

УДК 541.12.034.2+536.5

ПРЕВРАЩЕНИЯ В ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЯХ, ВЫЗВАННЫЕ ВЫСОКИМИ ДАВЛЕНИЯМИ И ТЕМПЕРАТУРАМИ

Ю. Г. Зайнулин, С. И. Алямовский, Г. П. Швейкин

Рассмотрено влияние высоких давлений и температур на структурные особенности тугоплавких карбидов, нитридов и монооксидов переходных металлов. Результаты обсуждены в свете одной из составных частей теории о дальтониках и бертоллидах Н. С. Курнакова — учения о мнимых соединениях, развитого Г. Б. Бокилем. Сформулированы некоторые новые соображения, вытекающие из данного рассмотрения. Показано, что при высоких давлениях и температурах можно получать новые электронные модификации соединений и существенно расширять область существования фаз переменного состава. Отмечена справедливость концепции о мнимых соединениях. Высказано предположение о реализации многочисленных мнимых соединений при высоких давлениях и температурах. Рекомендованы и другие пути получения мнимых соединений.

Библиография — 109 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	2262
II. Карбиды	2263
III. Нитриды	2268
IV. Монооксиды	2268
V. Оксикарбиды, оксинитриды	2273
VII. Заключение	2273

I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы проявляется значительный интерес к изучению процессов, протекающих в твердом теле при одновременном воздействии на него высоких давлений (p) и температур (t). Это связано с тем, что таким путем удается осуществить различные превращения (полиморфный переход, разложение и восстановление веществ, совершенствование кристаллической структуры и упорядочение, переход из кристаллической формы в аморфную и стеклообразную, реализация металлического состояния, изменение электронной структуры соединений и валентного состояния атомов, синтез периодических и «мнимых» соединений, получение новых электронных модификаций известных соединений и др.) — см., например,¹⁻³⁴:

В настоящей работе предпринята попытка систематически рассмотреть влияние высоких p и t в основном на тугоплавкие карбиды, нитриды, частично на окислы переходных металлов и их взаимные твердые растворы.

Обсуждаемые в работе соединения, образующиеся преимущественно на основе металлов IVa—Va подгрупп, принадлежат к так называемым фазам внедрения и отличаются рядом особенностей, на которых целесообразно очень коротко остановиться. Прежде всего большинство из указанных соединений (характеризующихся свойствами как металлов, так и ковалентных кристаллов) имеют широкие области гомогенности, а в их элементарной ячейке присутствует иногда значительное

число структурных вакансий в одной (например, монокарбиды переходных металлов IV и V групп, моноокись Fe) или обеих частях (например, кубические типа NaCl монооксиды Ti, V оксикарбиды и оксинаитриды Ti, Zr, Hf, V, Nb). Причем часто атомы металла этих соединений образуют одну из плотнейших упаковок (кубическую или гексагональную), в октаэдрических пустотах которой располагаются атомы неметалла. При определенных условиях некоторые составы фаз внедрения отличаются упорядочением ($\text{NbC}_{0,75}$, $\text{TaC}_{0,75}$, $\text{TiO}_{1,00}$, $\text{TiC}_{0,5}$, $\text{O}_{0,5}$, $\text{VC}_{0,5}\text{O}_{0,5}$ и др.). Более подробные данные о фазах внедрения обобщены в ряде монографий (см., например, ³⁵⁻³⁸).

II. КАРБИДЫ

Первоначальное упоминание о влиянии высоких давлений * на карбиды, в том числе и тугоплавких металлов, встречается в работах, посвященных искусственноному синтезу алмаза. В этих работах (обзор их приводится, например, в ^{2, 23, 40}) карбиды использовались в качестве угле-

ТАБЛИЦА I.

