

Фазовые превращения беспорядок–порядок и электросопротивление нестехиометрического карбида титана

© В.Н. Липатников, А. Коттар*, Л.В. Зуева, А.И. Гусев

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

* Institut für Experimentalphysik Technische Universität Wien,
A-1040 Wien, Österreich

(Поступила в Редакцию 29 декабря 1997 г.)

Изучены фазовые превращения типа беспорядок-порядок в области гомогенности нестехиометрического карбида титана TiC_y ($0.5 < y < 1.0$). Установлено, что в зависимости от состава TiC_y в нем при $T < 980-1000$ К могут образовываться кубическая (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) или тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) упорядоченные фазы Ti_2C и ромбическая (пр. гр. $C222_1$) упорядоченная фаза Ti_3C_2 . Исследовано влияние упорядочения на электросопротивление нестехиометрического карбида TiC_y и определены температуры обратимых равновесных переходов беспорядок–порядок. Показано, что упорядочение в карбиде титана является фазовым переходом первого рода.

Карбид титана TiC_y с базисной структурой типа $B1(NaCl)$ входит в группу сильно нестехиометрических соединений, объединяющую кубические и гексагональные карбиды, нитриды и оксиды MX_y и M_2X_y (M — переходный металл IV или V группы, X — C, N, O). Неупорядоченный карбид титана TiC_y ($TiC_y \square_{1-y}$) обладает исключительно широкой областью гомогенности (от $TiC_{0.48}$ до $TiC_{1.00}$) [1–3], в пределах которой атомы углерода C и структурные вакансии \square образуют в неметаллической подрешетке раствор замещения. В зависимости от состава, условий синтеза и термообработки карбид TiC_y может находиться в неупорядоченном или упорядоченном состоянии. Неупорядоченное состояние карбида TiC_y термодинамически равновесно при температуре выше 1100 К, а при $T < 1000$ К равновесным является упорядоченное состояние. Однако благодаря малой диффузионной подвижности атомов неупорядоченное состояние нестехиометрического карбида титана легко сохраняется в результате закалки от $T > 1100$ К до низких температур (~ 300 К) и при $T < 1000$ К существует как метастабильно устойчивое состояние.

Расчеты [4,5], выполненные методом функционала параметров порядка [1,2,6], показывают, что при упорядочении карбида TiC_y ($0.48 \leq y \leq 0.96$) возможно образование трех упорядоченных фаз: Ti_2C , Ti_3C_2 и Ti_6C_5 . Согласно расчетам [7], выполненным методом Монте-Карло для более узкого интервала составов $TiC_{0.55}-TiC_{0.70}$, в этой части области гомогенности TiC_y при $T < 950$ К термодинамически равновесны упорядоченные фазы Ti_2C и Ti_3C_2 , что совпадает с теоретическими результатами [4,5]. Экспериментально в карбиде титана TiC_y в области $0.5 \leq y \leq 0.7$ наблюдались упорядоченные фазы типа Ti_2C с кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и тригональной (пр. гр. $P\bar{3}_121$ или $R\bar{3}m$; более вероятна $R\bar{3}m$) симметрией [1–3], а также орторомбическая (пр. гр. $C222_1$) упорядоченная фаза Ti_3C_2 [7]. Сообщение о тригональной упорядоченной фазе Ti_6C_5 , структуру которой описывали в пр. гр.

$R\bar{3}m$, были ошибочным. Упорядочение TiC_y с $y > 0.7$ практически не изучено.

Атомно-вакансионное упорядочение сильно нестехиометрических соединений — достаточно распространенное, хотя и малоизученное (по сравнению с металлическими сплавами) явление. Эффекты от воздействия упорядочения на свойства сильно нестехиометрических соединений по величине сравнимы и даже превосходят эффекты нестехиометрии, т. е. изменение свойств неупорядоченного соединения вследствие изменения его состава в той части области гомогенности, где образуется упорядоченная фаза. Наиболее полный обзор эффектов упорядочения, наблюдаемых на структуре и свойствах сильно нестехиометрических соединений, можно найти в [1–3,8,9].

Влияние упорядочения на свойства TiC_y изучено довольно слабо и не систематически. Авторы [10] изучали влияние отжига на теплоемкость и удельное электросопротивление ρ карбида $TiC_{0.625}$ при $T < 300$ К; в работе [11] при температуре от 300 до 1350 К измерено электросопротивление карбидов $TiC_{0.51}-TiC_{0.65}$ с высоким (до 1 wt.%) содержанием примесного кислорода. Изменение ρ при упорядочении карбида $TiC_{0.55}$ исследовано в [12]. С целью изучения кинетики упорядочения в [13] измерена температуропроводность карбидов $TiC_{0.49}$, $TiC_{0.55}$, $TiC_{0.60}$ и $TiC_{0.75}$ в температурном интервале 820–1420 К. Авторы [14,15] изучали влияние перехода беспорядок–порядок на коэффициент термического линейного расширения α карбидов $TiC_{0.49}$, $TiC_{0.55}$, $TiC_{0.63}$ и $TiC_{0.69}$. Изменение микротвердости при упорядочении нестехиометрического карбида титана отмечено в [16,17]. Увеличение периода базисной решетки карбида TiC_y ($0.6 \leq y \leq 0.9$) вследствие упорядочивающего низкотемпературного отжига обнаружено в [17]; аналогичный эффект отмечен [13].

Общим недостатком работ [11–15] является отсутствие данных о кристаллической структуре изучаемого карбида титана, поэтому утверждения [11–15] об упорядоченном или неупорядоченном состоянии тех или иных

Состав, условия синтеза и некоторые характеристики образцов неупорядоченного карбида титана TiC_y

Формула	Состав, wt%					Размер зерна $d, \mu m$	Параметр решетки a, nm	Условия синтеза		
	Ti	C_{bound}	C_{free}	O	N			Температура T, K	Время t, h	Давление прессования p, MPa
$TiC_{0.52}$	88.29	11.51	Нет	0.05	0.06	29	0.43057	1773	0.5	20
$TiC_{0.54}$	87.87	11.96	Нет	0.08	0.06	26	0.43068	1773	0.5	25
$TiC_{0.58}$	87.13	12.71	Нет	0.11	0.07	17	0.43105	1773	0.5	25
$TiC_{0.62}$	86.31	13.43	Нет	0.08	0.07	25	0.43152	1923	0.5	23
$TiC_{0.68}$	85.26	14.63	Нет	0.10	0.07	31	0.43198	2173	0.5	30
$TiC_{0.83}$	82.45	17.24	Нет	0.14	0.07	28	0.43254	2173	0.5	30
$TiC_{0.85}$	82.18	17.51	Нет	0.12	0.07	20	0.43260	2173	0.5	30
$TiC_{0.98}$	80.02	19.69	Нет	0.08	0.07	42	0.43258	2473	0.5	35

образцов TiC_y прямых доказательств не имеют. Между тем именно карбид титана (наряду с карбидом ванадия) является очень удобным объектом для исследования упорядочения простейшим и доступным методом рентгеновской дифракции, так как при наличии упорядочения сверхструктурные отражения можно наблюдать даже на порошковой дифрактограмме. Отсутствие общепринятой структурной аттестации изученных образцов карбида титана вызывает сомнение в достоверности результатов и выводов [11–15]. Кроме того, исследования карбида TiC_y [10–16] выполнены в узком интервале составов $0.5 \leq y \leq 0.7$ и не дают полной картины фазовых превращений типа упорядочения во всей области гомогенности кубической фазы TiC_y .

