическом карбиде титана ($\text{TiC}_{0,84}$) разобран в работе [39]. Использование монокристаллов позволило в чистом виде оценить роль термодинамического фактора, поскольку в случае совершенных монокристаллов влияние диффузии по так называемым ускоренным путям несущественно. На рис. 4.6 показано сравнение экспериментальных и теоретических значений химического коэффициента диффузии углерода. Как видно, совпадение результатов вполне удовлетворительное. Расчетные данные были получены из выражений (4.13), (4.20) с использованием опытных результатов по изу-

чению самодиффузии C^{14} в TiC_n [20] и активности в области гомогенности.

По данным [39], энергия активации химической диффузии углерода в карбиде титана по абсолютной величине на 6,3 ккал/г-форм меньше, чем в опытах с C^{14} [20], и составляет 90—100 ккал/г-форм. Однако в

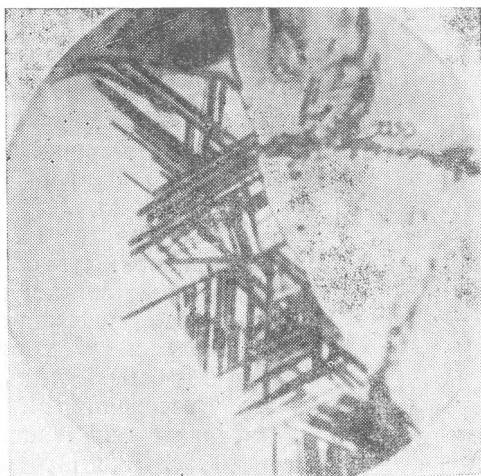


Рис. 4.5. Образование двойников и сдвигов в слое нитрида циркония при насыщении циркония азотом. $\times 700$.

опытах по химической диффузии углерода в поликристаллических образцах TiC спектр значений $\bar{Q}_c$ гораздо шире (табл. 4.4) и, как правило, эти величины гораздо меньше (по абсолютной величине), чем в экспериментах с монокристаллами [39]. Указанное обстоятельство связано с влиянием диффузии по ускоренным путям. Детально этот вопрос изучен в очень ограниченном объеме. Так, по данным [40], параметры диффузии C^{14} по ускоренным путям в ZrC составляют: $D_0 = 1,6 \text{ см}^2/\text{сек}$, $Q_c = 90 \text{ ккал/г-форм}$. Эти данные близки к некоторым из результатов, полученных в опытах по росту слоев (табл. 4.4).

При изучении самодиффузии в поликристаллических фазах внедрения очень важно отделять эффекты граничной диффузии и диффузии по ускоренным путям. Ранее уже отмечалось, что в некоторых работах использовались недостаточно равновесные образцы (пористые, мелкозернистые, отожженные при сравнительно невысоких температурах). Применительно к

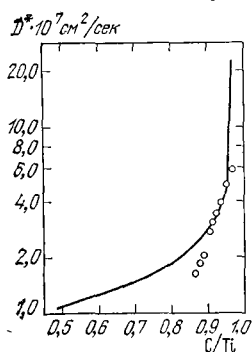


Рис. 4.6. Изменение химического коэффициента диффузии углерода ($T=2115^\circ\text{C}$) в области гомогенности карбида титана: сплошная линия — теоретические результаты; $\circ$ — экспериментальные данные.

тугоплавким соединениям — карбидам и нитридам переходных металлов — получение монокристаллических или поликристаллических равновесных образцов представляет непростую задачу. Состояние технологии изготовления монокристаллов тугоплавких фаз внедрения и их свойства охарактеризованы в обзоре [41]. Оказалось возможным также для изучения самодиффузии в карбидах использовать горячепрессованные образцы (температура горячего прессования 2700°C , дополнительный двухчасовой отжиг при 2800°C [3,36]). При температурах диффузионных отжигов выше $2000\text{--}2200^\circ\text{C}$ на зависимостях $\lg J = f(l^2)$, где J — интенсивность β -счета, l — глубина снятых слоев, не наблюдалось переломов, что свидетельствовало

об отсутствии влияния околоповерхностных эффектов. Оценки вклада граничной диффузии с использованием критериев, предложенных в работах [42, 43], показали, что этот вклад невелик, хотя автордиографически для некоторых образцов TaC и NbC, отожженных при сравнительно невысоких температурах, проявлялась пятнистая структура, напоминающая пористую структуру. Специальными опытами на карбидах циркония и ниобия было показано также, что пористость до 3% и величина зерна от 100 до 2000 мкм не оказывают влияния на результаты диффузионных измере-

ний ($T_{\text{отж}} > 2400^\circ\text{C}$). Коэффициенты диффузии определялись по методу П. Л. Грузина, т. е. измерением интегральной радиоактивности остатка образца после снятия слоев.

В экспериментах [3] для ряда карбидных образцов было оценено также влияние примесей кислорода и азота на параметры самодиффузии. Как и в случае термодинамических свойств (глава III), диффузионные параметры оказались зависящими только от общей дефектности неметаллической подрешетки, т. е. растворы небольших неметаллических и металлических добавок в карбидах могут рассматриваться как идеальные.

В этом разделе мы не останавливались на особенностях методики изучения диффузии в фазах внедрения, сосредоточив внимание лишь на некоторых вопросах механизма самодиффузии. Отметим, что нитриды переходных металлов в диффузионном отношении почти не изучены*). Широкий спектр параметров самодиффузии сообщается в литературе для углерода и урана в монокарбиде урана (обзор этих данных см., например, в [44, 45]). Причина отличий в результатах различных исследователей пока не установлена. Предполагается, что на диффузионную подвижность урана в UC существенно влияет, особенно при низких температурах, существование примесей (Ta, V, Ni, Fe, W и др. [46]).

В ограниченном объеме имеются сведения по истинным коэффициентам диффузии в гидридах. Самодиффузия металлических атомов в гидридах практически не изучена, имеются лишь предварительные результаты исследования самодиффузии Zr^{95} в $\text{ZrH}_{1,65-1,70}$: $Q = 33 \pm 6$ ккал/г-форм, $D_0 = 10^{-4} \div 10^{-6}$ см²/сек [47]. Эти параметры, как отмечается в работе [47], являются эффективными, поскольку влияние диффузии по ускоренным путям исключить не удалось.

В заключение этого раздела сопоставим уровни диффузионной подвижности компонентов в различ-

*) Информация о химических коэффициентах диффузии азота в некоторых нитридах переходных металлов содержится в [48].

ных карбидах при одинаковых соответственных ($\alpha = T/T_{пл}$) температурах. Впервые это было сделано в работе [36]. На рис. 4.7 приводятся уточненные данные по диффузии углерода в ниобии и тантале, а

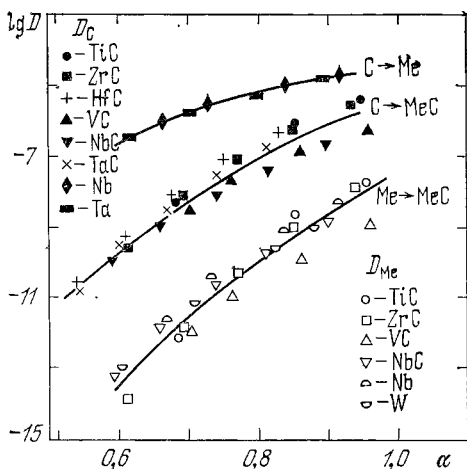


Рис. 4.7. Температурная зависимость коэффициентов диффузии атомов углерода в переходных металлах, атомов углерода в карбидах и металлических атомов в карбидах и металлах.

также коэффициентам самодиффузии в карбидах переходных металлов IV—V групп, в ниобии и в вольфраме. Из рисунка видно, что диффузионная подвижность углеродных и металлических атомов в различных карбидах при равных соответственных температурах примерно одинакова, причем уровень диффузионной подвижности $D_{Me \rightarrow MeC}$ совпадает с уровнем подвижности в металлах, а величины $D_{C \rightarrow MeC}$ ниже, чем $D_{C \rightarrow Me}$. Последнее неудивительно, ибо диффузия углерода в металлах осуществляется по механизму внедрения в чистом виде. Таким образом, данные рис. 4.7 свидетельствуют о том, что диффузионная подвижность в карбидах определяется в основном лишь соответственной температурой и ситуация напоминает температурную зависимость диффузионной подвижности в металлах [49]. Если рассматривать

уровень диффузионной подвижности как один из критериев жаропрочности, то карбиды переходных металлов не имеют преимуществ перед металлами при одинаковых соответственных температурах.

§ 3. Гетеродиффузия

Следуя работе [50], рассмотрим некоторые особенности диффузии атомов внедрения в сплавах и соединениях. Даже из общих соображений следует предполагать, что при таком процессе металлические атомы оказываются в неоднородном силовом поле, что может привести к их перераспределению, поскольку диффузионная подвижность атомов разных сортов неодинакова.

Обозначим концентрации металлических компонентов через $\tilde{c}_1$ и $\tilde{c}_3$, а концентрацию неметаллического компонента $\tilde{c}_2$ ($\tilde{c}_1 + \tilde{c}_2 + \tilde{c}_3 = 1$). Для удобства введем также концентрации c_1 , c_2 и c_3 , определяемые как отношение числа атомов сорта i в локальном объеме к числу узлов решетки в этом объеме. Имеются соотношения $c_i = \frac{\tilde{c}_i}{1 + \tilde{c}_2}$ и $c_1 + c_3 = 1$. В качестве независи-

мых переменных, определяющих состав, можно использовать c_2 и c_1 (или c_3). Как обычно, предполагается условие локальной квазиравновесности, т. е. химический потенциал вакансий принимается тождественно равным нулю, а $\nabla c_3 = -\nabla c_1$. Выражения для плотности диффузионных потоков могут быть записаны в виде

$$J_1 = \frac{1}{V} (L_{11} \nabla \mu_1 + L_{12} \nabla \mu_2 + L_{13} \nabla \mu_3) \quad (4.21)$$

и т. д., где μ_i — химические потенциалы, отнесенные к узлу кристаллической решетки, L_{ij} — кинетические коэффициенты. Используя обычное выражение для μ_i , можно представить $\nabla \mu_i$ в виде

$$\begin{aligned} \nabla \mu_1 &= \frac{kT}{c_1} \left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln c_1} \right) \nabla c_1 + \frac{kT}{c_2} \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial \ln c_2} \nabla c_2 = \\ &= \frac{kT}{c_1} g_{11} \nabla c_1 + \frac{kT}{c_2} g_{12} \nabla c_2 \quad (4.22) \end{aligned}$$

и т. д., где γ_i — коэффициент активности, $g_{ij} = \delta_{ij} + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln c_i}$, δ_{ij} — символ Кронекера.

Подставив выражения для $\nabla \mu_i$ в (4.21) и (4.22) (с учетом $\nabla c_3 = -\nabla c_1$), получаем

$$\mathbf{J}_1 = -\frac{1}{V} \left\{ \left[\frac{kTL_{11}}{c_1} g_{11} - \frac{kTL_{13}}{c_3} g_{33} + \frac{kTL_{12}}{c_1} g_{21} \right] \nabla c_1 + \left[\frac{kTL_{11}}{c_2} g_{12} + \frac{kTL_{13}}{c_2} g_{32} + \frac{kTL_{12}}{c_2} g_{22} \right] \nabla c_2 \right\}, \quad (4.23)$$

$$\mathbf{J}_3 = -\frac{1}{V} \left\{ \left[\frac{kTL_{33}}{c_3} g_{33} - \frac{kTL_{31}}{c_1} g_{11} + \frac{kTL_{32}}{c_3} g_{23} \right] \nabla c_3 + \left[\frac{kTL_{33}}{c_2} g_{32} + \frac{kTL_{31}}{c_2} g_{12} + \frac{kTL_{32}}{c_2} g_{22} \right] \nabla c_2 \right\}, \quad (4.24)$$

$$\mathbf{J}_2 = -\frac{1}{V} \left\{ \left[\frac{kTL_{22}}{c_2} g_{22} + \frac{kTL_{21}}{c_2} g_{12} + \frac{kTL_{23}}{c_2} g_{32} \right] \nabla c_2 + \left[\frac{kTL_{22}}{c_1} g_{21} + \frac{kTL_{21}}{c_1} g_{11} - \frac{kTL_{23}}{c_3} g_{33} \right] \nabla c_1 \right\}. \quad (4.25)$$

Структура этих выражений показывает, что формально можно ввести парциальные коэффициенты диффузии D_{ij} , написав

$$\mathbf{J}_1 = \frac{1}{V} (D_{11} \nabla c_1 + D_{12} \nabla c_2) \text{ и т. д.}, \quad (4.26)$$

где, следовательно,

$$\begin{aligned} D_{11} &= \frac{kTL_{11}}{c_1} g_{11} - \frac{kTL_{13}}{c_3} g_{33} + \frac{kTL_{12}}{c_1} g_{21}, \\ D_{33} &= \frac{kTL_{33}}{c_3} g_{33} - \frac{kTL_{31}}{c_1} g_{11} + \frac{kTL_{32}}{c_3} g_{23}, \\ D_{22} &= \frac{kTL_{22}}{c_2} g_{22} + \frac{kTL_{21}}{c_2} g_{12} + \frac{kTL_{23}}{c_2} g_{32}, \\ D_{12} &= \frac{kTL_{11}}{c_2} g_{12} + \frac{kTL_{13}}{c_2} g_{32} + \frac{kTL_{12}}{c_2} g_{22}, \\ D_{32} &= \frac{kTL_{33}}{c_2} g_{32} + \frac{kTL_{31}}{c_2} g_{12} + \frac{kTL_{32}}{c_2} g_{22}, \\ D_{21} &= \frac{kTL_{22}}{c_1} g_{21} + \frac{kTL_{21}}{c_1} g_{11} - \frac{kTL_{23}}{c_3} g_{33}. \end{aligned} \quad (4.27)$$

Очевидно, что сумма потоков металлических атомов J_1 и J_3 не равна нулю. Обозначим

$$J_1 + J_3 = \frac{1}{V} U, \quad (4.28)$$

где U имеет размерность скорости и соответствует скорости движения инертных меток в эффекте Киркендалла. Наличие нескомпенсированного потока вещества и обратного ему противоположного по направлению потока вакансий в реальных кристаллах приводит к нарушению механической устойчивости и к смещению кристаллических плоскостей со скоростью $—U$. Это смещение рассматривается как поток вещества недиффузионной природы. Полные парциальные потоки металлических атомов задаются выражениями

$$J'_1 = J_1 - \frac{c_1}{V} U = J_1 - c_1 (J_1 + J_3) = c_3 J_1 - c_1 J_3,$$

$$J'_2 = -J'_1.$$

Можно также предполагать, что в механическое перемещение недиффузионной природы вовлекаются и неметаллические атомы, т. е.