Влияние высокого давления и температуры на характеристики сплава Т15К6 ⁴¹

Характеристики препаратов	Исходный сплав	Обработанный сплав
Удельный вес, $\text{г}/\text{см}^3$	11,25	$11,0 \div 11,48$
Средний размер зерна фазы WC, $\mu\text{м}$	3,46	3,65
Средний размер зерна фазы TiC—WC, $\mu\text{м}$	3,60	3,56
Содержание графитовых включений в поле зрения, %	до 0,5	до 0,5
Степень пористости, %	до 0,2	до 0,2
Твердость по Виккерсу, $\text{кг}/\text{см}^2$	1480	$1480 \div 1100$
Период решетки фазы TiC—WC, Å	4,3119	4,3105
Ширина дифракционной линии 420 фазы TiC, мин	63	92
Ширина дифракционной линии 202 фазы WC, мин	80	153

родсодержащего материала, выделяющего углерод в условиях высоких p и t в результате химических реакций.

Первое специальное исследование по влиянию высоких давлений на тугоплавкие карбид (и нитрид) титана TiC (и TiN), правда, неизвестного состава, выполнено Бриджменом ⁴⁰. Он определял сжимаемость и электросопротивление при давлении $p=1,2 \cdot 10^4 \text{ кГ}/\text{см}^2$ и обнаружил уменьшение величины электросопротивления с ростом давления; структурных превращений зафиксировано не было. В работе ⁴¹ изучалось воздействие давления (до $10^5 \text{ кГ}/\text{см}^2$) и температуры (1400°) на твердый сплав Т15К6 (содержание: Ti — 12,5; C — 7,5; Co — 6,0; Fe — 0,1 вес.%; W — остальное). Образцы, представлявшие собой цилиндрики диаметром 6 мм и высотой 8 мм, выдерживали в указанных условиях в течение 5 мин в разработанной ранее аппаратуре ⁴². Затем нагрев прекращали, а после снижения температуры до нормальной снимали и давление. Обработанный таким образом сплав состоял из трех фаз — кар-

* Под высоким давлением в соответствии с классификацией ³⁹ понимаются величины $p \geq 10^4 \text{ кГ}/\text{см}^2$.

бida WC, твердого раствора карбида вольфрама в карбиде титана TiC—WC и твердого раствора вольфрама (до 3%), титана (до 0,5%) и углерода (до 0,5%) в кобальте Co(W, Ti, C). (Авторы⁴¹ отмечают, что в процессе такой обработки исключалось обезуглероживание образцов, однако не описывают, каким образом это достигалось.) Эксперимент представлен в табл. 1⁴¹. Уменьшение удельного веса обработанных образцов по сравнению с исходными объясняется в⁴¹ заполнением трещин катлинитом — средой, передающей давление и непосредственно контактирующей с образцом. Снижение периода решетки фазы TiC—WC связывается с дополнительным растворением (до 5 вес. %) WC в TiC. На рентгенограммах обработанного сплава помимо уширения дифракционных максимумов обнаружено исчезновение и их

ТАБЛИЦА 2

Характеристика сплавов, исследованных в работе⁴⁴

Параметры	Исходные препараты								
	TiC+Co	ZrC	NbC+Co	NbC	TiC+Co	WC+Co	WC	Cr ₃ C ₂ +Co	Cr ₃ C ₂
Микротвердость, кг/мм ² :									
исходного препарата	2400	2900	1800	1800	1600	1800	1800	1350	1350
обработанного препарата	2500	2900	2600	2600	2200	3100	3100	2600	2600
после отжига *	2400	3000	1800	2100	1700	1900	3000	1700	2200
Уширение линий, радиус	8,75 × 10 ⁻⁴	1,75 × 10 ⁻³	1,31 × 10 ⁻²	1,16 × 10 ⁻²	1,05 × 10 ⁻²	1,13 × 10 ⁻²	2,33 × 10 ⁻³	9,35 × 10 ⁻³	8,20 × 10 ⁻³

* Отжиг проводили при 1400° в течение 3 час.

точечности, которая наблюдалась в исходном образце. Все это, по мнению авторов работы⁴¹, следует объяснить возникновением искажений кристаллической структуры карбидных фаз.