Целью настоящей работы является изучение влияния нестехиометрии и упорядочения на кристаллическую структуру и удельное электросопротивление ρ карбида титана TiC_y . Электросопротивление (при прочих равных условиях) чрезвычайно чувствительно к фазовым превращениям беспорядок–порядок, поэтому характер изменения ρ с температурой позволяет косвенно обнаружить даже слабые изменения, связанные с упорядочением.

1. Образцы и методика эксперимента

Образцы нестехиометрического карбида титана TiC_y ($0.52 \leq y \leq 0.98$) с разным содержанием углерода были синтезированы горячим прессованием порошковых смесей $TiC_{0.98}$ и металлического титана в атмосфере высококачистого аргона (условия синтеза приведены в таблице).

Состав полученных образцов (см. таблицу) и содержание примесей были определены химическим и спектральным анализами; содержание металлических примесей не превышало 0.02 wt.%. Фазовый состав и кристаллическая структура синтезированных образцов TiC_y и тех же образцов после отжига или измерения электросопротивления изучались рентгеновским методом в $CuK_{\alpha 1,2}$ -излучении в режиме пошагового сканирования с $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$ в интервале углов 2θ от 14 до 130° ; при съемке отожженных карбидов время экспозиции в каждой точке составляло 5 с. Все синтезированные

образцы были гомогенны и содержали только неупорядоченную фазу TiC_y со структурой типа $B1(NaCl)$. Изменение периода решетки в зависимости от состава неупорядоченного карбида TiC_y (см. таблицу) хорошо согласуется с наиболее точными литературными данными [18].

Для определения размера зерен и выявления изменений микроструктуры, связанных с упорядочением, было выполнено микроскопическое исследование. Подготовка шлифов проводилась на металлографическом комплексе, включающем аппараты PNEUMET-II, MOTOPOL-8 и MICROMET-1. Для выявления границ зерен шлифы травилась смесью $5HNO_3 + 2HF + 5H_2O$ (содержание компонентов травильного раствора дано в объемных долях). Металлографическое исследование синтезированных образцов карбида титана подтвердило их однофазность. Размер зерен в синтезированных образцах неупорядоченного карбида TiC_y , определенный методом секущей, составлял 20–30 μm и только для близкого к стехиометрии карбида $TiC_{0.98}$ достигал 42 μm (см. таблицу).

Измерения электросопротивления проводились четырехконтактным методом на образцах в форме прямоугольного параллелепипеда размером $\sim 1.5 \times 1.5 \times 10 mm$ в вакууме не хуже 0.0013 Pa ($1 \cdot 10^{-5}$ Torr). Сопротивление измерялось в интервале температур 300–1200 K с шагом 1 K; пропускаемый через образцы ток составлял 20 и 100 mA. Относительная ошибка измерения ρ не превышала 0.5%, температура образца при измерении поддерживалась с точностью 0.2 K. Средняя скорость нагрева и охлаждения составляла 1 K/min. Пористость образцов P была менее 1%, поэтому при измерении электросопротивления поправка на P не учитывалась.

2. Проблема сверхструктур нестехиометрического карбида TiC_y

Рассмотрим более подробно, какие упорядоченные фазы с формулами Ti_2C и Ti_3C_2 могут образовываться в нестехиометрическом карбиде TiC_y . Это облегчит понимание экспериментальных результатов определения структуры упорядоченного карбида титана.

По разным данным в TiC_y в области $0.5 \leq y \leq 0.65$ при $T < 1100 \text{ K}$ образуется упорядоченная фаза Ti_2C с кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) [19–23] или тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) [7,10] симметрией. Образование в карбиде $\text{TiC}_{0.62}$ тригональной (пр. гр. $P3_121$) сверхструктуры $\text{Ti}_2\text{C}(\text{Ti}_6\text{C}_{3+x})$ установили авторы [24,25]. Предполагается, что кубическая (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) фаза Ti_2C является метастабильной. Первоначально считали [26,27], что кубическая фаза Ti_2C имеет более высокую температуру перехода беспорядок–порядок T_{trans} , чем тригональная фаза, т.е. является промежуточной упорядоченной фазой, высокотемпературной по отношению к тригональной фазе Ti_2C . Это же предположение о последовательном фазовом переходе неупорядоченная фаза (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) $\xleftarrow{1070 \text{ K}}$ кубическая упорядоченная фаза (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) $\xleftarrow{1050 \text{ K}}$ тригональная упорядоченная фаза (пр. гр. $R\bar{3}m$ или $P3_121$) повторялось в [25]. Позднее авторы [7] пришли к выводу о том, что в области TiC_y ($y \geq 0.58$) кубическая фаза Ti_2C может существовать как метастабильная и имеет температуру T_{trans} примерно на 10 K ниже, чем T_{trans} тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) упорядоченной фазы Ti_2C .

Из анализа структурных экспериментальных работ [7,10,19–27] следует, что кубическая (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) сверхструктура Ti_2C обнаруживается, как правило, в отожженных образцах TiC_y с $y < 0.55–0.56$, тогда как в отожженном карбиде TiC_y с $0.58 \leq y \leq 0.65$ обычно наблюдают тригональное упорядочение. Следует заметить, что в порошковом дифракционном эксперименте дифрактограммы кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$ или $P3_121$) упорядоченных фаз Ti_2C содержат одинаковый набор сверхструктурных отражений [28] и могут быть разделены только при наличии тригональных искажений в фазе с пр. гр. $R\bar{3}m$ или $P3_121$ и с учетом направлений статических атомных смещений. Это могло быть причиной того, что в ранних работах [20–23], где обсуждалась только кубическая модель упорядочения [19], даже в отожженном карбиде TiC_y ($y \geq 0.59$) наблюдаемые сверхструктурные отражения относили к кубической фазе Ti_2C . В более поздних исследованиях [7,10,24–27] показано, что в TiC_y ($y \geq 0.6$) основной упорядоченной фазой является тригональная фаза Ti_2C . В [20,21,27] отмечено, что отжиг карбида титана TiC_y с $y \leq 0.52$ сопровождается выделением металлического $\alpha\text{-Ti}$.