$$J'_2 = J_2 - \frac{c_2}{V} U = J_2 - c_2 (J_1 + J_3).$$

Подставив теперь сюда выражения потоков J_1 , J_2 , J_3 через парциальные коэффициенты диффузии, получаем

$$U = -(D_{11} - D_{33}) \nabla c_1 - (D_{12} + D_{32}) \nabla c_2, \quad (4.29)$$

$$J'_1 = -\frac{1}{V} (c_3 D_{11} + c_1 D_{33}) \nabla c_1 + (c_3 D_{12} - c_1 D_{32}) \nabla c_2, \quad (4.30)$$

$$J'_2 = -\frac{1}{V} \{ [D_{22} - c_2 (D_{12} + D_{32})] \nabla c_2 + \\ + [D_{21} - c_2 (D_{11} - D_{22})] \nabla c_1 \}. \quad (4.31)$$

По аналогии с анализом (4.23)—(4.25) можно ввести коэффициенты гетеродиффузии для трехкомпонентной системы, характеризующие суммарную (диффузионной и недиффузионной природы) подвижность

атомов компонентов:

$$\tilde{D}_{11} = c_3 D_{11} + c_1 D_{33} = \tilde{D}_{33}, \quad \tilde{D}_{22} = D_{22} - c_2 (D_{12} + D_{32}), \quad (4.32)$$

$$\tilde{D}_{12} = c_3 D_{12} - c_1 D_{32} = -\tilde{D}_{32}, \quad \tilde{D}_{21} = D_{21} - c_2 (D_{11} - D_{33}).$$

Однако выражения (4.32) мало что могут дать для конкретного анализа диффузионных потоков, поскольку мы не располагаем независимыми методами определения парциальных коэффициентов диффузии (4.27). Анализ выражений (4.23) — (4.25) и сопоставление их с результатами микроскопической теории диффузии позволили сделать вывод о том, что перекрестные кинетические коэффициенты L_{ij} при $i \neq j$ равны нулю [50]. Вообще говоря, это допущение обычно принимается при рассмотрении диффузии в рамках термодинамики необратимых процессов. С учетом $L_{ij} = 0$, а также полагая, как обычно,

$$D_i = \frac{kTL_{ii}}{c_i} \quad (i = 1, 2, 3), \quad (4.33)$$

получаем следующие выражения для парциальных коэффициентов диффузии:

$$\begin{aligned} D_{11} &= D_1 g_{11}, & D_{33} &= D_3 g_{33}, & D_{22} &= D_2 g_{22}, \\ D_{21} &= \frac{c_2}{c_1} D_2 g_{21}, & D_{12} &= \frac{c_1}{c_2} D_1 g_{12}, & D_{32} &= \frac{c_3}{c_2} D_3 g_{32}. \end{aligned} \quad (4.34)$$

В данном случае D_i — это истинные коэффициенты самодиффузии, D_{ij} — химические коэффициенты (см. (4.13)). Теперь выражения (4.29) — (4.32) будут иметь вид

$$U = - (D_1 g_{11} - D_3 g_{33}) \nabla c_1 - \left(\frac{c_1}{c_2} D_1 g_{12} + \frac{c_3}{c_2} D_3 g_{32} \right) \nabla c_2, \quad (4.35)$$

$$\begin{aligned} J'_1 = - \frac{1}{V} \{ & [c_3 D_1 g_{11} + c_1 D_3 g_{33}] \nabla c_1 + \\ & + \frac{c_1 c_3}{c_2} [D_1 g_{12} - D_3 g_{32}] \nabla c_2 \}, \end{aligned} \quad (4.36)$$

$$J'_2 = -\frac{1}{V} \left\{ [D_2 g_{22} - (c_1 D_1 g_{12} + c_3 D_3 g_{32})] \nabla c_2 + \right. \\ \left. + \left[\frac{c_2}{c_1} D_2 g_{21} - c_2 (D_1 g_{11} - D_3 g_{33}) \right] \nabla c_1 \right\}; \quad (4.37)$$

$$\begin{aligned} \tilde{D}_{11} &= \tilde{D}_{33} = c_3 D_1 g_{11} + c_1 D_3 g_{33}, \\ \tilde{D}_{12} &= -\tilde{D}_{32} = \frac{c_1 c_3}{c_2} (D_1 g_{12} - D_3 g_{32}), \\ \tilde{D}_{22} &= D_2 g_{22} - (c_1 D_1 g_{12} + c_3 D_3 g_{32}), \\ \tilde{D}_{21} &= \frac{c_2}{c_1} D_2 g_{21} - c_2 (D_1 g_{11} - D_3 g_{33}). \end{aligned} \quad (4.38)$$

Выражения типа (4.38) можно получить и другим способом [51], который обычно используется при анализе диффузии в трехкомпонентных сплавах замещения (см., например, [52, 53]). Общий поток диффузионной и недиффузионной природы представляется в виде

$$J'_i = -\tilde{c}_i \beta_i \nabla \mu_i + \tilde{c}_i U \quad (i = 1, 2, 3, \dots, s), \quad (4.39)$$

где $\beta_i = \frac{D_i}{kT}$.

Используя условия $J'_1 + J'_3 = 0$ и теорему Гиббса Дюгема

$$\tilde{c}_1 \nabla \mu_1 + \tilde{c}_2 \nabla \mu_2 + \tilde{c}_3 \nabla \mu_3 = 0, \quad (4.40)$$

можно получить следующие выражения для потоков:

$$J'_1 = -\sum_{h=1}^{s-1} \left\{ \delta_{1h} \left[\beta_h - \frac{\tilde{c}_h}{\tilde{c}_h + \tilde{c}_s} (\beta_h - \beta_s) - \frac{1 - \tilde{c}_h - \tilde{c}_s}{1 - \tilde{c}_h} \beta_s \right] + \right. \\ \left. + \frac{1 - \tilde{c}_h - \tilde{c}_s}{1 - \tilde{c}_h} \beta_s \right\} \tilde{c}_h \nabla \mu_h, \quad (4.41)$$

$$J'_2 = -\sum_{h=1}^{s-1} \left\{ \delta_{2h} \left[\beta_h + \frac{\tilde{c}_h}{1 - \tilde{c}_h} \beta_s + \frac{1 - \tilde{c}_h - \tilde{c}_s}{\tilde{c}_h + \tilde{c}_s} (\beta_h - \beta_s) \right] - \right. \\ \left. - \frac{1 - \tilde{c}_h - \tilde{c}_s}{\tilde{c}_h + \tilde{c}_s} (\beta_h - \beta_s) \right\} \tilde{c}_h \nabla \mu_h. \quad (4.42)$$

Переходя от градиентов химических потенциалов к градиентам концентраций и сопоставляя (4.41) и

(4.42) с $J'_i = \sum_{k=1}^{s-1} D_{ik} \nabla c_k$, коэффициенты гетеродиф-

фузии $\bar{D}_{ik}$ можно выразить в виде, который по существу не отличается от (4.38); по структуре он также близок к результатам, полученным для диффузии в трехкомпонентных сплавах замещения [5, 52, 53], т. е. различные подходы приводят к практически идентичным результатам.

Проанализируем соотношения (4.35) — (4.37) подробнее.

Первое слагаемое в (4.35) — это скорость некомпенсированного потока тепловых вакансий, возникающая в обычных условиях взаимной диффузии в бинарной системе замещения. Величина $D_1 g_{11} \nabla c_1$ характеризует скорость смещения тепловых вакансий в одном направлении из-за обмена местами с атомами первого компонента. Эта скорость определяется подвижностью, характеризуемой коэффициентом D_1 , и интенсивностью обмена, характеризуемой величиной $g_{11} \nabla c_1$.

Смысл величины $D_3 g_{33} \nabla c_3$ тот же самый, но она входит в выражение (4.35) с обратным знаком, т. е. соответствует смещению вакансий в противоположном направлении.

Второй член в выражении (4.35) соответствует скорости потока некомпенсированных вакансий, возникающего из-за существования неоднородного поля атомов внедрения. Величина $\frac{c_1}{c_2} D_1 g_{12} \nabla c_2$ характеризует скорость перемещения тепловых вакансий из-за обмена местами с атомами первого сорта под влиянием указанного выше силового поля, а $\frac{c_3}{c_2} D_3 g_{32} \nabla c_2$ имеет аналогичный смысл применительно к атомам третьего сорта. Одинаковый знак перед этими величинами свидетельствует о том, что потоки вакансий при обмене с атомами первого и третьего сорта под влиянием силового поля внедренных атомов имеют одно и то же направление.

В случае чистого металла выражение (4.35) сводится к виду

$$U = -\frac{c_1}{c_2} D_1 g_{12} \nabla c_2, \quad (4.43)$$

т. е. при наличии неоднородного распределения атомов внедрения в металле или в соединении в принципе должен возникать эффект Киркендалла *). Однако экспериментально [7], как отмечалось ранее, для карбидов в силу низкой диффузионной подвижности в металлической подрешетке это отмечено не было.

Проанализируем теперь выражение (4.36) для результирующего потока одного из сортов металлических атомов. Первое слагаемое соответствует потоку в обычных условиях взаимной диффузии в бинарной системе замещения. Величина $c_3 D_1 g_{11} + c_1 D_3 g_{33}$ есть обычный коэффициент взаимной диффузии, вся модификация здесь сводится только к тому, что теперь коэффициенты самодиффузии D_1 , D_3 и термодинамические множители подразумеваются зависящими от концентрации компонента внедрения.

Второй член в выражении (4.36) целиком обусловлен влиянием диффузии внедренных атомов. Под этим влиянием происходит перемещение металлических атомов в одном направлении, но с разной скоростью. Этот эффект особенно заметен для эквимоллярных сплавов, поскольку концентрационная зависимость потока имеет нордгеймовский характер.

Рассмотрим теперь потоки атомов внедрения. В чисто диффузионном потоке (4.25) — два члена, один из которых характеризует сам по себе поток внедренных атомов, а другой — дает вклад, обусловленный влиянием неоднородного силового поля металлических атомов. В выражении для полного потока (4.37) содержатся два слагаемых, каждое из которых

*) Отметим здесь же, что вообще выражения (4.29) — (4.32) и др. применимы как к растворам, так и к фазам внедрения, поскольку их вывод не предполагал каких-либо ограничений за этот счет. Отличия в данном случае будут сказываться лишь в абсолютных величинах коэффициентов диффузии и термодинамических факторов.

распадается на два члена. Первый член в обоих случаях соответствует чисто диффузионному потоку атомов внедрения, а второй член отражает вовлечение внедренных атомов в эффект Киркендалла.

Таковы основные моменты анализа выражений (4.35)—(4.37). К настоящему времени накоплено мало экспериментальной информации, которая могла бы послужить основанием для определения из соотношений (4.38) коэффициентов гетеродиффузии в трехкомпонентных фазах и растворах внедрения. Это объясняется недостатком как чисто диффузионных данных (D_i), так и термодинамических (g_{ij}). Однако в нескольких работах отмечен факт перераспределения металлических компонентов сплава под влиянием диффузии элемента внедрения. Собственно, при химико-термической обработке и при окислении сплавов изменение состава поверхностных слоев замечалось неоднократно (например, [54—57]).

Остановимся подробнее на результатах изучения взаимодействия сплавов на основе циркония (Zr—Nb, Zr—Ti, Zr—Hf) с азотом и углеродом [58, 59]. При исследовании взаимодействия цирконий-ниобиевых сплавов с азотом при $T=1500\div 1600^\circ\text{C}$ в течение восьми часов было отмечено*), что в некоторых сплавах ниобий оттесняется с периферии в центр образцов. Более детально перераспределение металлических компонентов циркониевых сплавов было проанализировано с помощью металлографического, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализа в работах [51, 59]. В табл. 4.5 и на рис. 4.8 помещены результаты этих анализов. Они свидетельствуют о том, что в случае некоторых сплавов Zr—Ti и Zr—Nb наблюдается существенное перераспределение металлических компонентов: легирующие добавки оттесняются из периферийной части в центр образца, где их концентрация возрастает в 5—15 раз

*) В этих опытах [58] было обнаружено также, что некоторые сплавы Zr—Nb поглощают азот немного интенсивнее, чем чистые металлы (Zr и Nb); предполагается, что это связано с влиянием несовершенств кристаллического строения, возникающих при фазовых превращениях в сплавах.

по сравнению с исходной. То же имеет место и для экиатомного цирконий-ниобиевого сплава, однако

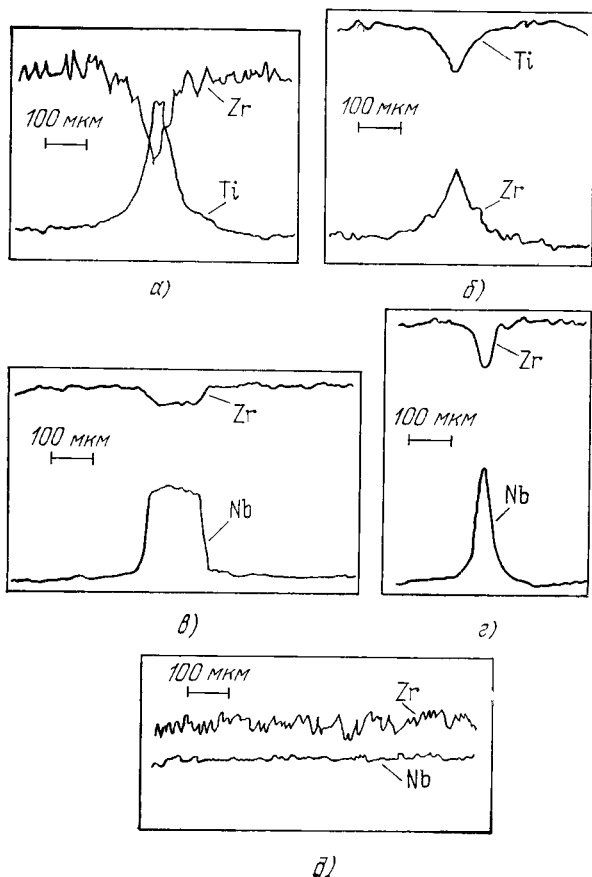


Рис. 4.8. Результаты микрорентгеноспектрального анализа нитридных и карбидных сплавов после насыщения: а) $Zr_{0,83}Ti_{0,17}N_{0,89}$; б) $(Zr_{0,04}Ti_{0,96})N_{0,9}$; в) $(Zr_{0,9}Nb_{0,1})N_{0,9}$; г) $(Zr_{0,9}Nb_{0,1})C_{0,97}$; д) $(Zr_{0,2}Nb_{0,8})C_{0,97}$.