В работе⁴³ всестороннему сжатию (до ~100 кбар) с одновременным нагревом (до 2130° С) подвергали образцы гексагонального карбida WC_{0,99}. Было обнаружено, что в указанных условиях наблюдается значительное уширение дифракционных максимумов (ширина линии 211 возрастает от 6 до 26 мрад). Кроме того, после такой обработки отмечено существенное возрастание микротвердости (от 1800 до 2800—3200 кГ/мм²). Эти факты объясняются увеличением плотности дислокаций и других дефектов кристаллической решетки, вследствие чего имеет место пластическая деформация карбida WC_{0,99}⁴³. Отжиг образца при 1800° в течение 1,5 час привел к уменьшению микротвердости до значения 1870 кг/мм²; ширина дифракционной линии при этом уменьшается до 14 мрад. Те же эффекты обнаружены и в⁴⁴, где в условиях квазигидростатического давления ($p=100$ кбар) при одновременном нагреве до 1400° в течение 3 мин обрабатывали карбиды WC, TaC, TiC, NbC, ZrC и Cr₃C₂; часть карбидов содержала до 3 вес. % кобальта. Данные, полученные в⁴⁴, представлены в табл. 2. Авторы⁴⁴ также обращают внимание на значительное повышение микротвердости и уширение рентгеновских линий после обработки. При этом, в отличие от результатов⁴³, отжиг (правда, в несколько отличных от⁴³ условиях, см. табл. 2) не приводит к существенному изменению микротвердости в чистом карбиде вольфрама. В то же время добавка кобальта заметно ускоряет снижение твердости за счет участия жидкой фазы в процессе перекристаллизации (см. табл. 2), в том числе и в WC.

В отличие от работы ⁴⁴, в исследовании ⁴⁵ удалось добиться заметного увеличения микротвердости препаратов карбида титана TiC, обработанного в условиях квазигидростатических давлений 25—80 кбар и температур 1000—2000°. Сначала образцы нагревали в ячейках до необходимой температуры, выдерживали при ней 3 мин, а затем осуществляли их обжатие в течение 1 мин. Максимальное значение микротвердости обожженного карбида титана, достигнутое в ⁴⁵, составило 3300 кГ/мм².

В работе ⁴⁶ действию статических и динамических давлений подвергали образцы гексагонального карбида вольфрама WC_x ($x=0,85; 0,90; 0,95$) и смесь металла и сажи тех же брутто-составов. Ударное сжатие осуществлялось в ампулах сохранения; давление во фронте головной волны составляло 1,45—1,65·10⁶ кГ/см². Обработку квазигидростатическим давлением проводили при 1200° и 90 кбар в течение 30 мин. Рентгенофазовый анализ, а также измерение микротвердости обработанных таким образом образцов позволили ⁴⁶ выявить отдельные зерна и их конгломераты кубической модификации WC. При этом образование кубического карбида WC наблюдается при обжатии и исходных карбидов (WC_{0,90} и WC_{0,95}), а также смеси вольфрама и сажи тех же составов. Кроме того, авторы ⁴⁶ обнаружили распад под действием взрыва исходного гексагонального карбида WC_{0,95} на металлический вольфрам, гексагональный W₂C и кубический WC. Здесь интересно отметить, что, согласно ⁴⁷, высокотемпературный кубический WC, синтезируемый в обычных условиях, имеет ограниченную область существования как по составу (WC_{0,81—0,87}), так и по температуре (2530—2747°).