В области $\text{TiC}_{0.60}–\text{TiC}_{0.70}$ предполагается существование упорядоченной фазы Ti_3C_2 . Имеется несколько экспериментальных свидетельств, подтверждающих ее существование: 1) наличие сверхструктурных рефлексов $(2/3 \ 2/3 \ 0)$, обнаруженных в [26] при изучении отожженного монокристалла $\text{TiC}_{0.61}$ методом упругого рассеяния нейтронов; 2) слабые сверхструктурные отражения с дифракционным вектором $|\mathbf{q}| \approx 2.03$, характерным для ромбической (пр. гр. $C222_1$) фазы Ti_3C_2 , наблюдавшиеся на рентгенограмме отожженного карбида $\text{TiC}_{0.70}$ [17]; 3) обусловленные ближним порядком в $\text{TiC}_{0.76}$ диффузные максимумы рассеяния нейтронов, по положению

соответствующие отражениям $(2/3 \ 2/3 \ 0)$, найденные авторами [29]; 4) оценка параметров ближнего порядка [7] в монокристалле $\text{TiC}_{0.64}$ из данных по диффузному рассеянию нейтронов показала, что наилучшее согласие теории и эксперимента достигается, если отожженный карбид $\text{TiC}_{0.64}$ содержит две упорядоченные фазы: Ti_2C и Ti_3C_2 .

Существование фазы Ti_3C_2 следует также из расчетов, выполненных методом функционала параметров порядка [4,5] и методом Монте-Карло [7,30]. Кроме того, согласно расчетам [4,5], в карбиде TiC_y ($0.78 < y < 0.88$) возможно образование упорядоченной фазы Ti_6C_5 . Рассчитанные в [4,5] температуры перехода беспорядок–порядок для фаз Ti_3C_2 и Ti_6C_5 не превышают 950 K.

Таким образом, до сих пор не вполне ясно, какие сверхструктуры и в какой последовательности могут формироваться в нестехиометрическом карбиде титана TiC_y .

3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Для достижения упорядоченного состояния синтезированные карбиды $\text{TiC}_{0.52}$, $\text{TiC}_{0.54}$, $\text{TiC}_{0.58}$, $\text{TiC}_{0.62}$, $\text{TiC}_{0.68}$, $\text{TiC}_{0.83}$ и $\text{TiC}_{0.85}$ были отожжены в течение 340 h по режиму I: $1070 \text{ K} \times 20 \text{ h} + 1020 \text{ K} \times 20 \text{ h} + 970 \text{ K} \times 24 \text{ h} + 920 \text{ K} \times 48 \text{ h} + 870 \text{ K} \times 72 \text{ h} + 820 \text{ K} \times 98 \text{ h} + 770 \text{ K} \times 48 \text{ h}$; понижение температуры при переходе от одной температуры отжига к другой, а также охлаждение от 770 до 300 K проводились со скоростью 1 K/min. Отжиг привел к появлению сверхструктурных отражений на рентгенограммах карбидов $\text{TiC}_{0.52}$, $\text{TiC}_{0.54}$, $\text{TiC}_{0.58}$ и $\text{TiC}_{0.62}$. Выделение металлического $\alpha\text{-Ti}$ в результате отжига нестехиометрических карбидов TiC_y ($y \geq 0.52$) не обнаружено.

1) Кристаллическая структура. На рентгенограммах всех отожженных карбидов в области углов $2\theta \approx 20.2–21.0^\circ$ и $\sim 29.0–29.8^\circ$ имеются размытые максимумы, отсутствующие на рентгенограммах неупорядоченных карбидов. Эти максимумы являются паразитными рефлексами от излучения с длиной волны $\lambda/2$ и соответствуют структурным отражениям $(200)_{B1}$ и $(220)_{B1}$. Они появляются из-за большого накопления при съемке рентгенограмм отожженных карбидов.

На рентгенограммах отожженных карбидов $\text{TiC}_{0.52}$ и $\text{TiC}_{0.54}$ наблюдается один и тот же набор сверхструктурных отражений. Первое сверхструктурное отражение с волновым вектором $|\mathbf{q}| = (2a_{B1} \sin \theta)/\lambda \approx 0.870$ наблюдается в области $2\theta \approx 17.8–17.9^\circ$ (рис. 1) и соответствует сверхструктурному вектору $\{1/2 \ 1/2 \ 1/2\}$ длиной $|\mathbf{q}| \approx 0.866$. Следующие три сверхструктурные отражения, соответствующие векторам $\{3/2 \ 1/2 \ 1/2\}$, $\{3/2 \ 3/2 \ 1/2\}$ и $\{3/2 \ 3/2 \ 3/2\}$, наблюдаются в углах $2\theta \approx 34.5$, 45.9 и 55.4° . Сверхструктурное отражение $\{3/2 \ 3/2 \ 1/2\}$ очень слабое. Положение наблюдаемых

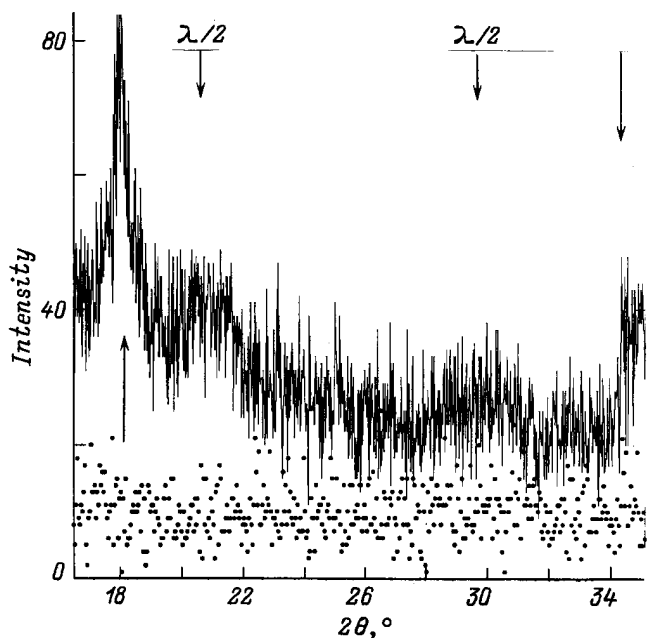


Рис. 1. Рентгенограммы нестехиометрического карбида $TiC_{0.52}$ в неупорядоченном (точки) и упорядоченном (сплошная линия) состояниях. Положение сверхструктурных отражений и паразитных рефлексов (от излучения с длиной волны $\lambda/2$) на рентгенограмме упорядоченного карбида показано стрелками; на рентгенограмме неупорядоченного карбида в интервале углов 2θ от 16 до 35° нет никаких отражений. Упорядоченный карбид получен отжигом по режиму I.