для сплавов системы Hf—Zr, а также Zr—80% Nb, Zr—69% Ti перераспределения не наблюдается. Обращает на себя внимание и то, что качественно

Таблица 4.5
 Распределение компонентов циркониевых сплавов после насыщения азотом и углеродом (образцы в виде пластин, $\delta = 0,5 \div 1$ мм)

1	2	3	4	5
Состав исходного сплава (вес. %)	Насыщающий элемент	Режим насыщения T°, C (t , час)	Валовой состав образцов после насыщения	Результаты микрорентгеноспектрального анализа
Zr+5,5 Nb	Азот	1600 (1)+1900 (6)+ +1500 (24)	(Zr _{0,95} Nb _{0,05})N _{0,72}	Ниобий оттесняется в центр образца
Zr+10 Nb			(Zr _{0,9} Nb _{0,1})N _{0,9}	То же
Zr+49,5 Nb			(Zr _{0,5} Nb _{0,5})N _{0,81}	То же
Zr+81,6 Nb			(Zr _{0,2} Nb _{0,8})N _{0,9}	Равномерное распределение
Zr+9,7 Ti		1500 (1)+1600 (1)+ +2100 (6)	(Zr _{0,83} Ti _{0,17})N _{0,89}	Титан оттесняется в центр образца
Zr+35 Ti			(Zr _{0,5} Ti _{0,5})N _{0,95}	Равномерное распределение
Zr+93,6 Ti			(Zr _{0,04} Ti _{0,96})N _{0,9}	Цирконий оттесняется в центр образца

Zr+17,8 Hf	1700 (2)+1900 (1)+ +2200 (3)	(Zr _{0,9} Hf _{0,1})N _{0,85}	Равномерное распределение То же
Zr+66,2 Hf		(Zr _{0,5} Hf _{0,5})N _{0,85}	
Zr+5,5 Nb	1570 (20)+1900 (4)+ +2100 (4)+ 2200 (4)+2500 (4)	(Zr _{0,95} Nb _{0,05})C _{0,97}	Ниобий оттесняется в центр образца
Zr+10 Nb	Углерод	(Zr _{0,9} Nb _{0,1})C _{0,97}	То же
Zr+49,5 Nb		(Zr _{0,5} Nb _{0,5})C _{0,97}	То же
Zr+81,6 Nb		(Zr _{0,2} Nb _{0,8})C _{0,97}	Равномерное распределение
Zr+9,7 Ti	1500 (10)+1600 (8)+ 1700 (4)+2000 (4)	(Zr _{0,83} Ti _{0,17})C _{0,8}	Титан оттесняется в центр образца
Zr+35 Ti		(Zr _{0,5} Ti _{0,5})C _{0,97}	Равномерное распределение
Zr+93,4 Ti		(Zr _{0,04} Ti _{0,96})C _{0,95}	Цирконий оттесняется в центр образца

результаты по насыщению сплавов углеродом и азотом идентичны.

Обсудим полученные результаты. Прежде всего, очевидно, что объяснение наблюдаемого поведения металлических компонентов, основанное на соображениях химического сродства, не может быть исчерпывающим. Свободные энергии и теплоты образования исследованных карбидов и нитридов различны, между тем особенно на примере системы $Zr-Ti$ наблюдается инверсия в характере перераспределения (табл. 4.5).

Для суждения о механизме наблюдаемых процессов необходимы сведения о тройных диаграммах состояния металл — металл — углерод (азот). Пример такого анализа диаграммы $Ta-W-C$ и опытов по науглероживанию сплавов $Ta-W$ дан в работе [57]. Однако для объектов табл. 4.5 сведения о направлении конод в системах с азотом практически отсутствуют, а информация о равновесии в двухфазных областях для систем $Zr-Ti-C$ и $Zr-Nb-C$ носит предварительный характер [60, 61]. Если все же ориентироваться на эти данные и учитывать соображения о ходе конод в тройных системах (соотношение (3.71) и рис. 3.9) [62], то в равновесных условиях на границе фаз твердый раствор карбидов (нитридов) — твердый раствор металлов можно ожидать обогащения последнего компонентом с меньшей свободной энергией образования. Но, как отмечалось выше, результаты по системе $Zr-Ti$ не укладываются в такую схему *).

Очевидно, что на результаты взаимодействия элементов внедрения с металлическими сплавами существенное влияние должны оказывать особенности диффузии в карбидных (нитридных) и металлических системах. Именно эти особенности будут опреде-

*) По данным [63], величины теплоты образования и свободной энергии для TiC и ZrC составляют $\Delta H_{298}^{TiC} = -44$, $\Delta H_{298}^{ZrC} = -49,5$, $\Delta F_{2500}^{TiC} = -35$ и $\Delta F_{2500}^{ZrC} = -42$ ккал/г-форм, т. е., судя по этим данным, при насыщении углеродом сплавов $Ti-Zr$ титан должен оттесняться с периферии в центр образцов.

лять степень приближения к равновесным условиям, обсуждавшимся ранее.

Если воспользоваться результатами статистико-термодинамического определения парциальных свободных энергий для трехкомпонентных фаз внедрения (глава III), то можно оценить величины термодинамических факторов g_{ij} [64].

Для псевдобинарных карбидных растворов в регулярном приближении величины g_{ij} без учета изменения теплот образования в области гомогенности запишутся следующим образом:

$$g_{11} = 1 - \frac{1-y}{RT} [2y \Delta \varepsilon + x (\Delta H^{AB} - \Delta H^{CB})], \quad (4.44)$$

$$g_{12} = -\frac{1}{1-n} + \frac{y}{RT} [\Delta H^{AB} - \Delta H^{CB}], \quad (4.45)$$

$$g_{22} = \frac{1}{1-n}, \quad (4.46)$$

$$g_{21} = \frac{1}{RT} (\Delta H^{AB} - \Delta H^{CB}), \quad (4.47)$$

$$g_{33} = 1 - \frac{y}{RT} [2(1-y) \Delta \varepsilon - x (\Delta H^{AB} - \Delta H^{CB})], \quad (4.48)$$

$$g_{32} = -\frac{1}{1-n} - \frac{1-y}{RT} (\Delta H^{AB} - \Delta H^{CB}). \quad (4.49)$$

Принимая во внимание соотношения (3.18), получим для выражения g_{ij} несколько иной вид:

$$g_{11} = 1 - \frac{1-y}{RT} \left[2y \Delta \varepsilon + x \frac{\partial}{\partial n} (\Delta H^{AB} - \Delta H^{CB}) \right], \quad (4.50)$$

$$g_{12} = -\frac{1}{1-n} + \frac{y}{RT} \frac{\partial}{\partial n} (\Delta H^{AB} - \Delta H^{CB}) - \frac{x}{RT} \left[(1-y) \frac{\partial^2 \Delta H^{AB}}{\partial n^2} + y \frac{\partial^2 \Delta H^{CB}}{\partial n^2} \right], \quad (4.51)$$

$$g_{22} = \frac{1}{1-n} + \frac{x}{RT} \left[(1-y) \frac{\partial^2 \Delta H^{AB}}{\partial n^2} + y \frac{\partial^2 \Delta H^{CB}}{\partial n^2} \right], \quad (4.52)$$

$$g_{21} = \frac{1}{RT} \left[\frac{\partial}{\partial n} (\Delta H^{AB} - \Delta H^{CB}) \right], \quad (4.53)$$

$$g_{33} = 1 - \frac{y}{RT} \left[2(1-y) \Delta \varepsilon - x \frac{\partial}{\partial n} (\Delta H^{AB} - \Delta H^{CB}) \right], \quad (4.54)$$

$$g_{32} = -\frac{1}{1-n} - \frac{1-y}{RT} \frac{\partial}{\partial n} (\Delta H^{AB} - \Delta H^{CB}) - \\ - \frac{x}{RT} \left[(1-y) \left[\frac{\partial^2 \Delta H^{AB}}{\partial n^2} + \frac{\partial^2 \Delta H^{CB}}{\partial n^2} \right] \right]. \quad (4.55)$$

Проанализируем (4.44) — (4.55). Поскольку энергия взаимнообмена, как было показано в табл. 3.7, в подавляющем большинстве случаев положительна (и невелика по абсолютной величине), то знак коэффициентов гетеродиффузии $\bar{D}_{11}$ и $\bar{D}_{33}$ определяется соотношением теплот образования или соотношением производных концентрационных зависимостей ΔH по составу. Последние известны только для ограниченного числа соединений. Так, для ZrC_n $\Delta H_{298}(\text{ккал/г-форм}) = 7,2 - 84,1n + 27n^2$ [65], а для NbC_n $\Delta H_{298} = 6,6 - 70,95n + 30,75n^2$ [66], хотя, по данным [67], эта зависимость имеет не квадратичный, а линейный вид.

В принципе величины g_{11} и g_{33} могут быть как положительными, так и отрицательными. Коэффициент $g_{22} > 0$; знак g_{21} зависит от соотношения активностей углерода в смешиваемых карбидах. Значения g_{12} и g_{32} в подавляющем большинстве случаев отрицательны, поскольку основной вклад в эти величины вносит отрицательное слагаемое $1/(1-n)$, однако в случае больших отклонений от стехиометрии и соответствующего соотношения теплот образования карбидов и первых и вторых производных ΔH знак g_{12} и g_{32} может меняться *).

В работе [55] была рассмотрена задача о насыщении двухкомпонентного сплава третьим элементом и было показано, что перераспределение компонентов первоначально однородного сплава определяется знаком коэффициента гетеродиффузии $\bar{D}_{12}$. Общие решения для концентрации элементов 1 и 2

*) Ранее, в работе [51], выражения для g_{ij} были получены без учета результатов [64, 68, 69], но качественно характер этих величин остался тем же.

имели следующий вид:

$$c_1(l, t) = c_1^0 + \frac{c_2^0 \tilde{D}_{12}}{v(u^2 - \tilde{D}_{11}) - u(v^2 - \tilde{D}_{11})} \times \\ \times \left[v \cdot \operatorname{erf} c \frac{l}{2u\sqrt{t}} - u \cdot \operatorname{erf} c \frac{l}{2v\sqrt{t}} \right], \quad (4.56)$$

$$c_2(l, t) = \frac{c_2^0}{1 - \frac{u}{v} \frac{v^2 - \tilde{D}_{11}}{u^2 - \tilde{D}_{11}}} \cdot \operatorname{erf} c \frac{x}{2u\sqrt{t}} + \\ + \frac{c_2^0}{1 - \frac{v}{u} \frac{u^2 - \tilde{D}_{11}}{v^2 - \tilde{D}_{11}}} \cdot \operatorname{erf} c \frac{l}{2v\sqrt{t}}, \quad (4.57)$$

где c_i^0 — начальная концентрация, $u = \sqrt{1/2(\tilde{D}_{11} + \tilde{D}_{22} - D)}$, $v = \sqrt{1/2(\tilde{D}_{11} + \tilde{D}_{22} + D)}$, $D = \sqrt{(\tilde{D}_{11} - \tilde{D}_{22})^2 + 4\tilde{D}_{12}\tilde{D}_{21}}$. Анализ показал, что выражения (4.56) и (4.57) имеют физический смысл, если выполняется условие $\tilde{D}_{11}\tilde{D}_{22} - \tilde{D}_{12}\tilde{D}_{21} > 0$; уравнение (4.56) принимает экстремальные значения при $l_{\max} = 2uv\sqrt{\frac{t \ln(v^2/u^2)}{v^2 - u^2}}$, при $\tilde{D}_{12} > 0$ на концентрационной кривой появляется максимум, при $\tilde{D}_{12} < 0$ — минимум. На рис. 4.9 показано концентрационное распределение c_1 и c_2 , построенное в работе [55] для некоторых значений $\tilde{D}_{11}$, $\tilde{D}_{12} \geq \tilde{D}_{22}$, $\tilde{D}_{21}$. Правильность описанного подхода качественно была подтверждена в опытах по насыщению стали кремнием ($\tilde{D}_{12} > 0$, наблюдалось оттеснение углерода) и хромом ($\tilde{D}_{21} > 0$ фиксировалось обогащение углеродом поверхности) [55].

Таким образом, условием оттеснения одного из компонентов во внутренние области образца является знак $\tilde{D}_{12}$: если $\tilde{D}_{12} > 0$, то первый компонент оттесняется; если $\tilde{D}_{12} < 0$, то этот компонент обогащает поверхность, и, наконец, в случае $\tilde{D}_{12} = 0$ перераспределения нет. Используя соотношения (4.38), (4.45), (4.49), (4.51), (4.55), запишем выражения для

$\bar{D}_{12}$ и $\bar{D}_{21}$ [70]:

$$\bar{D}_{12} = \frac{y(1-y)}{n} (D_1 g_{12} - D_3 g_{32}) = \frac{y(1-y)}{n} \times \\ \times \left\{ \frac{1}{1-n} (D_3 - D_1) + \frac{\Delta H^{AB} - \Delta H^{CB}}{RT} [yD_1 + (1-y)D_3] \right\}, \quad (4.58a)$$

$$\bar{D}_{12} = \frac{y(1-y)}{n} \left\{ \frac{1}{1-n} (D_3 - D_1) + \frac{1}{RT} \frac{\partial}{\partial n} (\Delta H^{AB} - \Delta H^{CB}) \times \right. \\ \times [yD_1 + (1-y)D_3] + \\ \left. + \frac{x}{RT} \left[(1-y) \frac{\partial^2 \Delta H^{AB}}{\partial n^2} + y \frac{\partial^2 \Delta H^{CB}}{\partial n^2} \right] (D_3 - D_1) \right\}. \quad (4.58b)$$

Анализ этих выражений показывает, что знак $\bar{D}_{12}$ априорно оценить довольно трудно, поскольку он определяется, с одной стороны, разностью значений

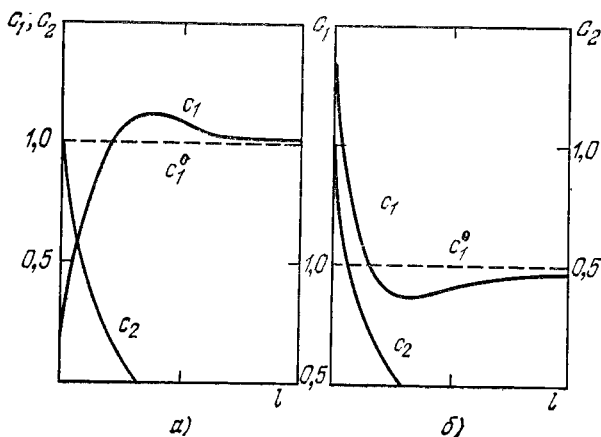


Рис. 4.9. Схема распределения концентраций по сечению для случаев $\bar{D}_{12} > 0$ (а) и $\bar{D}_{12} < 0$ (б).