Кубический карбид вольфрама в несколько отличных от ⁴⁶ условиях был синтезирован и в работе ⁴⁸. Здесь действию высоких давлений (35—70 кбар) и температур (1400—2000°) подвергали гексагональный карбид вольфрама и смесь металлического мелкозернистого вольфрама с сажей, взятых в эквиатомном соотношении. Время выдержки варьировалось от 1 до 3 мин. Кроме того, в исходные образцы в количестве от 0,1 до 2 ат.% вводились стабилизаторы — металлы IV—V групп и их кубические карбиды TiC, ZrC и VC. Как оказалось, при использовании в качестве исходного материала гексагонального карбида вольфрама синтезировать кубический карбид не удается даже при добавлении стабилизаторов. Однако он образуется при обжатии смеси металла и сажи в присутствии TiC. Период решетки кубической фазы, определенный по линии 220 для одного из гетерофазных препаратов, оказался равным 4,336 Å. Такое большое значение периода авторы связывают с образованием твердого раствора WC—TiC.

В работе ⁴⁹ в условиях высоких температур (1800—2500°) и давлений (40—70 кбар) обрабатывали эквиатомную смесь металлического молибдена и углерода, а также Mo₂C и углерода. Рентгенофазовый анализ полученных образцов показал наличие десяти дополнительных линий, помимо фаз, существующих в обычных условиях. Все они были проиндексированы в кубической гранецентрированной решетке с периодом $a=4,27$ Å. Авторы ⁴⁹ приписывают указанному карбиду стехиометрический состав MoC с четырьмя атомами металла в элементарной ячейке. Здесь следует отметить, что синтезированный в обычных условиях кубический карбид молибдена существует в иной области составов (MoC_{0,66—0,76}) и при температурах 1960—2600° ^{50, 51}.

Поведение карбидных фаз в системе Mo—C при высоком давлении изучали и в работе ⁵², в которой при 25 кбар и 1500° в камерах типа наковальни с выемкой в течение 40 мин обрабатывали гетерофазные сплавы молибдена с углеродом, а также их смесь брутто-состава MoC_{0,661}

(см. табл. 3). Рентгенографическое изучение их после обработки показало, что во всех образцах присутствует гексагональный η -карбид. Периоды его решетки в образце брутто-состава $\text{MoC}_{0,567}$ значительно отличаются от значений, соответствующих синтезированному в обычных условиях карбиду ($a = 3,006\text{--}3,011 \text{ \AA}$; $c = 14,61\text{--}14,64 \text{ \AA}$)^{50, 51}. Это позволило авторам⁵² сделать вывод о расширении области гомогенности $\eta = \text{MoC}_x$ в сторону более низких концентраций углерода при высоких

ТАБЛИЦА 3

Характеристика образцов MoC_x ⁵²

Брутто-состав исходного образца	Фазовый состав исходного образца	Фазовый состав после обработки * (периоды решетки отдельных составляющих)
$\text{MoC}_{0,567}$	$\text{Mo}_2\text{C} + \eta\text{-MoC}_x$ (гексагональный)	$\text{Mo}_2\text{C} + \eta\text{-MoC}_x$ ($a = 3,02 \text{ \AA}; c = 14,41 \text{ \AA}$)
$\text{MoC}_{0,661}$	$\text{Mo}_2\text{C} + \text{C}$	$\eta\text{-MoC}_x + \text{Mo}_2\text{C}$
$\text{MoC}_{0,661}$	$\text{Mo} + \text{C}$	$\eta\text{-MoC}_x + \text{Mo}_2\text{C}$
$\text{MoC}_{0,733}$	$\alpha\text{-MoC}_x$ (кубический) $\eta\text{-MoC}_x$ (гексагональный)	$\eta\text{-MoC}_x$ ($a = 3,011 \text{ \AA}; c = 14,63 \text{ \AA}$) $\alpha\text{-MoC}_x$

* Обработку проводили при 25 кбар и 1500° С в течение 40 мин.

p и t . Кроме того, выполненный в⁵² термодинамический расчет показал, что давление в 25 кбар понижает температуру распада гексагонального η -карбида с 1650° до 1380°.

Попытка осуществить дополнительное внедрение углерода в решетку твердых растворов $\text{NbC}_{1,0}\text{--MoC}_{0,67}$ с целью получения препаратов с составами, близкими к стехиометрическим, предпринята в работе⁵³.