сверхструктурных отражений и отсутствие тригонального расщепления структурных линий $(331)_{B1}$, $(420)_{B1}$ и $(422)_{B1}$ позволяют считать, что в результате отжига в карбидах $TiC_{0.52}$ и $TiC_{0.54}$ образовалась упорядоченная кубическая (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) фаза Ti_2C . В канал структурного фазового перехода беспорядок–порядок TiC_y (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) \leftrightarrow Ti_2C (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) входят все лучи звезды $\{k_9\}$ (подробное описание всех звезд $\{k_i\}$ волновых векторов первой зоны Бриллюэна ГЦК-кристалла, а также их лучей приведено в [1]).

Дифракционная картина отожженного по режиму I карбида $TiC_{0.58}$ содержит сверхструктурные отражения $\{1/2\ 1/2\ 1/2\}$, $\{3/2\ 1/2\ 1/2\}$ и $\{3/2\ 3/2\ 3/2\}$ в области углов $2\theta \approx 17.9$, ~ 34.4 и $\sim 55.4^\circ$. Отражение $\{3/2\ 3/2\ 1/2\}$ отсутствует. Важное отличие рентгенограммы отожженного карбида $TiC_{0.58}$ от рентгенограмм отожженных карбидов $TiC_{0.52}$ и $TiC_{0.54}$ — наблюдаемое тригональное расщепление структурных линий $(220)_{B1}$, $(311)_{B1}$, $(331)_{B1}$, $(420)_{B1}$ и $(422)_{B1}$. Это означает, что в результате отжига в карбиде $TiC_{0.58}$ образовалась тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) упорядоченная фаза Ti_2C ; возможно также, что в отожженном карбиде $TiC_{0.58}$ наряду с тригональной содержится некоторое количество кубической упорядоченной фазы Ti_2C .

Характерным свидетельством разной симметрии упорядоченных фаз типа Ti_2C , образующихся в интервалах составов $TiC_{0.52}$ – $TiC_{0.54}$ и $TiC_{0.56}$ – $TiC_{0.58}$, является

резкое изменение соотношения интенсивностей структурных линий $(200)_{B1}$ и $(111)_{B1}$: с учетом произведения угловых множителей интенсивности PLG (P и G — поляризационный и геометрический множители, L — множитель Лоренца) в области существования кубической сверхструктуры Ti_2C отношение $I_{200}/I_{111} \approx 1.1$, а при переходе в область существования тригональной сверхструктуры Ti_2C это отношение скачком увеличивается до ~ 1.65 .

На рентгенограмме отожженного по режиму I карбида $TiC_{0.62}$ наряду с отражениями $\{1/2\ 1/2\ 1/2\}$ ($2\theta \approx 18.0^\circ$) и $\{3/2\ 3/2\ 3/2\}$ ($2\theta \approx 55.2^\circ$), соответствующими тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) фазе Ti_2C , имеются сверхструктурные отражения, которых нет на рентгенограммах карбидов $TiC_{0.52}$, $TiC_{0.54}$ и $TiC_{0.58}$. Это отражения в области $2\theta \approx 30.6$ – 30.7 , ~ 41.2 , ~ 42.6 и ~ 55.4 – 55.5° с волновыми векторами длиной $|q| \approx 1.488$, 1.970 , 2.038 и 2.607 (рис. 2). Анализ показал, что два первых отражения связаны с лучами $k_4^{(1)} = \{2/3\ 2/3\ 0\}$ и $k_4^{(2)} = -k_4^{(1)}$ звезды $\{k_4\}$, а два другие отражения обусловлены лучами $k_3^{(3)} = \{1/3\ -2/3\ -1/2\}$, $k_3^{(4)} = -k_3^{(3)}$, $k_3^{(5)} = \{-1/3\ 2/3\ -1/2\}$ и $k_3^{(6)} = -k_3^{(5)}$ звезды $\{k_3\}$. Согласно [28], такой набор сверхструктурных отражений может соответствовать только ромбической (пр. гр. $C222_1$) упорядоченной фазе Ti_3C_2 , образующейся по каналу перехода, включающему два луча звезды $\{k_4\}$ и четыре луча звезды $\{k_3\}$. Для этой сверхструктуры характерны отражения $\{1/3\ -2/3\ -1/2\}$ и $\{2/3\ 2/3\ 0\}$, которые должны наблюдаться в области $2\theta \approx 18.4$ и 19.4° . На экспериментальной рентгенограмме в этой области углов на спаде сверхструктурного отражения $\{1/2\ 1/2\ 1/2\}$ от тригональной фазы Ti_2C виден небольшой наплыв (рис. 2).

Поскольку в литературе [7,25–27] имеются предположения о метастабильности или узком температурном интервале существования кубической сверхструктуры Ti_2C , мы провели дополнительный эксперимент. Неупорядоченные карбиды $TiC_{0.54}$ и $TiC_{0.58}$ были подвергнуты термообработке по режиму II: отжиг при 1000 К в течение 135 h с последующей закалкой (скорость охлаждения ~ 250 K/min) для сохранения достигнутого отжигом структурного состояния. Дифракционные картины карбидов $TiC_{0.54}$ и $TiC_{0.58}$, отожженных по режиму II, были такими же, как для этих карбидов после отжига по режиму I. Отличие состояло лишь в том, что сверхструктурные рефлексы, появившиеся после отжига карбидов по режиму II, были в несколько раз слабее, чем после отжига по режиму I. Из этого следует, что степень дальнего порядка в карбидах, отожженных по режиму II, была заметно меньше, чем в карбидах, отожженных по режиму I.

2) Электросопротивление. Результаты измерений температурных зависимостей удельного электросопротивления ρ образцов нестехиометрического карбида титана TiC_y частично показаны на рис. 3–6.

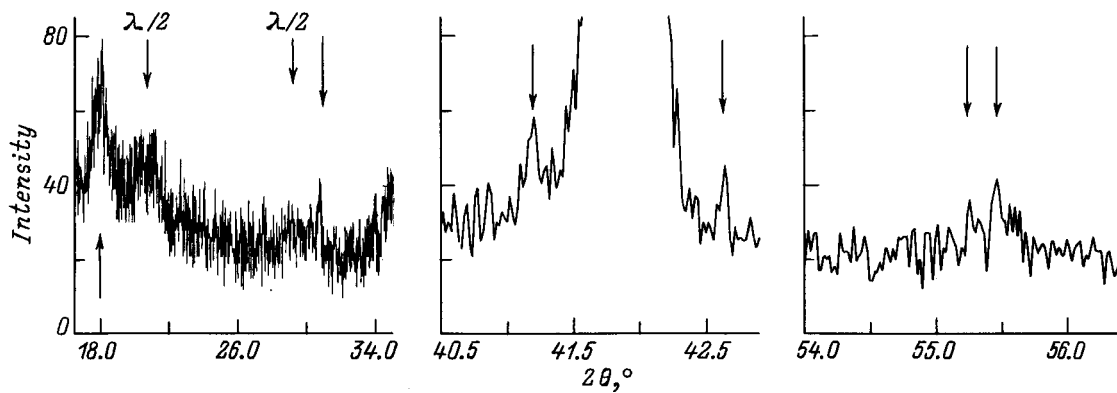


Рис. 2. Рентгенограмма упорядоченного карбида $\text{TiC}_{0.62}$, отожженного по режиму I и содержащего упорядоченные фазы Ti_2C и Ti_3C_2 . Положение сверхструктурных отражений и паразитных рефлексов (от излучения с длиной волны $\lambda/2$) показано стрелками; максимум в области $2\theta \approx 41.5\text{--}42.3^\circ$ — структурное отражение $(200)_{B1}$.