D_3 и D_1 (точность определения этих величин самих по себе обычно не ниже 20—30%), с другой стороны — соотношением теплот образования, а также первых и вторых производных ΔH . Кроме этого, знак $\bar{D}_{12}$ может меняться и в области гомогенности, по-

сколько сомножители при ($D_3 - D_1$) зависят от содержания углерода. Поэтому величина $\bar{D}_{12}$ (и соответственно $\bar{D}_{32}$) может принимать любые значения, и, следовательно, явление перераспределения металлических компонентов сплава при насыщении элементами внедрения (рис. 4.8 и табл. 4.5) не является странным. Переход от перераспределения к равномерному распределению для системы $ZrC - NbC$ и инверсия перераспределения в случае сплавов $ZrC - TiC$ скорее всего связаны с соотношением коэффициентов самодиффузии в карбидных сплавах $D_{Zr} - D_{Nb}$ и $D_{Zr} - D_{Ti}$. Однако отсутствие опытных данных по самодиффузии в карбидных сплавах затрудняет вывод о соответствии теоретических оценок перераспределения и экспериментальных результатов.

Оценка термодинамических факторов и коэффициентов гетеродиффузии в системе $ZrC - UC$ была предпринята в работе [71], в которой, как и в [72], также использовалось регулярное приближение. Значения коэффициентов самодиффузии (D_C , D_{Zr} и D_U), которые использовались в работе [70], представляются, правда, завышенными из-за влияния граничной диффузии. Это влияние отмечается авторами [44]. Насколько известно, к настоящему времени ни для одной из трехкомпонентных фаз внедрения в полном объеме термодинамической и диффузионной информации не имеется, поэтому достаточно прецизионное прогнозирование параметров гетеродиффузии затруднительно. Такой прогноз для реальных случаев осложняется возможным, как уже упоминалось, существенным влиянием граничной диффузии. Кроме того, следует учитывать возможное перераспределение компонентов сплава в пределах металлического твердого раствора, т. е. кинетически на границе твердый раствор внедрения — фаза внедрения могут реализовываться различные составы, оказывая влияния на конечные результаты.

В литературе опубликован ряд данных по диффузии некоторых металлов в карбидах: Nb в TiC [4], Zr в UC [44], актиноидов (Pu , Am , Ra) в UC [83].

Эти результаты свидетельствуют о том, что параметры диффузии металлических примесей в карбидах практически совпадают с таковыми для основного металла, образующего карбид. Диффузия неметаллических примесей в фазах внедрения изучена в значительно меньшей степени. Изучение диффузии C^{14} в $ZrN_{0,95}$ показало, что энергия активации составляет 92,1 ккал/г-форм, а $D_0 = 1,6 \text{ см}^2/\text{сек}$ [84]. По абсолютной величине коэффициенты диффузии углерода в ZrN почти на три порядка ниже, чем в ZrC , что связывают с особенностями удаления азота при науглероживании азотной подрешетки.

§ 4. Диффузионно-контролируемые процессы

Как уже отмечалось, к диффузионно-контролируемым процессам относятся такие явления, как ползучесть, спекание, залечивание поверхностных дефектов и др. За последние несколько лет при изучении диффузионно-контролируемых процессов в фазах внедрения накоплена некоторая информация. Главная трудность в получении достоверных данных, помимо обычных осложнений в связи с высокотемпературной экспериментальной техникой, состоит в том, что кинетика указанных явлений в подавляющем большинстве случаев определяется несколькими элементарными процессами, вклад которых в чистом виде выделить часто довольно трудно. Так, скорость уплотнения при спекании и скорость ползучести определяются процессами объемной диффузии, граничной диффузии, скольжения дислокаций и т. д. Двух- или вообще многокомпонентный характер фаз внедрения также осложняет анализ диффузионно-контролируемых процессов, поскольку роль металлических и неметаллических атомов в различных температурных интервалах может быть неодинакова. Наконец, сравнение экспериментальных и теоретических данных по диффузионно-контролируемым процессам требует уточнения понятия об эффективном коэффициенте самодиффузии $D^{\text{эф}}$, который обычно вводится применительно к многокомпонентным телам.

В выражения для скорости ползучести, спекания и других диффузионно-контролируемых процессов входит коэффициент диффузии. Для однокомпонентных тел — это коэффициент самодиффузии; для двух- и многокомпонентных тел в эти выражения нужно подставлять величину $D^{\text{эф}}$. В данном разделе мы ограничимся обсуждением диффузионно-контролируемых процессов лишь в рамках феноменологического подхода, не затрагивая вопросы механизма ползучести и спекания.

Анализ выражений для $D^{\text{эф}}$ применительно к металлическим сплавам, карбидам и окислам был принят в нескольких работах.

Для металлических сплавов Херринг [73], в частности, получил

$$D^{\text{эф}} = \left[\sum_{ij} (D^{-1})_{ij} C_i C_j \right]^{-1}, \quad i, j = 1, \dots, n, \quad (4.59a)$$

где $(D^{-1})_{ij}$ обратная матрица коэффициентов гетеродиффузии. Вопрос о $D^{\text{эф}}$ в сплавах и соединениях рассматривался также в работах [51, 71—79], однако окончательно он еще не решен. Если матрица D_{ij} диагональна, то для двухкомпонентного сплава получаем

$$D^{\text{эф}} = \left[\frac{C_1^2}{D_{11}} + \frac{C_2^2}{D_{22}} \right]^{-1} = \frac{D_{11}D_{22}}{C_1^2 D_{22} + C_2^2 D_{11}}. \quad (4.59б)$$

Однако в работе [73] в выводе (4.59) величины D_j представляли собой по существу кинетические коэффициенты и в терминах истинных коэффициентов диффузии D_i выражение для $D^{\text{эф}}$ приобретает вид

$$D^{\text{эф}} = \frac{D_1 D_2}{C_1 D_2 + C_2 D_1} g, \quad (4.59в)$$

где g — термодинамический фактор ($g_{11} = g_{22}$).

Если перейти к фазам внедрения, для которых $D_2 > D_1$ то

$$D^{\text{эф}} \approx \frac{1}{C_1} D_1 g. \quad (4.60)$$

Можно попытаться получить выражение для $D^{\text{эф}}$ и другим путем. Как и в случае [73], принимаем, что при диффузионно-контролируемом процессе (например, при ползучести) состав фазы внедрения не меняется, т. е. $J_x = nJ_{\text{Me}}$, где n — формульный показатель; тогда выражение для эффективного диффузионного потока запишется так:

$$\begin{aligned} J &= (1 + n) J_{\text{Me}} = - (1 + n) L_{11} \nabla \mu_1 = \\ &= - (1 + n) \frac{C_1 D_{\text{Me}}}{kT} \frac{kT}{C_1} g \nabla C_1, \end{aligned} \quad (4.61)$$

где L_{11} — кинетический коэффициент, μ_1 — химический потенциал, откуда

$$D^{\text{эф}} = (1 + n) g D_1 \approx \frac{(1 + n) n_0}{n_0 - n} D_1. \quad (4.62)$$

Здесь для g принято простейшее конфигурационное приближение ($g \approx \frac{n_0}{n_0 - n}$, где n_0 — стехиометрический формульный показатель *). Выражение (4.62) в точности совпадает с формулой (4.60); из этого выражения следует, что $D^{\text{эф}}$ повышается при приближении к стехиометрии, т. е. скорость диффузионно-контролируемых процессов в фазах внедрения должна повышаться при переходе от нестехиометрических к стехиометрическим соединениям, при этом нужно учитывать и изменение D_1 в области гомогенности. Для карбидов титана, циркония и ниобия, как отмечалось ранее, в области гомогенности величина коэффициента самодиффузии металлических атомов не меняется, и изменение скорости диффузионно-контролируемых

*) В работе [79] при написании формул (4.61, 4.62) были допущены описки — в промежуточных выкладках пропущены термодинамические множители.

процессов для этих объектов должно определяться в основном лишь термодинамическим фактором.

Упрощенное рассмотрение случая, когда на диффузионно-контролируемый процесс не накладывается ограничений по неизменности состава, было предпринято в работе [74]. Выражение для $D^{\text{эф}}$ имело вид

$$D^{\text{эф}} \sim g(D_1 + gD_2) \sim g^2D_2, \quad (4.63)$$

поскольку $gD_2 \gg D_1$. Из (4.63), так же как и из (4.62), следует, что с отклонением от стехиометрии скорость диффузионно-контролируемых процессов должна уменьшаться, правда быстрее по сравнению с зависимостью $D^{\text{эф}} \sim (n+1)gD_1$, но и характер изменения D_2 в области гомогенности фаз внедрения также иной по сравнению с изменением D_1 . Не следует, конечно, забывать, что выражения (4.62), (4.63) получены в весьма грубом приближении, без учета недиагональных членов и некоторых других обстоятельств (например, того, что такое рассмотрение следовало бы проводить фактически для трехкомпонентного тела, принимая за третий компонент структурные вакансии). Выражение (4.63) по структуре качественно совпадает с формулой Вагнера [80], которую предлагается применять для описания влияния отклонений от стехиометрии на спекание окислов, если допускается возможность изменения состава [81].

Рассмотрим теперь основные экспериментальные результаты изучения диффузионно-контролируемых процессов в фазах внедрения. Информация о ползучести фаз внедрения обобщена в [14, 82]. Для температур опытов по ползучести, составляющих выше 0,6—0,7 от абсолютной температуры плавления, и в интервале небольших напряжений (до $\sigma = 3 \text{ кг/мм}^2$) скорость ползучести большей частью зависит от σ по линейному закону и в основном справедливо приближение Набарро — Херринга

$$\dot{\epsilon} \sim \frac{10}{L^2} \frac{\Omega \sigma}{kT} D, \quad (4.64)$$

где $\dot{\epsilon}$ — скорость ползучести, L — величина зерна,

Ω — атомный объем *). На рис. 4.10 показано влияние напряжения на скорость ползучести карбидов и некоторых композиций на их основе. Обработка экспериментальных данных по ползучести выявила, что

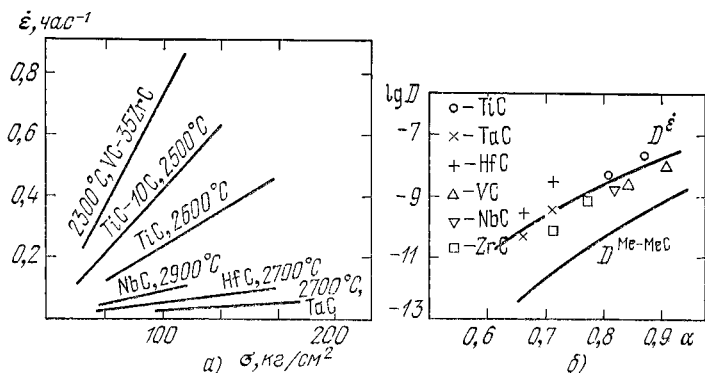


Рис. 4.10. а) Влияние напряжения на скорость ползучести [14, 98] и б) влияние соответственной температуры на величину $D^{\epsilon\dot{\epsilon}}$, оцененную в опытах по ползучести из (4.64).

температура зависимости эффективного коэффициента диффузии, определяемого из (4.64), имеет тот же характер, что и температурная зависимость диффузионной подвижности металлических атомов в карбидах (см. рис. 4.7), т. е. при прочих равных условиях (величина зерна, нагрузка и т. д.) скорость ползучести определяется соответственной температурой. Причем, как видно из рис. 4.10, $D^{\epsilon\dot{\epsilon}} > D_{\text{Me}}$, что, собственно, следует из (4.62), поскольку $g > 1$.

Скорость ползучести в области гомогенности карбидов переходных металлов была предметом исследований в нескольких работах [79, 87—90]. На рис. 4.11 по этим данным показано изменение ряда параметров самодиффузии, ползучести и спекания

*) Важно также отметить, что, как показано на примере ZrC ($T=2150-2630^\circ\text{C}$, $\sigma \sim 1 \text{ кг/мм}^2$), метод нагружения (растяжение, сжатие, изгиб) не оказывает влияния на количественные параметры ползучести [85]. Но для карбидных сплавов и двухфазных композиций выражение (4.64) в некоторых случаях не оправдывается [86, 91].

в области гомогенности карбидов циркония, ниобия и титана. Закономерности изменения диффузионных параметров уже обсуждались ранее, ход же изменения

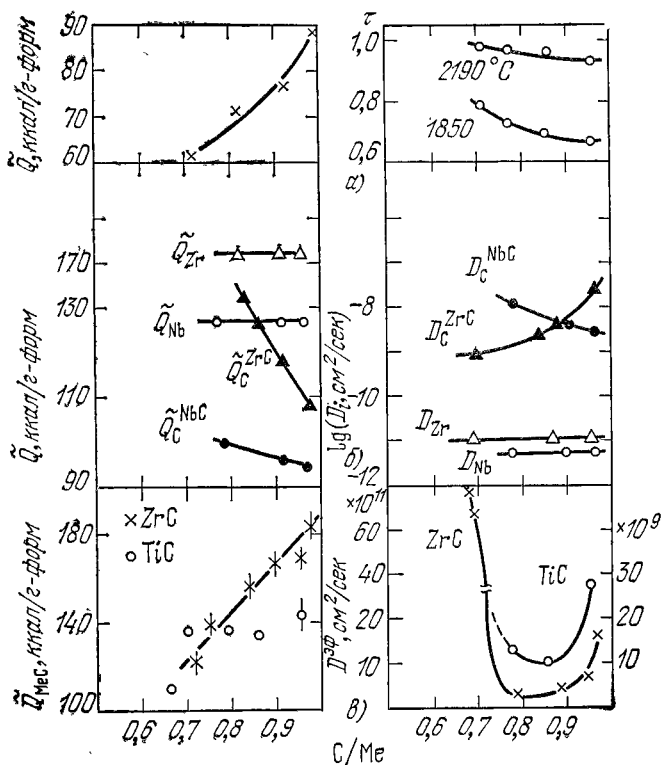


Рис. 4.11. Изменение параметров спекания, диффузии и ползучести в области гомогенности карбидов: энергия активации спекания и изменение относительной плотности (τ) для NbC [92, 95] (а); энергии активации и коэффициенты самодиффузии ($T=2400^\circ\text{C}$) для ZrC и NbC [3] (б); энергии активации ползучести и эффективные коэффициенты диффузии (ZrC, $T=2400^\circ\text{C}$; TiC, $T=2500^\circ\text{C}$) (в) [79, 87, 90].