ТАБЛИЦА 4

Характеристика препаратов, полученных в⁵³

брютто-состав смеси	Исходные препараты		$a, \text{\AA}$	Обработанные препараты ($p = 120 \text{ кбар}, t = 1500^\circ, \tau = 30 \text{ мин}$)		содержание азота, вес. %		
	содержание углерода, вес. %			связанный	свободный			
	связанный	свободный						
$\text{Nb}_{0,95}\text{Mo}_{0,05}\text{C}$	11,0	0,28	4,4646	—	нет	4,4674	0,1	
$\text{Nb}_{0,85}\text{Mo}_{0,15}\text{C}$	10,73	0,60	4,4528	10,38	0,17	4,4420	—	
$\text{Nb}_{0,71}\text{Mo}_{0,29}\text{C}$	10,62	0,95	4,430	9,59	0,02 0,63	4,4341 4,4344	—	
$\text{Nb}_{0,51}\text{Mo}_{0,49}\text{C}$	9,63	1,57	4,3926	9,68 8,88	1,02 1,22	4,3926 4,3897	—	
$\text{Nb}_{0,30}\text{Mo}_{0,70}\text{C}$	8,90	1,64	4,3417	—	0,88	4,3629	—	
$\text{Nb}_{0,15}\text{Mo}_{0,85}\text{C}$	7,94	2,42	4,295	—	1,01	4,319 4,3273	—	

Образцы твердых растворов в смеси со свободным углеродом обрабатывали под давлением 120 кбар при 1500° в течение 30 мин. Химический анализ таких препаратов указывает на уменьшение в них содер-

жания как связанного, так и свободного углерода. При этом интересно отметить, что у одного из образцов период решетки оставался без изменения, у другого уменьшился, а у остальных увеличился по сравнению с исходным (см. табл. 4).

Известно, что всестороннее обжатие вещества может быть осуществлено и в динамических условиях. При этом взрывное обжатие приводит к различным превращениям в твердом теле^{10, 11, 13, 15, 17, 20, 24, 27, 54}. Воздействие импульсных давлений на тугоплавкие соединения изучалось рядом авторов^{55–60, 62}. В работе⁵⁵ указывается на существенную микропористость в некоторых из ударно обожатых образцов, включая TiC, ZrC, NbC и WC. Здесь же отмечается, что рентгенограммы (в частности, препаратов ZrC, NbC и WC) характеризуются диффузным уширением линий, что свидетельствует о несовершенстве кристаллической структуры. На рентгенограммах карбидов ZrC, NbC и WC, снятых после взрывного нагружения, авторы⁵⁵ наблюдали, помимо линий исходных фаз, дополнительные рефлексы (в случае WC эти линии принадлежат гексональной α -W₂C), интенсивность которых возрастила по мере увеличения амплитуды ударной волны. Это позволило⁵⁵ сделать вывод о частичном разложении карбида NbC, ZrC и WC. Кроме того, в работе⁵⁵ отмечается неизменяемость рентгеновской плотности обожатых образцов.

Взрывное упрочнение (давление 105–230 кбар) твердого сплава WC–Co (15 вес.% Co) было объектом исследования в работе⁵⁶. При этом микротвердость исходного сплава (1200–1365 кг/мм²) и карбида (1824–1994 кг/мм²) резко возросли после обжатия: сплава — до 2173–2311 кг/мм², карбида вольфрама — до 2954–3200 кг/мм². Эти результаты неплохо согласуются с данными⁴⁴. Кроме того, в работе⁵⁶ наблюдали увеличение плотности сплава от 13,6 г/см³ до 14,5 г/см³ и уменьшение размера зерна карбида вольфрама. Здесь же⁵⁶ зафиксирован и фазовый переход металлического кобальта из гексагональной в кубическую модификацию.