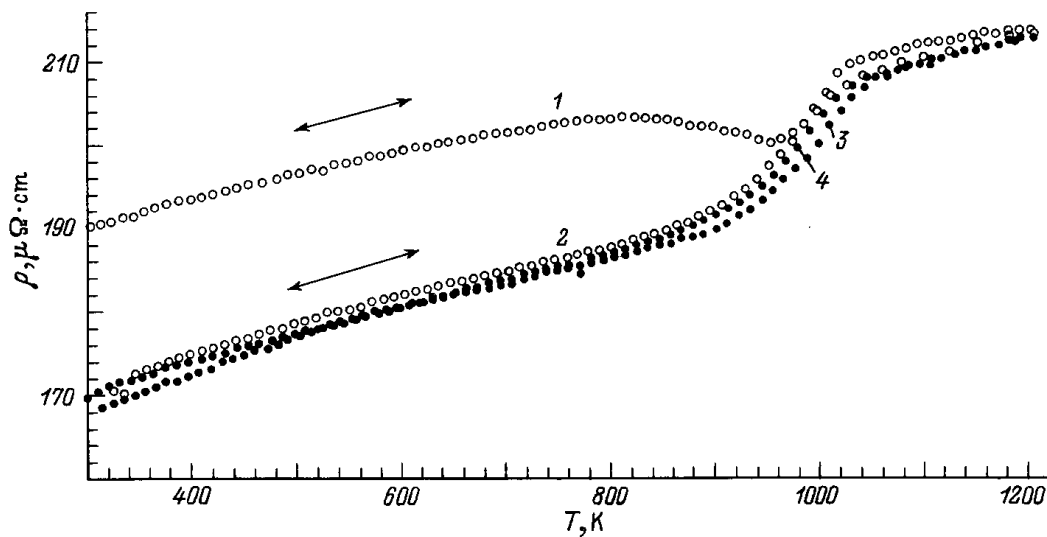


Рис. 3. Влияние упорядочения на удельное электросопротивление ρ нестехиометрического карбида $\text{TiC}_{0.52}$. 1 — зависимость $\rho(T)$ неупорядоченного карбида $\text{TiC}_{0.52}$ при нагреве и неравновесный переход беспорядок \rightarrow порядок, 2 — изменение ρ при охлаждении и равновесный переход беспорядок \leftrightarrow порядок, 3, 4 — изменения ρ при нагреве упорядоченного и охлаждении неупорядоченного карбида $\text{TiC}_{0.52}$ соответственно.

Измерение электросопротивления неупорядоченного карбида $\text{TiC}_{0.52}$ обнаружило, что рост температуры до ~ 800 К сопровождается обычным увеличением ρ вследствие рассеяния носителей тока на фононах. При $T \approx 815$ К наблюдается аномальное понижение ρ , а при $T > 960$ К — сначала быстрое (до ~ 1030 К), а затем медленное возрастание электросопротивления (кривая 1 на рис. 3). При охлаждении электросопротивление понижается (кривая 2 на рис. 3), причем в области 900–1020 К это понижение происходит скачком. Последующие нагрев и охлаждение карбида $\text{TiC}_{0.52}$ приводили к изменению ρ по кривым 3 и 4 соответственно, подобным кривой 2 (рис. 3).

Полученные зависимости $\rho(T)$ характерны для необратимого перехода из неупорядоченного неравновесного в упорядоченное равновесное состояние с после-

дующим разупорядочением при $T > 960$ К (кривая 1 на рис. 3) и для равновесного обратимого перехода беспорядок–порядок (кривые 2–4 на рис. 3). Образование упорядоченной фазы в образце $\text{TiC}_{0.52}$ при измерении ρ подтверждается появлением в его дифракционном спектре такого же набора сверхструктурных отражений, как после длительного отжига образца $\text{TiC}_{0.52}$.

Измерения электросопротивления частично упорядоченных карбидов $\text{TiC}_{0.54}$ и $\text{TiC}_{0.58}$, отожженных по режиму II, показали, что при нагреве и охлаждении наблюдаются зависимости $\rho(T)$, аналогичные таковым для карбида $\text{TiC}_{0.52}$. Изменение электросопротивления при переходе из частично упорядоченного состояния в состояние с большей степенью дальнего порядка для этих карбидов меньше, чем изменение ρ карбида $\text{TiC}_{0.52}$ при

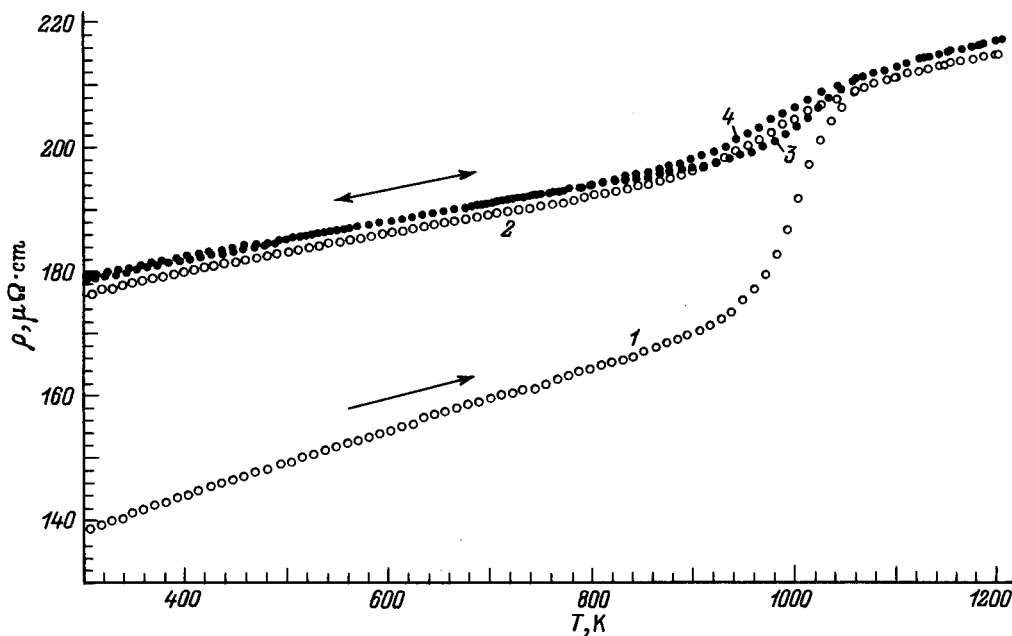


Рис. 4. Удельное электросопротивление ρ упорядоченного карбида $\text{TiC}_{0.62}$, отожженного по режиму I. 1, 3 — изменения ρ при нагреве, 2, 4 — изменения ρ при охлаждении.