$D^{эф}$ и $\tilde{Q}^{полз}$, как видно из рисунка, не симбатен характеру изменения чисто диффузионных параметров D_{Me} , D_C , Q_{Me} , Q_C . Анализ данных по $D^{эф}$ показы-

вает, что в области составов $n=0,8-1,0$ ($\text{MeC}_{0,8-1,0}$) для карбидов ниобия [89], титана и циркония экспериментальные значения эффективных коэффициентов диффузии отличаются от результатов, рассчитанных по (4.62), в 2—5 раз. Такое совпадение можно признать удовлетворительным, имея в виду оценочный характер расчетов и возможные вклады в деформацию при ползучести таких процессов, как пограничное проскальзывание, консервативное и неконсервативное скольжение дислокаций. Важно, что выражение (4.62) правильно описывает снижение $D^{\text{эф}}$ и соответственно скорости ползучести с ростом концентрации структурных вакансий.

Не совсем ясна природа повышения $D^{\text{эф}}$ для составов, лежащих вблизи нижнего предела области гомогенности. Эти образцы характеризуются, как правило, крупнозернистостью, и не исключено, что для них подход Херринга—Набарро не совсем оправдан. У нижней границы области гомогенности карбидов титана и циркония обнаружено наличие фаз типа Ti_2C и Zr_2C (глава I), что может сказываться на ползучести. Не исключено также, что в этих образцах с большой концентрацией структурных дефектов из-за существования ближнего порядка образуется тонкая доменная структура, которая определяет высокие скорости ползучести.

Энергия активации ползучести ZrC имеет тенденцию снижаться с удалением от стехиометрического состава, для TiC это изменение носит менее определенный характер. Дать трактовку этим результатам пока трудно, но следует иметь в виду то, что скорость ползучести определяется несколькими процессами, величина вклада которых в зависимости от состава сплава и от температуры может быть неодинаковой.

Можно резюмировать, что, за исключением образцов с большой концентрацией структурных дефектов ($\text{MeC}_{0,7-0,8}$), ползучесть карбидов переходных металлов в режиме диффузионной текучести вполне удовлетворительно описывается выражениями (4.62), (4.64) и определяется диффузией металлических

атомов. Количественная информация о ползучести карбидов в других режимах (дислокационном, граничном и т. д.) пока недостаточна. Отметим только, что и в режиме пороговой ползучести при нелинейной связи $\dot{\epsilon}$ и σ повышение концентрации структурных дефектов для TiC [87] TaC [88] сопровождается снижением скорости ползучести, но количественно проверить выражения типа (4.62) или (4.63) не удается.

Еще менее ясной является ситуация с таким сложным процессом, как спекание. В работе [91] отмечалось, что между ползучестью, диффузионной подвижностью и спеканием в области гомогенности карбидов нет корреляций. В работах Г. В. Самсонова и сотрудников [92—94], а также в других исследованиях [95] показано, что изменение плотности при спекании и при горячем прессовании тем выше, чем больше структурных дефектов в карбидах и нитридах переходных металлов (ZrC, NbC, TiN и др.). Это, казалось бы, противоречит результатам исследований ползучести (рис. 4.10, б), поскольку скорость последней по крайней мере для составов $\text{MeC}_{1,0-0,8}$ снижается с ростом количества структурных дефектов. Такое несоответствие может быть отчасти указанием на то, что усадка при спекании, являясь сложным процессом, в значительной мере не контролируется диффузионной текучестью.

Интересно, однако, отметить, что изучение припекания цилиндров из нитрида циркония обнаружило зависимость $D^{\text{эф}}$ (рассчитываемого из данных по росту хорды припекания*) от количества структурных дефектов, качественно подтвердившую выражение (4.63) [74]. При исследовании спекания нитрида титана также было замечено, что хотя усадка нестехиометрических препаратов по абсолютной величине больше, чем стехиометрических, но скорость стационарной усадки для последних существенно ниже и выражение типа (4.63) для этих условий оправдывается

*) В результате изучения кинетики припекания было показано, что этот процесс определяется объемной диффузией.

[94]. Последнее опять-таки свидетельствует о том, что усадка порошков при спекании может включать недиффузионную составляющую, которая проявляется в первый нестационарный период и может заключаться, например, в межчастичном скольжении, и диффузионную составляющую (стационарную), которая, как и процесс припекания (роста контактов спекаемых частиц), определяется выражениями (4.62) или (4.63).

Различие между этими выражениями, как отмечалось, состоит в том, что одно из них предполагает неизменность состава и соответственно связанность металлического и неметаллического потоков — выражение (4.62), а другое допускает своеобразную разгомогенизацию при спекании и ползучести — выражение (4.63). При чем по (4.62) диффузионно-контролируемый процесс зависит от подвижности медленно диффундирующего компонента (т. е. от подвижности металлических атомов), а скорость согласно (4.63) определяется диффузией неметаллических атомов; влияние отклонений от стехиометрии в данном случае должно быть более ощутимо.

Как было показано в работе [74], концентрационная зависимость $D^{\text{эф}}$ для припекания нитрида циркония подтверждается вполне удовлетворительно. В табл. 4.6 представлены результаты экспериментов и расчетов $D^{\text{эф}}$. Анализ этих данных показывает, что выражение (4.63) применимо для описания припекания, а формула (4.62) — для описания ползучести. При одинаковых условиях припекание в 10^3 — 10^4 раз проходит интенсивнее крипа, что, собственно, следует из сравнения (4.62) и (4.63) при учете различия $D_{\text{С}}$ и $D_{\text{Ме}}$. За исключением одного результата (припекание $\text{ZrC}_{0,82}$ при 2900°C), различие между экспериментальными и теоретическими данными укладывается в порядок величины, и такое совпадение следует признать вполне удовлетворительным. Для припекания сфер и цилиндров расхождение экспериментальных и теоретических данных по $D^{\text{эф}}$ несколько больше, чем для ползучести, и это понятно, поскольку кинетика роста контактов при припекании определяется,

Таблица 4.6

Экспериментальные и теоретические значения
эффективного коэффициента диффузии

Фаза	Диффузионно-контролируемый процесс $T, ^\circ\text{C}$	$D_{\text{эф}}, \text{см}^2/\text{сек}$		D_i [3], $\text{см}^2/\text{сек}$
		Опыт	Расчет по (4.62) по (4.63)	
$\text{ZrN}_{0,86}^*)$	Припекание ров [74]	2400 2600	4,5 · 10 ⁻⁷ 3,5 · 10 ⁻⁶	2 · 10 ⁻⁶ 7 · 10 ⁻⁶
				$D_N \sim 3 \cdot 10^{-7}$ $D_N \sim 10^{-6}$
$\text{ZrCo}_{0,82}$	Припекание сфериче- ских крупинок [74]	2400 2900	1,5 · 10 ⁻⁷ 7,5 · 10 ⁻⁵	6 · 10 ⁻⁸ 3 · 10 ⁻⁶
				$D_C = 2 \cdot 10^{-9}$ $D_C = 10^{-7}$
$\text{ZrCo}_{0,82}$	Ползучесть [90]	2400 2900	3,5 · 10 ⁻¹¹ 3 · 10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁰ 1,5 · 10 ⁻⁸
				$D_{\text{Zr}} = 10^{-11}$ $D_{\text{Zr}} = 1,5 \cdot 10^{-9}$
$\text{NbCo}_{0,96}$	Припекание ров [51]	2900	6 · 10 ⁻⁵	2 · 10 ⁻⁵
				$D_C = 3,5 \cdot 10^{-8}$
$\text{NbCo}_{0,96}$	Ползучесть [89]	2900	3 · 10 ⁻⁹	10 ⁻⁸
				$D_{\text{Nb}} = 2 \cdot 10^{-10}$

*) Здесь в качестве величин диффузии азота в нитриде циркония приведены значения химических коэффициентов диффузии [48], поэтому оценка $D_{\text{эф}}$ проводилась по формуле $D_{\text{эф}} \approx gD_N$.

кроме объемной диффузии, поверхностными процессами и испарением — конденсацией.

То обстоятельство, что кинетика припекания фаз внедрения может быть описана формулой (4.63) и зависит, следовательно, от диффузионной подвижности неметаллических атомов, означает, что район зоны межчастичных контактов должен обогащаться быстро диффундирующими атомами и, следовательно, должна наблюдаться разгомогенизация. Измерение микротвердости различных участков в припеченных сферах ($\varnothing = 0,8 - 1$ мм) $ZrC_{0,82}$ обнаружило, что значение микротвердости в зоне контактов по сравнению с центральными участками было более высоким (примерно на 400 кг/мм^2) [74]. Эти результаты, которые основаны на 20—40 уколах, указывают на возможное обогащение контактных зон углеродом. Для нитридных объектов отличие в микротвердости отдельных участков было менее заметным. Макроперераспределение углерода при испытаниях на изгиб $ZrC_{0,89}$ ($T = 2200 - 2300^\circ\text{C}$, $\sigma = 12 - 20 \text{ кг/мм}^2$, $t = 1 - 4$ час) из сжатых зон образца в растянутые за счет восходящей диффузии наблюдалось в работе [96]. Однако направленного перераспределения углерода в пределах зерен карбидных образцов после испытаний на ползучесть, как правило, не наблюдается. Вообще закономерности перераспределения компонентов при ползучести, припекании, спекании и других диффузионно-контролируемых процессах *) нуждаются в дальнейшем уточнении. В отличие от ионных кристаллов, для которых процесс разгомогенизации сопровождается нарушением электронейтральности, у фаз внедрения в принципе можно ожидать перераспределения компонентов.

Рассмотрим вкратце некоторые особенности рекристаллизации фаз внедрения. Это явление в диффузионно-контролируемых процессах стоит несколько

*) Информация о таких диффузионно-контролируемых процессах, как сглаживание поверхностных дефектов, применительно к фазам внедрения очень ограничена и исчерпывается, насколько известно, работой [97], в которой были оценены эффективные коэффициенты поверхностной и объемной диффузии в карбиде урана.

особняком, поскольку, с одной стороны, считается, что рекристаллизация — это результат групповых атомных перемещений и, с другой стороны, она лимитируется параметрами граничной диффузии и существенно зависит от кристаллографических особенностей строения границ, межкристаллитной адсорбции и содержания примесей. В изучении закономерностей рекристаллизации и структуры границ зерен в фазах внедрения сделаны только первые шаги; основные экспериментальные данные по этому вопросу обобщены в монографии [14]. Характерно, что по величине и характеру критической деформации, проводимой при $T=2100\text{—}2500^\circ\text{C}$, т. е. в пластической области, карбиды переходных металлов напоминают металлы с ГЦК решеткой (критическая степень деформации карбидов составляет 4,5—9%).

В работах Г. В. Самсонова и сотрудников исследованы условия первичной (после поверхностного наклепа и объемного всестороннего сжатия) и собирательной рекристаллизации карбидов циркония, ниобия, титана и ванадия. Нитриды и гидриды переходных металлов, насколько известно, пока не изучались. Наиболее интересный результат исследования рекристаллизации карбидов состоит в том, что скорость последней оказалась весьма чувствительной к содержанию структурных дефектов: чем больше отклонение от стехиометрии, тем более интенсивно растет зерно и тем меньше энергия активации рекристаллизации.

Для понимания особенностей рекристаллизации весьма важной представляется информация о структуре и строении границ зерен. Выполненное с нашим участием микрорентгеноспектральное исследование приграничных зон в карбиде циркония показало, что распределение углерода и примесей кислорода на границах весьма неравномерно. Были обнаружены значительные сегрегации этих элементов, а также примесей железа, кремния, никеля. Содержание примесей на границах и в теле зерна отличалось в несколько раз; распределение вдоль границ носило локальный, островковый характер. Весьма интересно было

и то, что степень сегрегации примесей была тем выше, чем более нестехиометричными были карбидные образцы. Последнее обстоятельство делает, вероятно, возможным объяснение аномалий в скорости рекристаллизации, ползучести и спекания нестехиометрических карбидов, что отмечалось ранее при обсуждении данных рис. 4.11. Высокую скорость ползучести и спекания для карбидов состава $\text{MeC}_{0.7}$ можно связать, помимо причин, указанных ранее, с появлением на границах зерен легкоплавких фаз (типа силикатов железа), ибо приграничные зоны в нестехиометрических карбидах обогащены примесями кремния и железа. Но этот вопрос, как и выяснение закономерностей рекристаллизации, требует отдельного тщательного исследования.

ЛИТЕРАТУРА

Предисловие и глава I

1. *Бернал*, в сб. «Металлофизика», ГТТИ, 1933, стр. 141.
2. *Я. С. Уманский*, Карбиды твердых сплавов, Металлургиздат, 1947.
3. *Г. В. Самсонов, Я. С. Уманский*, Твердые соединения тугоплавких металлов, Металлургиздат, 1957.
4. *Г. В. Самсонов*, Нитриды, «Наукова думка», Киев, 1969.
5. *Э. Стормс*, Тугоплавкие карбиды, Атомиздат, 1970.
6. *Х. Гольдшмидт*, Сплавы внедрения, «Мир», вып. I, II, 1971.
7. *В. Мюллер, Дж. Блэкледж, Дж. Либовиц*, Гидриды металлов, Атомиздат, 1973.
8. *Л. Тот*, Карбиды и нитриды переходных металлов, «Мир», 1974.
9. *Г. В. Самсонов, Г. Ш. Упадхая, В. С. Нешпор*, Физическое материаловедение карбидов, «Наукова думка», Киев, 1974.
10. *Р. А. Андриевский, А. Г. Ланин, Г. А. Рымашевский*, Прочность тугоплавких соединений, «Металлургия», 1974.
11. *Ф. Хоар*, в сб: «Электронная структура переходных металлов и химия их сплавов», «Металлургия», 1966, стр. 37.
12. Сб. «Физика металлов», под ред. Займана, «Мир», 1972.
13. *И. М. Лифшиц, М. Я. Азбель, М. И. Каганов*, Электроинная теория металлов. «Наука», 1971.
14. *Л. Кауфман*, в сб. «Устойчивость фаз в металлах и сплавах», «Мир», 1970, стр. 134.
15. *E. Raub, W. Mahler*, Z. Metal. **46**, 210 (1955).
16. *А. Вильсон*, Квантовая теория металлов, Гостехиздат, 1941.
17. *G. Hägg*, Z. Phys. Chem. **B12**, 33 (1931).
18. *A. Eisenhut, E. Kaupp*, Z. Elektrochem, **36**, 392 (1930).
19. *Brüning, Siewerts*, Z. Phys. Chem. **36**, 392 (1930).
20. *Я. С. Уманский*, Изв. Сектора физ.-хим. анализа АН СССР **16**, 126 (1943).
21. *Н. С. Горбунов, Н. А. Шишаков, Г. А. Садилов, А. А. Бабад-Захряпин*, Изв. АН СССР, серия хим. наук **11**, 2093 (1961).
22. *E. Storms*, in «Solid State Chemistry», vol. 10, London, 1972.
23. *R. Arons, H. Bohn, H. Lütgemeier*, J. Phys. Chem. Sol. **35**, 207 (1974).
24. *Y. Railey, R. Wiswall*, Inorg. Chem. **9**, 1678 (1970).