Действие динамического нагружения (67–190 кбар) на структуру карбидов титана (TiC_x; x=0,62; 0,75; 0,83; 0,98), циркония (ZrC_x; x=0,62; 0,72; 0,80; 0,96), ниobia (NbC_x; x=0,72; 0,82; 0,90; 0,99) в областях их существования изучено в⁵⁷. Обжатие проводили в цилиндрических и кольцевых ампулах сохранения. В качестве взрывчатого вещества использовался гексаген, пентаэритриттетранитрат и литой тринитротолуол. Авторы⁵⁷ наблюдали размытие дифракционных максимумов на рентгенограммах карбидов, снятых после их ударного нагружения. Кроме того, у части образцов имело место увеличение микротвердости (TiC_{0,62} на 6,8%; NbC_{0,72} на 20%; NbC_{0,82} на 14,3%; NbC_{0,9} на 11,1%; NbC_{0,90} на 11,6%) после воздействия на них взрыва. Это позволило⁵⁷ сделать вывод о прохождении в локальных объемах пластической деформации, которая также связывается и с наличием повышенной плотности дислокаций в обожатых образцах.

Детальное изучение влияния ударных волн (160–350 кбар) на физико-химические характеристики технического карбида циркония (Zr—87,75%; C_{связ}—10,15; C_{своб}—0,1; Fe—0,35; Mg—0,01) проведено в⁵⁸. Как для исходного, так и обожатого препарата определяли размеры областей когерентного рассеяния, степень искажения кристаллической решетки, пикнометрическую плотность и другие характеристики. Оказалось, что пикнометрическая плотность до давления 160 кбар остается без изменения (6,45 г/см³), в дальнейшем она увеличивается до максимума (6,51 г/см³) при 160 кбар, и вплоть до давления во фронте ударной волны, равного 350 кбар, уменьшается, достигая минималь-

ного значения ($6,37 \text{ г}/\text{см}^3$). При этом период решетки фазы не изменяется и составляет $a=4,688 \pm 0,002 \text{ \AA}$. Увеличение пикнометрической плотности авторы⁵⁸ связывают с уменьшением концентрации дефектов из-за «схлопывания» микротрещин и микрокаверн.

В работе⁵⁹ изучалось воздействие импульсных давлений на карбиды хрома (850 кбар) и молибдена ($1,05 \text{ Мбар}$). В одном из исходных гетерофазных препаратов, содержащем Cr_7C_3 и Cr_5C_2 , после взрыва произошел пробой ампулы. Рентгенофазовый анализ продуктов показал наличие высшего карбида Cr_{23}C_6 наряду с исходными фазами. В карбиде же Mo_2C после нагружения произошел распад на Mo и $\alpha\text{-MoC}_x$. Отмеченные факты авторы объясняют изменением электронного строения исходных фаз после воздействия на них высоких давлений.

III. НИТРИДЫ

Сведения о влиянии всестороннего обжатия на тугоплавкие нитриды крайне ограничены. В работе⁶⁰ рассмотрено воздействие ударных волн на нитриды ниобия, циркония, кремния, хрома и галлия. Была использована методика сохранения цилиндрических стальных ампул; в качестве взрывчатого вещества использован гексаген. В нитридах Zr , Si авторы⁶⁰ не наблюдали структурных превращений, но отметили ухудшение совершенства кристаллической структуры нитрида хрома; нитрид галлия распадался. Исходный гексагональный нитрид $\text{NbN}_{0,95 \pm 0,03}$ после воздействия ударной волны превращался в кубический нитрид $\delta = \text{NbN}_{0,88 \pm 0,10}$ с периодом решетки $4,39 \pm 0,01 \text{ \AA}$ и плотностью $7,20 \pm 0,01 \text{ г}/\text{см}^3$ (плотность исходного нитрида ниобия $7,932 \pm 0,006 \text{ г}/\text{см}^3$). Такое изменение плотности авторы⁶⁰ объясняют наличием невскрытой микропористости в ударно сжатом $\text{NbN}_{0,88}$.