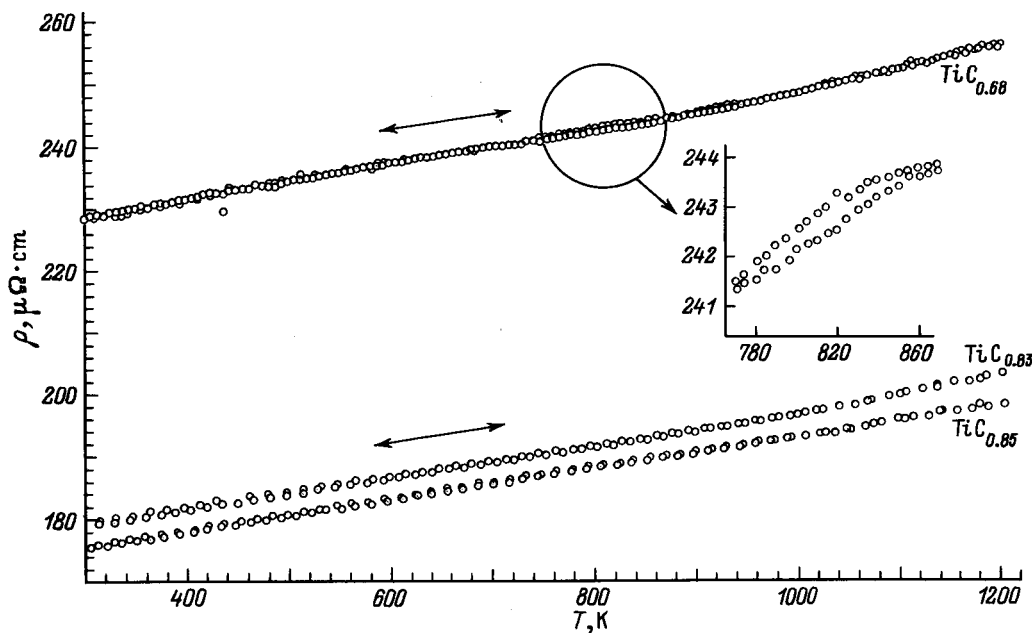


Рис. 5. Температурные зависимости удельного электросопротивления ρ нестехиометрических карбидов $\text{TiC}_{0.68}$, $\text{TiC}_{0.83}$ и $\text{TiC}_{0.85}$ при нагреве и охлаждении.

переходе из полностью неупорядоченного состояния в упорядоченное. После измерения электросопротивления интенсивность сверхструктурных рефлексов выросла.

Зависимость $\rho(T)$ упорядоченного карбида $\text{TiC}_{0.62}$, отожженного по режиму I, показана на рис. 4. При увеличении температуры электросопротивление ρ карбида $\text{TiC}_{0.62}$ испытывает скачкообразный рост ($\Delta\rho \approx 36\text{--}40 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) при $940 < T < 1060 \text{ K}$, связан-

ный с переходом из упорядоченного в неупорядоченное состояние. При последующем понижении температуры изменение ρ в области перехода беспорядок–порядок составляет всего $12\text{--}16 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. Это означает, что степень упорядочения карбида $\text{TiC}_{0.62}$, достигаемая при понижении температуры в процессе измерения ρ , значительно ниже степени упорядочения того же карбида после длительного низкотемпературного отжига.

На зависимости $\rho(T)$ отожженного карбида $\text{TiC}_{0.68}$ (рис. 5) можно наблюдать только очень слабый гистерезис ρ при 770–880 К и явное увеличение коэффициента $\partial\rho/\partial T$ при $T \approx 940$ К. Можно полагать, что в результате длительного отжига в карбиде $\text{TiC}_{0.68}$ удалось достичь очень малой степени упорядочения; скорее всего, это связано с тем, что карбид $\text{TiC}_{0.68}$ по составу находится вблизи или на границе области гомогенности упорядоченной фазы Ti_3C_2 . Действительно, авторы [29] в карбиде $\text{TiC}_{0.76}$ наблюдали только ближний порядок, который больше всего соответствовал сверхструктуре Ti_3C_2 .

На зависимости $\rho(T)$ отожженного карбида $\text{TiC}_{0.83}$ (рис. 5) при $T \approx 1040$ К наблюдается излом, обусловленный скачкообразным ростом величины $\partial\rho/\partial T$ от 0.024 до $0.030 \mu\Omega \cdot \text{cm} \cdot \text{K}^{-1}$. Отмеченный очень слабый эффект является, по-видимому, отражением начальной стадии формирования порядка в результате отжига карбида $\text{TiC}_{0.83}$. Электросопротивление отожженного карбида $\text{TiC}_{0.85}$ (рис. 5) при нагреве и охлаждении изменяется без каких-либо особенностей. Никаких особенностей не наблюдается также на зависимости $\rho(T)$ близкого к стехиометрии карбида $\text{TiC}_{0.98}$.

Наличие гистерезиса на зависимостях $\rho(T)$ карбидов $\text{TiC}_{0.52}$, $\text{TiC}_{0.54}$, $\text{TiC}_{0.58}$ и $\text{TiC}_{0.62}$ свидетельствует о том, что обратимые превращения $\text{TiC}_y \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{C}$ и $\text{TiC}_y \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2$ являются фазовыми переходами первого рода. Вывод о характере перехода $\text{TiC}_y \leftrightarrow \text{Ti}_2\text{C}$ сделан ранее при изучении кинетики упорядочения TiC_y [23] и позднее подтвержден в работах [11,14]. Однако авторы [7] на основе результатов структурных исследований считают, что это превращение является переходом второго рода; такой же вывод сделан в [4,5]. Что касается превращения $\text{TiC}_y \leftrightarrow \text{Ti}_3\text{C}_2$, то, по данным [4,5,7], оно является переходом первого рода.

Из результатов измерения ρ следует, что для карбидов $\text{TiC}_{0.52}$, $\text{TiC}_{0.54}$, $\text{TiC}_{0.58}$ и $\text{TiC}_{0.62}$ температура равновесного обратимого перехода беспорядок–порядок T_{trans} составляет 980, 990, 1000 и 1000 К (с ошибкой ± 10 К) соответственно. Это на 120–140 К выше, чем $T_{\text{trans}} \approx 860$ К [11], на 40–60 К выше значений T_{trans} , рассчитанных в [4,5], и ниже значений $T_{\text{trans}} = 1038, 1058$ и 1043 К для $\text{TiC}_{0.58}$, $\text{TiC}_{0.63}$ и $\text{TiC}_{0.67}$ соответственно [27] и близких к ним значений 1038 К для $\text{TiC}_{0.49}$ и $\text{TiC}_{0.55}$ и 1063 К для $\text{TiC}_{0.60}$ [12].