25. D. Slodfeldt-Ellingsen, B. Pederson, Phys. Stat. Sol. 25a, 115 (1974).
26. Дж. Вестбрук, в сб. «Чувствительность механических свойств к действию среды», «Мир», 1969.
27. M. Laffite, O. Kubaschewski, Trans. Farad. Soc. 57, 932 (1961).
28. С. Т. Конобеевский, В. П. Тарасова, ЖФХ 9, 684 (1937).
29. В. П. Львовская, Я. С. Уманский, ЖТФ 20, 1167 (1950).
30. Я. С. Уманский, В. Н. Фадеева, ФММ 19, 473 (1965); 20, 719 (1965).
31. Я. С. Уманский, А. С. Мюллер, Изв. вузов, Черная металлургия № 7, 130 (1969); № 1, 128 (1970).
32. Т. Б. Горбачева, А. А. Кацнельсон, Р. В. Рыбальченко, ФММ 34, 211 (1972).
33. P. Flinn, B. Averbach, M. Cohen, Acta Metal. 1, 664 (1953).
34. Я. С. Уманский, В. И. Прилепский, С. С. Горелик, ФТТ 7, 2673 (1965).
35. В. Н. Еременко, Т. Я. Великанова, в сб. «Общие закономерности в строении диаграмм состояния металлических систем», «Наука», 1973, стр. 49.
36. E. Rudy, C. Brukl, J. Windisch, Trans. AIME 239, 1796 (1967).
37. Ю. Б. Кузьма, Ю. К. Лах, В. Я. Марков, Б. И. Стаднюк, Е. И. Гладышевский, Порошковая металлургия № 4, 40 (1963).
38. K. Becker, Z. Physic 51, 478 (1928).
39. H. Hagg, Nature 121, 826 (1927); 122, 314 (1928).
40. А. Г. Хачатурян, Теория фазовых превращений и структура твердых растворов, «Наука», 1974.
41. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Теоретическая физика, т. 5. Статистическая физика, «Наука», 1976.
42. H. Goretzki, Phys. Stat. Sol. 20, K141 (1967).
43. В. Т. Эм, И. Г. Каримов и др. Кристаллография 20, 320 (1975).
44. J. Billingham, P. Bell, M. Lewis, Acta Cryst. A28, 602 (1972).
45. N. Terao, Japan J. Appl. Phys. 4, 353 (1965).
46. А. Ю. Червяков, В. А. Соменков, Я. С. Уманский, С. Ш. Шильштейн, В. П. Янчур, Изв. вузов, Цветная металлургия № 5, 140 (1971).
47. N. Terao, Mem. Sc. Rev. Met. 57, 96 (1960).
48. A. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc. 159A, 295 (1937).
49. R. Rundle, Acta Cryst. 1, 180 (1948).
50. H. Biltz, Z. Phys. 153, 338 (1958).
51. H. Krebs, Acta Cryst. 9, 95 (1956).
52. П. В. Гельд, В. А. Цхай, А. С. Борухович, И. И. Матвеев, Phys. Stat. Sol. 42, 85 (1970); 45, 179 (1971).
53. В. И. Потороча, В. А. Цхай, П. В. Гельд ДАН СССР 203, 1118 (1972); ФММ 33, 960 (1972).
54. П. В. Гельд, Послесловие к русскому переводу [8].
55. B. Kiessling, Metal. Rev. 2, 77 (1957).
56. E. Dempsey, Phil. Mag. 8, 285 (1963).
57. P. Costa, R. Conte, in «Compounds of Interest in Nuclear Technology», vol. 10. AIME. N. Y., 1964, p. 3.
58. R. Lye, in «Atomic Electronic Structure of Metals», ASM, Cleveland, 1967, p. 99.

59. G. Hollox, R. Smallman, J. Appl. Phys. 37, 818 (1966).
60. Я. С. Уманский, ДАН СССР 204, 664 (1972).
61. Я. С. Уманский, Н. П. Дьякова, К. В. Барли, в сб. «Сплавы цветных металлов», «Наука», 1972, стр. 167.
62. A. O. E. Animalu, Phys. Rev. 8, 3542 (1973).
63. P. A. Oly, A. O. E. Animalu, Phys. Rev. 13, 2398 (1976).

Глава II

1. К. Маккей, Водородные соединения металлов, «Мир», 1968.
2. В. Мюллер, Д. Блэкледж, Дж. Либовиц, Гидриды металлов, Атомиздат, 1973.
3. Р. А. Андриевский, К. Г. Ткач, Предисловие к русскому переводу [2].
4. C. Messer, J. Sol. State Chem. 2, 144 (1970).
5. W. Wallace, J. Chem. Phys. 35, 2157 (1961).
6. А. Г. Хачатурян, Теория фазовых превращений и структура твердых растворов, «Наука», 1974.
7. V. Somenkov, Berichte Bunsen-Gesellschaft. Phys. Chem. 76, 733 (1972).
8. В. А. Соменков, В. Ф. Петрунин, С. Ш. Шильштейн, А. А. Чертков, Кристаллография 14, 617 (1969); 17, 323 (1972).
9. А. Ю. Червяков, И. Р. Энтин, В. А. Соменков, С. Ш. Шильштейн, А. А. Чертков, ФТТ 13, 2587, 2595 (1971).
10. В. А. Соменков, И. Р. Энтин, М. Е. Кост, С. Ш. Шильштейн, Препринт ИАЭ-2309, М., 1973.
11. H. Asano, M. Hirabayashi, Phys. Stat. Sol. 15a, 267 (1973).
12. K. Hardcastle, T. Gibb, J. Phys. Chem. 76, 927 (1972).
13. R. Arons, H. Bohn, H. Lütgemeier, J. Phys. Chem. Sol. 35, 207 (1974).
14. D. Slotfeldt-Ellingsen, B. Pederson, Phys. Stat. Sol. 25a, 115 (1974).
15. S. Mishra, J. Sivaramakrishnan and M. Asundi, J. Nucl. Mater. 45, 235 (1972).
16. А. М. Солодинин, Е. Б. Бойко, Р. А. Андриевский, Металлы 6, (1976).
17. Р. А. Андриевский, Е. Б. Бойко, Р. Б. Иоффе, Неорганические материалы 3, 1591 (1967).
18. Ю. В. Левинский, Р. А. Андриевский, Е. Б. Бойко, Металлы 1, 182 (1975).
19. Л. С. Топчян, И. А. Наскидашвили, Р. А. Андриевский, В. И. Савин, ФТТ 15, 2195 (1973).
20. И. А. Наскидашвили, Л. С. Топчян, В. А. Мелик-Шахназаров, Р. А. Андриевский, В. И. Савин, И. Н. Быдлинская, Д. С. Крижак, в сб. «Радиационная физика твердого тела и радиационное материаловедение», «Мецниереба», Тбилиси, 1974.
21. И. А. Наскидашвили и др., там же, стр. 139.
22. И. А. Наскидашвили, Л. С. Топчян, В. А. Мелик-Шахназаров, Р. А. Андриевский, В. И. Савин, Д. С. Крижак, В. В. Петросян, И. Н. Быдлинская, там же, стр. 186.
23. Ю. В. Левинский, Диаграммы состояния металлов с газами, «Металлургия», 1975.

24. Р. А. Андриевский, Ю. В. Левинский, в сб. «Методы определения и исследования газов в металлах», «Наука», 1973, стр. 21.
25. Г. В. Самсонов, М. М. Антонова, Р. А. Морозова, Препринт № 4 (74) ИПМ АН УССР, Киев, 1974.
26. B. Stalinski, C. Coogan, H. Gutowski, J. Chem. Phys. **34**, 1191 (1961).
27. D. Schreiber, R. Cotts, Phys. Rev. **131**, 1118 (1963).
28. H. Bittner, Monatsh. Chem. **95**, 1514 (1964).
29. H. Goretzki, H. Bittner, H. Nowotny, Monatsh. Chem. **95**, 1521 (1964).
30. J. Hon, J. Chem. Phys. **36**, 759 (1962).
31. Е. Ф. Ходосов, Р. А. Андриевский, Порошковая металлургия **8**, 65 (1967); Кристаллография **13**, 80 (1968).
32. B. Stalinski, Berichte Bunsen-Gesellsch. Phys. Chem. **76**, 724 (1972).
33. В. Н. Быков, В. С. Головкин, В. П. Калинин, В. А. Левдик, В. И. Щербак, Кристаллография **14**, 913 (1969); УФЖ **14**, 1713 (1969).
34. В. Н. Быков, В. С. Головкин, В. П. Калинин, В. А. Левдик, Н. Ф. МIRON, Кристаллография **15**, 376 (1970).
35. В. П. Калинин, Р. А. Андриевский, А. Ю. Червяков, В. А. Соменков, С. Ш. Шильштейн, И. Д. Павлова, УФЖ **15**, 842 (1970).
36. F. A. Kuipers, B. Loopstra, J. Phys. Chem. Sol. **35**, 301 (1974).
37. T. Halstead, J. Sol. State Chem. **11**, 114 (1974).
38. M. Makovec, Z. Ban, J. Less. Com. Met. **21**, 169 (1970) **22**, 382 (1970).
39. J. Billingham, P. Bele, M. Lewis, Acta Cryst. **A28**, 602 (1972).
40. J. Venables, D. Kahn, R. Lye, Phil. Mag. **18**, 177 (1968).
41. G. Lobier, D. Rossier, Acta Cryst. **B26**, 945 (1970).
42. Н. Ф. МIRON, В. И. Щербак, В. Н. Быков, В. А. Левдик, Кристаллография **16**, 324 (1971); Препринт ФЭИ-341, Обнинск, 1972.
43. Н. Ф. МIRON, В. И. Щербак, Л. Е. Фыкин, В. Н. Быков, В. А. Левдик, С. П. Соловьев, Письма в ЖЭТФ **13**, 686 (1971).
44. M. Sauvage, E. Parthe, W. Yelon, Acta Cryst. **A30**, 597 (1974).
45. M. Sauvage, E. Parthe, Acta Cryst. **A28**, 607 (1972).
46. В. И. Савин, Р. А. Андриевский, Е. Б. Бойко, Р. А. Лютиков, ФММ **24**, 636 (1967).
47. Р. А. Андриевский, В. И. Савин, Р. А. Лютиков, ЖНХ **17**, 915 (1972).
48. Р. А. Андриевский, В. Н. Быков, В. И. Клименков, В. Г. Ковыркин, П. А. Платонов, З. И. Четкина, in «Peaceful Uses of Atomic Energy», vol. 10, IAEA, Vienna, 1972, p. 383.
49. В. И. Савин, Р. А. Андриевский, В. Я. Маркин, Н. Д. Топильский, В. А. Митрохин, Металлы № 3, 96 (1975).
50. В. Тржебятковский, Б. Сталинский, Бюлл. Польской Академии наук **3**, 17 (1953).
51. F. Ducastelle, R. Caudron, P. Costa, J. Phys. **31**, 57 (1970); J. Phys. Chem. Sol. **31**, 1247 (1970).
52. P. Bickel, T. Berlincourt, Phys. Rev. **B2**, 4807, 4838 (1970).

53. *G. Libowitz*, in «Solid State Chemistry», vol. 10, London, 1972, p. 79.
54. *K. Gesi, Y. Takeuchi, S. Noguchi*, in «Compound of Interest in Nuclear Reactor Technology», AIME, Michigan, 1964, p. 45.
55. *G. Pride, C. Titcomb*, Trans. Farad. Soc. **65**, 2758 (1969).
56. *В. Ф. Немченко*, УФЖ, **15**, 1812 (1971).
57. *Б. И. Малинский, В. Ф. Немченко, С. Н. Львов*, Изв. вузов. Физика № 6, 124 (1970).
58. *H. Flotow, D. Osborne*, in «Symposium in Thermodynamics Nuclear Materials», IAEA, Vienna, 1962, p. 675.
59. *D. Rohy, R. Cotts*, Phys. Rev. **1B**, 2070 (1970).
60. *В. И. Савин, Р. А. Андриевский, В. В. Горбачев, А. Д. Цыганов*, ФТТ **14**, 3320 (1972).
61. *В. И. Савин, Р. А. Андриевский, Р. А. Лютиков*, ЖНХ **17**, 920 (1972).
62. *G. Libowitz, J. Pick, W. Binme*, Phys. Rev. **6B**, 4540 (1972).
63. *W. Wallace*, Berichte Bunsen-Gesellsch. Phys. Chem. **76**, 832 (1972).
64. *B. Baranowski, R. Wisniewski*, Phys. Stat. Sol. **35**, 593 (1969).
65. *G. Ferguson, A. I. Schindler, T. Tanaka, T. Morita*, Phys. Rev. **137A**, 483 (1965).
66. *B. Baranowski, J. Szymaszek*, Phys. Stat. Sol. **20**, K37 (1967).
67. *T. Skoskiewicz*, Phys. Stat. Sol. **11a**, K123 (1972); **59B**, 329 (1972).
68. *B. Stritzker, W. Buckel*, Z. Physik **257**, 1 (1972).
69. *W. Buckel, B. Stritzker*, Phys. Rev. Let. **43A**, 403 (1973).
70. *C. Satterthwaite, I. Toepke*, Phys. Rev. Let. **25**, 741 (1970); J. Less-Com. Met. **26**, 361 (1972).
71. *M. Dietrich, W. Gey, H. Reitschel, C. Satterthwaite*, Sol. State Com. **15**, 941 (1974).
72. *T. Schneider, E. Stoll*, Physica **55**, 702 (1971).
73. *Е. Г. Бровман, Ю. Казан, А. Холас*, ЖЭТФ **62**, 1492 (1972).
74. *K. Bennemann, I. Garlanel*, Z. Phys. **260**, 367 (1973).
75. *B. Baranowski*, Berichte Bunsen-Gesellsch. Phys. Chem. **76**, 714 (1972).
76. *P. Hertel*, Z. Phys. **268**, 111 (1974).
77. *J. Rowe, J. Rush, H. Smith, M. Mostoller, H. Flotow*, Phys. Rev. Let. **33**, 1297 (1974).
78. *C. Mackeiet, D. Gellespie, A. Schindler*, Sol. State. Com. **15**, 207 (1974).
79. *G. Bambakidis, R. Smith, S. Otterson*, Phys. Stat. Sol. **26a**, 53 (1974).
80. *П. В. Гельд*, Послесловие к русскому переводу монографии Л. Тота «Карбиды и нитриды переходных металлов», «Мир», 1974.
81. *В. Ф. Немченко*, в сб. «Физика и химия гидридов», Изд-во АН УССР, Киев, 1972, стр. 129; Неорганические материалы **10**, 456 (1974).
82. *S. Aronson, J. Reilly, R. Wiswall, J. Less-Common Met.* **21**, 439 (1970).