В работе⁶¹ при $p=30-100 \text{ кбар}$ и $t=1800^\circ$ синтезирован кубический (типа NaCl) нитрид тантала с периодом решетки $a=4,358 \pm 0,001 \text{ \AA}$. Этот нитрид достаточно устойчив — лишь четырехчасовой отжиг его в вакууме ($10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$) при 1200° вызвал полиморфный переход в фазу со структурой WC , стабильную в обычных условиях эксперимента. Авторы⁶¹ предполагают, что состав полученного нитрида отличается от стехиометрического, поскольку температура перехода его в сверхпроводящее состояние ($T_c=6,5^\circ \text{ K}$) меньше, чем для карбида тантала, в то время как в изоморфных карбиде и нитриде ниобия соотношение T_c обратное: $\text{NbN}=17,3^\circ \text{ K}$; $\text{NbC}=11,0^\circ \text{ K}$ ⁶¹.

Авторы⁶², подвергая воздействию динамических нагрузений ($\sim 3 \text{ Мбар}$) порошок гексагонального стехиометрического нитрида тантала ($\text{TaN}_{1,0}$), обнаружили наряду с гексагональной кубической (типа NaCl) фазу с $a=4,33 \text{ \AA}$. Авторы приписали ей состав $\text{Ta}_{0,8}\text{N}$ ($\text{TaN}_{1,25}$) и указали на наличие вакантных узлов в металлической подрешетке ($\rho_{\text{эксп}}=15,652 \text{ г}/\text{см}^3$), хотя это и не вытекает из исходных данных (расчет дает для чисел атомов тантала и азота соответственно значения 3,85 и 4,81).

В работе⁶³ отмечается, что влияние высоких давлений (до 80 кбар) и температур (до 2000°) не приводит к структурным превращениям нитрида VN , а также смеси нитридов TaN и Ta_2N .

IV. МОНООКСИДЫ

Прежде чем перейти к изложению литературных данных о влиянии воздействия высоких p и t на монооксиды TiO_x , VO_x , оксикарбиды и оксинитриды титана, а также на монооксид железа, напомним, что все эти фазы имеют заметные области гомогенности и характеризуются наличием структурных вакансий в обеих подрешетках (лишь в FeO_x имеются вакансии только в подрешетке металла) — см., например,³⁵⁻³⁸.

Распад закиси железа в условиях гидростатического давления (10^4 кг/см 2) изучали в работе⁶⁴. Исходный образец FeO с $a=4,294$ Å подвергали давлению и изотермической выдержке при температурах 400, 450, 480, 500, 550 и 590°. Авторы⁶⁴ показали, что в продуктах распада вьюстита ($a FeO \rightarrow b Fe + c Fe_3O_4 + d FeO$), полученных под давлением, содержится значительно больше металлической фазы, чем в образцах, приготовленных без использования давления (при прочих рав-

ТАБЛИЦА 5
Изменение периодов решетки, плотности и процента вакансий в $TiO_{1.0}$
в зависимости от давления и температуры⁶⁷

давление	температура (°C) и условия получения	Период решетки при 25° С, Å	Измеренная плотность при 25° С, g/cm^3	Количество вакансий, %	Число атомов в ячейке	
					n_{Ti}	n_O
1 бар	1725 (исх. образец)	4,1784	4,97	14,0	3,42	3,42
1 бар	1500 (2 дня)	4,1796	4,97	14,4	3,42	3,42
1 бар	1500 (2 дня) + 1200 (3 дня)	4,1812	—	—	—	—
1 бар	1100	4,1817	—	—	—	—
9,4 кбар	1100	4,183	—	—	—	—
30,2 кбар	1100	4,1907	—	—	—	—
36,3 кбар	110	4,1922	5,01	12,9	3,47	3,47
1 бар	1320	4,1805	—	—	—	—
15 кбар	1320	4,1862	5,03	13,0	3,48	3,48
39,3 кбар	1320	4,1938	—	—	—	—
56,4 кбар	1320	4,2013	—	—	—	—
77,4 кбар	1550	4,2064	5,68	0,0	3,99	3,99
1 бар	1650	4,1788	—	—	—	—
20,9 кбар	1650	4,1877	5,01	13,2	3,47	3,47
27,4 кбар	1650	4,1916	5,04	12,4	3,50	3,50
35,0 кбар	1650	4,1945	—	—	—	—
56,4 кбар	1650	4,2025	—	—	—	—
56,4 кбар	1650	4,2020	—	—	—	—
61,6 кбар	1650	4,2045	—	—	—	—
66,2 кбар	1650	4,2038	5,37	5,88	3,76	3,76
77,4 кбар	1650	4,2062	5,69	0,0	3,99	3,99