На рис. 6 показана зависимость удельного электросопротивления от состава карбида TiC_y при 300 К. Значения $\rho(y, 300)$ для неупорядоченного карбида TiC_y получены экстраполяцией зависимости $\rho(T > T_{\text{trans}})$, соответствующей неупорядоченному состоянию данного карбида, на 300 К с учетом величины $\partial\rho/\partial T$ при $T > T_{\text{trans}}$. С уменьшением концентрации структурных вакансий и ростом содержания углерода удельное электросопротивление неупорядоченного карбида TiC_y понижается; исключением является карбид $\text{TiC}_{0.68}$, для которого величина $\rho(300)$ на 20–25% превосходит электросопротивление других неупорядоченных карбидов TiC_y ,

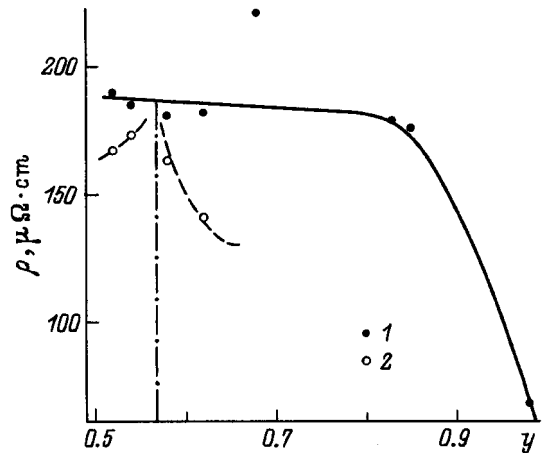


Рис. 6. Зависимость удельного электросопротивления ρ от состава карбида титана TiC_y при 300 К в неупорядоченном (1) и упорядоченном (2) состояниях. Штрихпунктирной линией показано положение границы между упорядоченными фазами Ti_2C и Ti_3C_2 .

(рис. 6). Упорядоченные карбиды имеют меньшее удельное электросопротивление, чем неупорядоченные карбиды того же состава. Понижение электросопротивления $\Delta\rho(y, 300)$ при упорядочении, найденное для карбида $\text{TiC}_{0.62}$, составляет $\sim 40 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ($\sim 24\%$); согласно [7], для $\text{TiC}_{0.625}$ величина $\Delta\rho(300) \approx 20 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ ($\sim 10\%$), что указывает на меньшую степень упорядочения, достигнутой в [7]. На зависимости $\rho(y, 300)$ упорядоченного карбида TiC_y можно выделить два участка, соответствующие областям существования упорядоченных фаз Ti_2C и Ti_3C_2 . На каждом из участков при изменении y электросопротивление $\rho(y, 300)$ стремится к некоторому минимальному значению, соответствующему стехиометрическому составу упорядоченной фазы: в области гомогенности фазы Ti_2C электросопротивление $\rho(y, 300)$ уменьшается, когда $y \rightarrow 0.5$, а в области гомогенности фазы Ti_3C_2 электросопротивление $\rho(y, 300)$ снижается, когда y меняется от значения, соответствующего нижней границе области гомогенности ($y \approx 0.58$), до $y = 2/3$ (рис. 6). Судя по зависимости $\rho(y, 300)$ упорядоченных карбидов TiC_y , границе области гомогенности упорядоченной фазы Ti_2C и двухфазной области ($\text{Ti}_2\text{C} + \text{Ti}_3\text{C}_2$) соответствует $y \approx 0.58–0.59$.

3) Фазовая диаграмма. С учетом структурных данных и результатов исследования электросопротивления можно полагать, что кубическая (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) упорядоченная фаза Ti_2C имеет область гомогенности от $\text{TiC}_{0.49–0.51}$ до $\text{TiC}_{0.54–0.55}$, а тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) упорядоченная фаза Ti_2C образуется в области $\text{TiC}_{0.55–\text{TiC}_{0.59}}$. Интервал $\text{TiC}_{0.59–\text{TiC}_{0.63}}$ соответствует двухфазной области (Ti_2C (пр. гр. $R\bar{3}m$) + Ti_3C_2 (пр. гр. $C222_1$)). Область существования ромбической (пр. гр. $C222_1$) упорядоченной фазы Ti_3C_2 , по-видимому, достаточно узка и не превышает $\text{TiC}_{0.63–\text{TiC}_{0.67}}$. Наименьшая температура отжига, использованная в данной

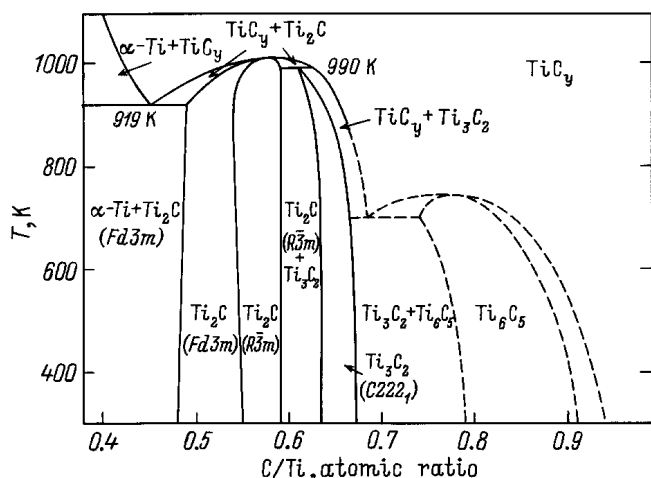


Рис. 7. Низкотемпературная часть равновесной фазовой диаграммы системы Ti–C: образование ромбической упорядоченной фазы Ti_3C_2 происходит при температуре 990 ± 10 К как перитектоидное превращение $Ti_2C + TiC_y \rightarrow Ti_3C_2$. Область фазовых равновесий с участием упорядоченной фазы Ti_6C_5 показана условно.

работе, была 770 К. Поскольку даже в результате такого низкотемпературного отжига карбидов $TiC_{0.83}$ и $TiC_{0.85}$ не удалось обнаружить упорядоченную фазу типа Ti_6C_5 , можно предположить, что для нее температура перехода меньше 770 К. Построенный по этим данным и с учетом литературных данных [4,5,7,25,27] участок равновесной фазовой диаграммы системы Ti–C, где происходит упорядочение нестехиометрического карбида титана TiC_y , показан на рис. 7.