83. И. Я. Дехтяр, В. В. Немошкаленко, Электронная структура и электронные свойства переходных металлов и сплавов, «Наукова думка», Киев, 1971.
84. Э. В. Галошина, УФН 113, 105 (1974).
85. G. Albrecht, G. Wolff, Phys. Stat. Sol. 18, K119 (1966).
86. Y. A. Dekhtyar, V. I. Shevchenko, Phys. Stat. Sol. 49b, K11 (1972).
87. И. Я. Дехтяр, В. И. Шевченко, в сб. «Металлофизика», № 55, «Наукова думка», Киев, 1974, стр. 75.
88. M. Choninard, P. Gustafson, R. Heckman, J. Chem. Phys. 51, 3554 (1969); 54, 5082 (1971).
89. A. Gainotti, C. Chezzi, M. Manfredi, L. Zeechina, Nuovo Cimento 56, 47 (1968).
90. В. А. Цыганов, Р. А. Андриевский, В. В. Горбачев, В. И. Савин, Неорганические материалы 10, 1030 (1974).
91. W. McIntire, B. Batterman, Phys. Stat. Sol. 63b, 621 (1974).
92. Е. Ф. Ходосов, Докторская диссертация. Изучение структуры, диффузии и электронного строения нитридов переходных металлов методами стандартного и импульсного ЯМР, Киев, ИМФ АН УССР, 1975.
93. В. И. Щербак, В. Н. Быков, В. А. Карабаш, В. В. Казарников, ФММ 35, 227 (1973).
94. И. А. Брыгов, Э. З. Курмаев, К. И. Конашенков, И. И. Антонова, Неорганические материалы 9, 137 (1973).
95. Э. Е. Вайнштейн, Р. И. Чирков, А. А. Чертков, Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, № 12, 3 (1968).
96. N. Mott, Adv. Phys. 13, 325 (1964).
97. Г. В. Самсонов, в сб. «Физика и химия гидридов», Изд-во АН УССР, Киев, 1972, стр. 3; ДАН СССР 208, 621 (1973).
98. В. Ф. Немченко, в сб. «Физика и химия гидридов», Изд-во АН УССР, Киев, 1972, стр. 10.
99. A. Switendick, Sol. State Com. 8, 1463 (1970); Int. J. Quant. Chem. 5, 459 (1971).
100. A. Switendick, Berichte Bunsen-Gesellsch. Phys. Chem. 76, 535 (1972).
101. J. Friedel, Berichte Bunsen-Gesellsch. Phys. Chem. 76, 828 (1972).

Глава III

1. К. Вагнер, Термодинамика сплавов, Металлургиздат, 1957.
2. R. Fowler, E. Guggenheim, Statistical Thermodynamics, Cambridge University Press, 1949.
3. M. Hoch, Trans. Met. Soc. AIME 230, 138 (1964); в сб. «Устойчивость фаз в металлах и сплавах», «Мир», 1970, стр. 356.
4. L. Kaufman, E. Clougherty, in «Metallurgy at High Pressures and High Temperatures», N. Y., 1964, p. 322.
5. Р. Маклеллан, в сб. «Устойчивость фаз в металлах и сплавах», «Мир», 1970, стр. 331.
6. Р. А. Андриевский, ЖФХ 42, 603 (1968).
7. В. А. Кожеев, Изв. вузов, Черная металлургия № 2, 10 (1965).

8. Б. П. Бурылев, ЖФХ 42, 628 (1968).
9. Б. М. Могутнов, И. А. Томилин, Л. А. Шварцман, Термодинамика железо-углеродистых сплавов, «Металлургия», 1972.
10. А. Н. Мень, Ю. П. Воробьев, Г. И. Чуфаров, Физико-химические свойства нестехиометрических окислов, «Химия», 1973; ЖФХ 43, 2991 (1969).
11. В. А. Цхай, П. В. Гельд, ЖФХ 39, 1157 (1965); 45, 2129 (1971).
12. Р. А. Андриевский, В. В. Хромоножкин, Ю. Ф. Хромов, И. С. Алексеева, В. А. Митрохин, ДАН СССР 206, 896 (1972).
13. L. Kaufman, G. Sterakoff, in «Performance of High Temperature Systems», N. Y., 1969, p. 33.
14. Э. М. Федоров, Р. А. Андриевский, ТВТ 11, 419 (1973).
15. Р. А. Андриевский, Э. М. Федоров, in «Thermodynamics of Nuclear Materials», IAEA, Vienna, 1975, vol. 11, p. 367.
16. M. Hoch, C. Gun, S. Yatauchi, J. Electr. Soc. 118, 1498, 1503 (1971); 119, 970 (1972).
17. А. Риз, Химия кристаллов с дефектами, ИЛ, 1956; в сб. «Физические методы исследования и свойства неорганических соединений», «Мир», 1970, стр. 371.
18. Б. Ф. Ормонт, в сб. «Соединения переменного состава», «Химия», 1969, стр. 64.
19. J. Lightstone, G. Libowitz, J. Phys. Chem. Sol. 30, 1025 (1969); G. Libowitz, J. Pack, J. Phys. Chem. 73, 2352 (1969).
20. E. Storms, B. Calkin, A. Yencha, High Temperature Science 1, 430 (1969).
21. Р. А. Андриевский, А. Г. Ланин, Г. А. Рымашевский, Прочность тугоплавких соединений, «Металлургия», 1974.
22. S. Takeuchi, K. Susuki, in «Thermodynamics of Nuclear Materials», IAEA, Vienna, 1962, p. 111.
23. Р. А. Андриевский, В. П. Калинин, Г. И. Пепекин, in «Thermodynamics of Nuclear Materials», IAEA, Vienna, 1968, p. 457.
24. Р. А. Андриевский, В. В. Хромоножкин, Е. А. Галкин, В. И. Митрофанов, Атомная энергия 26, 494 (1969).
25. M. Hoch, E. Juenke, L. Sjodahl, in «Thermodynamics Nuclear Materials», IAEA, Vienna, 1968, p. 497.
26. В. Н. Загряжский, А. С. Панов, М. И. Усачева, Е. В. Фивейский, ЖФХ 47, 1946, 1951 (1973).
27. G. Libowitz, in «Nonstoichiometric Compounds» № 39, Washington, 1963, p. 231; in «Energetics in Metallurgical Phenomena», vol. 4, N. Y., Gordon, 1968, p. 71; J. Sol. State Chem. № 1, 50 (1958).
28. М. И. Темкин, Л. А. Шварцман, ЖФХ 23, 755 (1949).
29. W. Oates a. o. Trans. Met. Soc. AIME 245, 47 (1969).
30. K. Komarek, M. Silver, in «Thermodynamics of Nuclear Materials», IAEA, Vienna, 1962, p. 749.
31. А. Макквиллан, в сб. «Устойчивость фаз в металлах и сплавах», «Мир», 1970, стр. 314; J. Chem. Phys. 51, 1026 (1969).
32. И. М. Лифшиц, ЖЭТФ 9, 481 (1939).
33. Б. Н. Финкельштейн, в сб. «Проблемы металловедения и физики металлов», вып. 3, Metallurgizdat, 1952, стр. 275.

34. Ю. Н. Курциш, М. Г. Журавлева, А. Н. Мень, Г. И. Чуфаров, ДАН СССР **171**, 140 (1966).
35. А. Г. Лесник, ФММ **35**, 20 (1973).
36. R. Oriani, C. Alcock, Trans. Met. Soc. AIME **224**, 1104 (1962).
37. Г. М. Лукашенко, ЖФХ **42**, 775 (1968).
38. R. Siller, S. McLellan, Acta Metal. **19**, 193 (1971).
39. G. Wagner, Acta Metal. **19**, 843 (1971).
40. R. McLellan, Trans. Met. Soc. AIME **230**, 1468 (1964); **233**, 1664 (1965).
41. P. Gallalgher, W. Oates, Trans. Met. Soc. AIME **245**, 179 (1969).
42. O. Kleppa, P. Dantzer, M. Melnichak, J. Chem. Phys. **61**, 4048 (1974).
43. B. Fender, A. Henfrey, J. Chem. Phys. **52**, 3250 (1970).
44. J. Counsell, R. Dell, J. Martin, Trans. Farad. Soc. **62**, 1736 (1966); in «Thermodynamics of Nuclear Materials», IAEA, Vienna, 1968, p. 385.
45. Р. А. Андриевский, В. Н. Загрязкин, Р. А. Лютиков, in «Thermodynamics of Nuclear Materials», IAEA, Vienna, 1968, p. 449.
46. Л. Тот, Карбиды и нитриды переходных металлов, «Мир», 1974.
47. T. Sandenaw, E. Storms, J. Phys. Chem. Sol. **27**, 217 (1966).
48. F. Ricci, J. Phys. Chem. **71**, 3633 (1967).
49. E. Rudi, Z. Metalik. **54**, 112, 213 (1963).
50. Я. С. Уманский и В. И. Фадеева, ФММ **19**, 473 (1965); **20**, 719 (1965).
51. Я. С. Уманский и А. С. Мюллер, Изв. вузов, Черная металлургия № 7, 130 (1969); № 1, 128 (1970).
52. А. А. Кацнельсон, Т. Б. Горбачева, ФММ **32**, 742 (1971); **34**, 211 (1972).
53. S. V. Strelova, Ya. S. Umansky, O. S. Ivanov, J. Nucl. Mater. **33**, 1314 (1969).
54. R. Kieffer, H. Nowotny, A. Neckel, P. Ettmayer, Monatsh. Chem. **99**, 1020 (1968).
55. J. Leitnaker, in «Thermodynamics in Nuclear Materials», IAEA, Vienna, 1968, p. 317.
56. T. Sano, M. Katsura, H. Kai, ibid., p. 301.
57. R. Benz, J. Nucl. Mater. **31**, 93 (1969).
58. C. Agte, H. Alterthum, Z. Techn. Phys. № 6, 182 (1930).
59. Г. В. Самсонов, В. Н. Падерно, ЖПХ **16**, 2759 (1963); Металлы № 1, 180 (1965).
60. Р. А. Андриевский, Н. С. Стрельникова, Н. И. Полторацкий, Е. Д. Хархардин, В. С. Смирнов, Порошковая металлургия **1**, 85 (1967).
61. E. Rudy, Progulski, Planseeberichte Pulvermetall **15**, 13 (1967).
62. D. Jones, Phil. Mag. **9**, 709 (1964).
63. K. Chao, G. Ansell, J. Appl. Phys. **41**, 417 (1970).
64. M. Sakamoto, J. Phys. Soc. Japan **19**, 1862 (1964).
65. S. Pan, F. Welb, Nucl. Sc. Eng. **23**, 194 (1965).
66. J. Ruch, H. Flotow, J. Chem. Phys. **48**, 3795 (1968).
67. Н. А. Черноплеков, М. Г. Землянов, В. А. Соменков, А. А. Чертков, ФТТ **11**, 2894 (1969).

68. *J. Rush, H. Flotow, D. Connor, C. Thaper*, J. Chem. Phys. **45**, 3817 (1966).
69. *И. Г. Каримов, Е. Г. Бровман, М. Г. Землянов, М. Е. Кост, В. А. Соменков, Н. А. Черноплеков*, ФТТ **9**, 1740, 1991 (1967).
70. *М. Г. Землянов, Е. Г. Бровман* и др. in «Inelastic Scattering of Neutrons», IAEA, Vienna, vol. 2, 1965, p. 431.
71. *Н. Ф. Мирон, В. И. Щербак, В. Н. Быков, В. А. Левдик*, Кристаллография **17**, 404 (1972).
72. *J. Bergsma, J. Goodkoop*, in «Inelastic Scattering of Neutrons in Solids and Liquids», IAEA, Vienna, 1961, p. 501.
73. *Н. Flotow, O. Osborne*, in «Thermodynamics of Nuclear Materials», IAEA, Vienna, 1962, p. 675.
74. *E. Slaggie*, J. Phys. Chem. Sol. **29**, 923 (1968).
75. *H. Smith, W. Gläser*, Phys. Rev. Let. **25**, 1611 (1970); **29**, 353 (1973).
76. *W. Weber, H. Bilz, H. Schröder*, Phys. Rev. Let. **28**, 600 (1972).
77. *M. Mostoller*, Phys. Rev. **5B**, 1260 (1972).
78. *В. А. Цхай, П. В. Гельд*, ЖНХ **14**, 2666 (1969).
79. *В. А. Цхай, В. С. Мокроносов, В. С. Черняев, П. В. Гельд*, ЖНХ **16**, 611 (1971).
80. *И. Н. Францевич, Е. А. Жураковский, А. Б. Лященко*, Неорганические материалы **3**, 8 (1967).
81. *К. И. Портной, А. А. Мукасеев, В. Н. Грибков, Ю. В. Левинский, С. А. Прокофьев*, Порошковая металлургия № 3, 32; N 5, 87 (1968).
82. *C. Houska*, J. Phys. Chem. Sol. **25**, 359 (1964).
83. *В. И. Савин, Р. А. Андриевский, Е. Б. Бойко, Р. А. Лютиков*, ФММ **24**, 636 (1967).
84. *Б. Н. Ощерин*, в сб. «Высокотемпературные неорганические соединения», «Наукова думка», Киев, 1965, стр. 157.
85. *C. Kempter*, Phys. Stat. Sol. **36**, K137 (1969).
86. *F. Ducastelle, R. Caudron, P. Costa*, J. Phys. **31**, 57 (1970).
87. *Р. А. Андриевский, В. И. Савин, Р. А. Лютиков*, ЖНХ **17**, 915 (1972).
88. *А. М. Беликов, Я. С. Уманский*, Научные доклады высшей школы, Металлургия № 1, 192 (1958).
89. *C. Jun, P. Shaffer*, J. Less-Common Met. **24**, 367 (1971).
90. *W. Williams*, in «Progress in Solid-State Chemistry», vol. 6, Academic Press, N. Y., 1971, p. 58.
91. *L. Radosevich, W. Williams*, Phys. Rev. **181**, 1100 (1969); **189**, 770 (1969); J. Amer. Cer. Soc. **53**, 30 (1970).
92. *М. И. Айвазов, А. Х. Мураневич, И. А. Домашнев*, ТВТ **7**, 853 (1969).
93. *Р. А. Андриевский, В. Н. Быков, В. И. Клименков, В. Г. Ковырин, Г. А. Платонов, З. И. Чечеткина*, in «Peaceful Uses of Atomic Energy», vol. 10, IAEA, Vienna, 1972, p. 383.
94. *М. Л. Таубин, Р. А. Андриевский, Г. А. Рымашевский*, ТВТ **10**, 187 (1972).
95. *G. Leibfried, E. Schlömann*, Nach. Akad. Wiss. Göttingen, Math. Phys. **2a**, 71 (1954).
96. *T. Eguchi, S. Morozumi*, J. Jap. Inst. Met. **38**, 1019, 1025 (1974).

Глава IV

1. П. В. Гельд, В. Д. Любимов, Изв. АН СССР, ОТН, Металлургия и топливо № 5, 113 (1961).
2. М. Л. Баскин, В. И. Третьяков, И. Н. Чапорова, ФММ 12, 860 (1961); 14, 422 (1962).
3. Р. А. Андриевский, Ю. Ф. Хромов, И. С. Алексеева, ФММ 32, 664 (1971).
4. S. Sarian, J. Dalton, Sol. State Coim. 13, 1229 (1973).
5. Процессы взаимной диффузии в сплавах. Под. ред. К. П. Гурова, «Наука», 1972.
6. С. З. Бокштейн, Диффузия и структура металлов, «Металлургия», 1973.
7. R. Resnik, L. Seigle, Trans. Met. Soc. AIME 236, 1732 (1966).
8. Р. А. Андриевский, К. П. Гуров, ФММ 26, 818 (1968).
9. В. Н. Загрязкин, ФММ 28, 292 (1969).
10. Б. Н. Ощерин, ФММ 29, 300 (1970).
11. Е. Ф. Ходосов, Кристаллография 16, 442 (1971).
12. C. Korn, O. Zamir, J. Phys. Chem. Sol. 31, 489 (1970); 34, 725 (1973).
13. G. De Poorter, T. Wallace, in «Advances on High-Temperature Chemistry», vol. 4, Academic Press, 1971, p. 107.
14. Р. А. Андриевский, А. Г. Ланин, Г. А. Рымашевский, Прочность тугоплавких соединений, «Металлургия», 1974.
15. К. П. Гуров, Основания кинетической теории, «Наука», 1966.
16. А. С. Шевченко, Р. А. Андриевский, В. П. Калинин, Р. А. Лютиков, Порошковая металлургия № 1, 89 (1970).
17. К. П. Гуров, ФММ 11, 496 (1961).
18. К. П. Гуров, М. Г. Чудинов, ФММ 20, 179 (1965).
19. Р. А. Андриевский, К. П. Гуров, ФММ 39, 57 (1975).
20. S. Sarian, J. Appl. Phys. 39, 3305, 5036 (1968); 40, 3515 (1969).
21. Р. А. Андриевский, В. С. Еремеев, В. Н. Загрязкин, А. С. Панов, Неорганические материалы 3, 2158 (1967).
22. Е. Ф. Ходосов, ФММ 29, 415 (1970).
23. E. F. Khodosov, N. A. Shepilov, Phys. Stat. Sol. 47b, 693 (1971).
24. B. Stalinski, C. Coogan, H. Gutowsky, J. Chem. Phys. 34, 1191 (1961).
25. B. Pederson, T. Kroghdahl, O. Stokkeland, J. Chem. Phys. 42, 72 (1965).
26. В. С. Еремеев, А. С. Панов, Порошковая металлургия № 4, 65 (1967).
27. M. Sauvage, E. Parthe, Acta Crystal. A28, 607 (1972).
28. П. Шьюмон, Диффузия в твердых телах, «Металлургия», 1966.
29. А. И. Августинник, С. С. Орданьян, В. Н. Фищев, Неорганические материалы 9, 1169 (1973).
30. Р. А. Андриевский, В. Н. Загрязкин, Г. Я. Мецераков, ФММ 21, 140 (1966); 25, 189 (1968).
31. S. Sarian, J. Phys. Chem. Sol. 33, 1637 (1972).
32. S. Sarian, J. Dalton, J. Nucl. Mater. 48, 351 (1973).
33. В. М. Баранов, В. Г. Букатов, О. С. Коростин, Неорганические материалы 9, 1362 (1973).

34. Л. Тот, Карбиды и нитриды переходных металлов, «Мир», 1974.
35. С. Coogan, H. Gutowsky, J. Chem. Phys. 36, 110 (1962).
36. Р. А. Андриевский, В. В. Клименко и Ю. Ф. Хромов, ФММ 28, 298 (1969).
37. Е. Ф. Ходосов, Докторская диссертация. Изучение структуры, диффузии и электронного строения гидридов переходных металлов методами стационарного и импульсного ЯМР, Институт металлофизики АН УССР, Киев, 1975.
38. Р. А. Андриевский, И. И. Спивак, в сб. «Химия и физика нитридов», «Наукова думка», Киев, 1968, стр. 53.
39. D. Kohlstedt, W. Williams, J. Woodhouse, J. Appl. Phys. 41, 4476 (1970).
40. S. Sarian, J. Criscione, J. Appl. Phys. 38, 1794 (1967).
41. Р. А. Андриевский, Г. А. Рымашевский, В. С. Синильникова, Порошковая металлургия № 3, 48; № 10, 30 (1972).
42. T. Suzuoka, Trans. Japan. Inst. Metals 2, 25 (1961).
43. С. М. Клоцман, А. Н. Тимофеев, И. Ш. Трахтенберг, ФММ 16, 895 (1963).
44. Г. Б. Федоров, В. Н. Гусев, Е. А. Смирнов, Г. И. Соловьев, С. С. Янкулев, Атомная энергия 33, 584 (1972).
45. S. Sarian, J. Nucl. Mater. 49, 291 (1974).
46. H. Matzke, J. Roubort, in «Thermodynamics of Nuclear Materials», IAEA, Vienna, 1975, vol. I.
47. G. Bentle, J. Amer. Cer. Soc. 50, 166 (1967).
48. С. С. Кипарисов, Ю. В. Левинский, Азотирование тугоплавких металлов, «Металлургия», 1972.
49. Д. А. Прокошкин, Е. В. Васильева, ДАН СССР 177, 1069 (1967).
50. К. П. Гуров, Р. А. Андриевский, ФММ 29, 757 (1970).
51. Р. А. Андриевский, Порошковая металлургия № 2, 76 (1973).
52. J. Kirkaldy, J. Lane, Canad. J. Phys. 44, 2059 (1966).
53. Th. Ziebold, R. Ogilvie, Trans. Met. Soc. AIME 239, 942 (1967).
54. В. И. Архаров, Окисление металлов, Металлургия, 1945.
55. Г. В. Шербединский, В. И. Шайдуров, ДАН СССР 181, 1193 (1968).
56. Л. Л. Вергасова, Э. М. Лазарев, ФХОМ № 6, 46 (1970).
57. T. Wallace, in «Fundamentals of Refractory Compounds», N. Y., Plenum Press, 1968, p. 141.
58. В. П. Янчур, Р. А. Андриевский, В. П. Калинин, Р. Н. Любельская, ФХОМ № 1, 124 (1973).
59. Р. А. Андриевский, В. П. Янчур, В. П. Максимов, ФХОМ № 3, 154 (1975).
60. Ю. В. Ворошилов, Л. В. Горшкова, Н. М. Панова, Т. Ф. Федоров, Порошковая металлургия № 5, 81 (1967).
61. Т. Ф. Федоров, Н. М. Панова, Е. И. Гладышевский, Изв. АН СССР, Металлы № 3, 158 (1965).
62. E. Rudi, Z. Metallkunde 54, 112 (1963).
63. H. Schick, Thermodynamics of certain refractory compounds, N. Y., Academic Press, 1966.
64. Р. А. Андриевский, Э. М. Федоров, в [46], vol. II, p. 367.

65. *F. Baker, E. Storms, C. Holey*, J. Chem. Eng. Data **14**, 244 (1968).
66. Э. Стормс, Тугоплавкие карбиды, Атомиздат, 1970.
67. А. Н. Корнилов, И. Д. Зайкин, ЖФХ **41**, 351 (1967).
68. Р. А. Андриевский, В. В. Хромоножкин, Ю. Ф. Хромов, И. С. Алексеева, В. А. Митрохин, ДАН СССР **206**, 896 (1972).
69. Э. М. Федоров, Р. А. Андриевский, ТВТ **9**, 419 (1973).
70. Р. А. Андриевский, Е. В. Борисов, В. П. Максимов, А. Д. Сенчуков, В. И. Шлыков, В. П. Янчур, в [46], vol. I, p. 35.
71. Г. Б. Федоров, В. Н. Гусев, В. Н. Загрязкин, Е. А. Смирнов, Атомная энергия **35**, 267 (1973).
72. *G. De Poorter, T. Wallace*, in «Fundamentals of Refractory Compounds», N. Y., Plenum Press, 1968, p. 1.
73. *C. Herring*, J. Appl. Phys. **21**, 437 (1950).
74. Р. А. Андриевский, И. И. Спивак, К. Л. Чевашева, Порошковая металлургия № 7, 65 (1968).
75. *G. Weertman*, Trans. ASM **61**, 681 (1968).
76. Ю. Д. Третьяков, Химия нестехиометрических окислов, Изд-во МГУ, 1974.
77. *B. Burton, B. Bastow*, Acta Metal. **21**, 13 (1973).
78. *M. Vikram Rao, W. Nix*, Scripta Metal. **7**, 1255 (1973).
79. Р. А. Андриевский, И. И. Спивак, Ю. Ф. Хромов, В. В. Хромоножкин, в [46], vol. I, p. 409.
80. *C. Wagner*, in «Atom Movements», ASM, 1951, p. 153.
81. *G. Kuczynski*, in «Modern Developments in Powder Metallurgy», vol. I, N. Y., 1966, p. 322.
82. П. В. Зубарев, Л. К. Гордиенко, в сб. «Итоги науки и техники. Металловедение и термическая обработка», т. 8, ВИНТИ, 1974, стр. 125.
83. *H. Hirsch, H. Scherff*, J. Nucl. Mater. **45**, 123 (1972).
84. Ю. Ф. Хромов, В. П. Янчур, В. С. Еремеев, ФММ **33**, 642 (1972).
85. П. В. Зубарев, Л. Н. Дементьев, Проблемы прочности № 8, 61 (1973).
86. Р. А. Андриевский, Г. А. Либенсон, И. И. Спивак, в сб. «Порошковая металлургия», Рига, 1975, стр. 216.
87. И. И. Спивак, Р. А. Андриевский, В. В. Клименко, Порошковая металлургия № 3, 93 (1974); № 7, 69 (1974).
88. *R. Steinitz*, in «Proceedings Nuclear Application Nonfissionable Ceramics», Illinois, 1966, p. 257.
89. Р. А. Андриевский, И. И. Спивак, А. Е. Цулин, ДАН СССР **185**, 792 (1969).
90. И. И. Спивак, Р. А. Андриевский, В. В. Клименко, Порошковая металлургия № 3, 43 (1973).
91. Р. А. Андриевский, И. И. Спивак, в сб. «Труды Всесоюзной научно-технической конференции по металлокерамическим материалам и изделиям», Ереван, 1973, стр. 143.
92. Г. В. Самсонов, Р. Я. Петрыкина, В. Я. Науменко, Неорганические материалы **6**, 2123 (1970); Physics of Sintering **2**, 3 (1970).

93. В. В. Морозов, Кандидатская диссертация. Исследование условий получения и некоторых физических свойств карбогидридов переходных металлов, Киевский политехнический институт, 1970.
94. П. С. Кислый, М. А. Кузенкова, Порошковая металлургия № 2, 38 (1973).
95. С. С. Орданьян, А. И. Августинник, Л. В. Кудряшева, Порошковая металлургия № 8, 26 (1968).
96. Л. Н. Дементьев, П. В. Зубарев, Л. И. Иванов, М. В. Никитина, Неорганические материалы № 1, 48 (1973).
97. P. Maiya, J. Routbort, J. Nucl. Mater. 34, 111 (1970).
98. И. И. Спивак, В. В. Клименко, ФММ 32, 314 (1971).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Глава I. Переходные металлы, твердые растворы и фазы внедрения	5
§ 1. Введение	5
§ 2. Переходные металлы и их сплавы	5
§ 3. Твердые растворы внедрения	15
§ 4. Величины, характеризующие связи в фазах со структурами внедрения	24
§ 5. Трехкомпонентные растворы и фазы внедрения	30
§ 6. Структура упорядоченных твердых растворов внедрения («фаз внедрения»)	36
§ 7. Электронное строение	46
Глава II. Гидриды переходных металлов как характерные фазы внедрения	54
§ 1. Введение	54
§ 2. Структурные особенности	54
§ 3. Физические свойства и электронное строение	77
Глава III. Термодинамика фаз внедрения	104
§ 1. Введение	104
§ 2. Статистико-термодинамическое описание	105
§ 3. Избыточные термодинамические функции	137
§ 4. Термические свойства	160
Глава IV. Диффузия и сопутствующие явления в фазах внедрения	174
§ 1. Введение	174
§ 2. Самодиффузия	174
§ 3. Гетеродиффузия	197
§ 4. Диффузионно-контролируемые процессы	214
Литература	227

Цена 1 р. 22 к.