Как видно из фазовой диаграммы, в области $0.54 \leq y \leq 0.57$ возможен последовательный фазовый переход неупорядоченный (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) карбид $TiC_y \xrightarrow{990 \pm 20 \text{ К}}$ кубическая (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) упорядоченная фаза $Ti_2C \xrightarrow{960 \pm 20 \text{ К}}$ тригональная (пр. гр. $R\bar{3}m$) упорядоченная фаза Ti_2C . На возможность такой последовательности фазовых превращений указывали авторы [25,27]. Образование ромбической упорядоченной фазы Ti_3C_2 происходит, скорее всего, как перитектоидное превращение $Ti_2C + TiC_y \rightarrow Ti_3C_2$ при температуре 990 ± 10 К в области $0.61 \leq y < 0.63$. Из построенной низкотемпературной части фазовой диаграммы системы Ti–C (рис. 7) следует, что упорядоченную фазу Ti_2C с кубической или тригональной симметрией можно наблюдать в широком интервале составов нестехиометрического карбида титана (от $TiC_{0.40}$ до $TiC_{0.63}$), а интервал $TiC_{0.49-0.50}-TiC_{0.58-0.59}$ является однофазной областью существования упорядоченной фазы Ti_2C . Область, где возможно образование упорядоченной фазы типа Ti_6C_5 , показана условно, так как экспериментально ее существование до сих пор не подтверждено.

В целом, результаты экспериментального исследования кристаллической структуры и удельного электросо-

противления карбида титана TiC_y ($0.52 \leq y \leq 0.98$) в интервале температур 300–1100 К показали, что упорядочение карбида титана в областях $0.52 \leq y \leq 0.55$, $0.56 \leq y \leq 0.58$ и $0.62 \leq y \leq 0.68$ приводит к образованию кубической (пр. гр. $Fd\bar{3}m$) и тригональной (пр. гр. $R\bar{3}m$) упорядоченных фаз Ti_2C и ромбической (пр. гр. $C222_1$) упорядоченной фазы Ti_3C_2 соответственно. Наличие на зависимостях $\rho(T)$, полученных при нагреве и охлаждении, гистерезиса в области обратимого равновесного перехода беспорядок–порядок указывает на то, что превращения $TiC_y \leftrightarrow Ti_2C$ и $TiC_y \leftrightarrow Ti_3C_2$ являются фазовыми переходами первого рода.

Авторы благодарят профессоров Венского технического университета (Technische Universität Wien) П. Этмайера (P. Etmayer) и В. Ленгауэра (W. Lengauer) за полезные советы и обсуждение, а также фонд Л. Майтнер (Lise-Meitner-Fellowship) за материальную поддержку этой работы по проекту № M00307-CHE.

Список литературы

- [1] А.С. Гусев, А.А. Ремпель. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. Наука, М. (1988). 308 с.
- [2] А.С. Гусев. Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений. Наука, М. (1991). 286 с.
- [3] A.I. Gusev. Phys. Stat. Sol. (b) **163**, 1, 17 (1991).
- [4] А.И. Гусев, А.А. Ремпель. ДАН **332**, 6, 717 (1993).
- [5] A.I. Gusev, A.A. Rempel. Phys. Stat. Sol. (a) **163**, 2, 273 (1997).
- [6] A.I. Gusev. Phil. Mag. **B60**, 3, 307 (1989).
- [7] С.Н. де Новийон, В. Беуну, Т. Прием, Н. Лоренцелли, А. Финел. In: The Physics and Chemistry of Carbides, Nitrides and Borides / Ed. R. Freer. Kluwer Acad. Publ, Netherlands (1990). P. 329–355.
- [8] А.А. Ремпель. Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения. Наука, Екатеринбург (1992). 232 с.
- [9] А.А. Ремпель. УФН **166**, 1, 33 (1966).
- [10] N. Lorenzelli, R. Caudron, J.P. Landesman, С.Н. де Новийон. Solid State Commun. **59**, 11, 765 (1986).
- [11] В.А. Власов, Ю.С. Каримов, Л.В. Кустова. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **22**, 2, 231 (1986).
- [12] А.Н. Емельянов. ФТТ **38**, 12, 3678 (1996).
- [13] А.Н. Емельянов. ТВТ **28**, 2, 269 (1990).
- [14] А.В. Карпов, В.П. Кобяков, Е.А. Черноморская. Неорган. материалы **31**, 5, 655 (1995).
- [15] А.В. Карпов, В.П. Кобяков. ТВТ **34**, 6, 965 (1996).
- [16] М.П. Арбузов, Б.В. Хаенко, Э.Т. Качковская. ФММ **44**, 6, 1240 (1977).
- [17] V.N. Lipatnikov, A.A. Rempel, A.I. Gusev. Int. J. Refract. Metals Hard Mater. **15**, 1–3, 61 (1997).
- [18] L. Ramqvist. Jernkont. Annaler. **152**, 10, 517 (1968).
- [19] Н. Горетски. Phys. Stat. Sol. **20**, 2, K141 (1967).
- [20] М.П. Арбузов, Б.В. Хаенко, Э.Т. Качковская, С.Я. Голуб. УФЖ **19**, 3, 497 (1974).
- [21] В.Т. Эм, И.А. Каримов, В.Ф. Петрунин и др. Кристаллография **20**, 2, 320 (1975).

- [22] И.А. Каримов, В.Т. Эм, И. Хидиров, И.С. Латергаус. Изв. АН Узб. ССР. Сер. физ.-мат. наук, **4**, 81 (1979).
- [23] А.Ш. Ремеев, И.А. Каримов. Изв. АН Узб. ССР. Сер. физ.-мат. наук, **2**, 87 (1986).
- [24] Б.В. Хаенко, В.В. Куколь. Кристаллография **34**, **6**, 1513 (1989).
- [25] М.Ю. Ташметов, В.Т. Эм, М.У. Каланов, В.М. Шкиро. Металлофизика **13**, **5**, 100 (1991).
selectlanguageenglish
- [26] V. Moisy-Maurice. Structure atomique des carbures non-stoechiometriques de metaux de transition. Rapport CEA-R-5127. Commissariat a l'Energie Atomique. Gif-sur-Yvette, France (1981). 184 p.
- [27] V. Moisy-Maurice, N. Lorenzelli, C.H. De Novion, P. Convert. Acta Met. **30**, **9**, 1769 (1982).
- [28] A.I. Gusev, A.A. Rempel. Phys. Stat. Sol. (a), **135**, **1**, 15 (1993).
- [29] V. Moisy-Maurice, C.H. de Novion, A.N. Christensen, W. Just. Solid State Commun. **39**, **5**, 661 (1981).
- [30] T. Priem. Etude de l'ordre a courte distance dans les carbures et nitrides non-stoechiometriques de metaux de transition par deffusion diffuse de neutrons. Rapport CEA-R-5499. Commissariat a l'Energie Atomique. Gif-sur-Yvette, France (1989). 162 p.