ных условиях). Такое различие объясняется⁶⁴ тем, что в первом случае ионы железа могут частично заполнять вакансии в подрешетке металла FeO (так как давление, как правило, тормозит диффузионные процессы), формируя в основном металлическую фазу. Это доказывается в работе⁶⁴ рентгенографически, магнитометрически, металлографически и с помощью химического анализа. Авторы⁶⁵ сообщают о синтезе стехиометрического вьюстита $FeO_{1.00}$ в результате реакции между $Fe_{0.95}O$ и Fe в условиях высокого давления (>36 кбар) и температуры (770°).

В работах^{66, 67} изучали одновременное воздействие высокого давления (до 78,1 кбар) и температуры (от 880 до 1650°) на монооксид $TiO_{1.00}$.

($a_{\text{иск}}=4,1784$ и $4,1796 \text{ \AA}$). Выяснилось, что при давлении 77,4 кбар и температурах 1550 и 1650° элементарная ячейка указанной фазы становится комплектной (т. е. отсутствуют структурные вакансии). Постепенное уменьшение концентрации вакансий с изменением p и t^{67} представлено в табл. 5. В работе ⁶⁷ число атомов в элементарной ячейке определяли на основании данных о составе, периодах решетки и о плотности

ТАБЛИЦА 6

Влияние давления и температуры на структурные характеристики
фазы TiO_x^{71}

x в TiO_x	Характеристики исходной TiO_x			Условия опыта		Характеристики обожжатой TiO_x			
	плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	период решетки, \AA	число атомов в ячейке			плот- ность, $\text{г}/\text{см}^3$	период решетки, \AA	число атомов в ячейке	
			n_{Ti}	n_{O}					
0,86	5,057	4,189	3,63	3,12	60	1300	5,117	4,205	3,72
0,89	5,043	4,191	3,60	3,20	50	1100	5,162	4,200	3,71
0,90	5,029	4,190	3,58	3,22	60	1300	5,129	4,207	3,70
0,91	5,025	4,186	3,56	3,24	60	1300	5,083	4,203	3,64
0,95	5,054	4,185	3,52	3,34	50	1300	5,177	4,200	3,66
1,00	5,000	4,184	3,45	3,45	50	1300	5,058	4,200	3,54
1,01	4,984	4,181	3,43	3,47	60	1300	5,043	4,196	3,50
1,03	4,929	4,173	3,35	3,45	60	1300	5,064	4,200	3,51
1,06	4,975	4,174	3,36	3,56	60	1100	4,996	4,196	3,43
1,07	4,975	4,174	3,36	3,60	60	1300	5,032	4,193	3,44
1,10	4,947	4,178	3,32	3,65	60	1300	5,013	4,192	3,40
1,12	4,947	4,176	3,30	3,70	60	1300	5,000	4,190	3,37
1,13	4,921	4,173	3,27	3,70	60	1300	4,969	4,189	3,34
1,17	4,914	4,174	3,24	3,79	60	1300	4,963	4,188	3,30
1,18	4,907	4,173	3,22	3,80	60	1300	4,934	4,187	3,26
1,22	4,851	4,171	3,14	3,83	60	1300	4,942	4,182	3,23
1,24	4,870	4,170	3,14	3,90	50	1300	4,938	4,198	3,25
									4,03

ТАБЛИЦА 7

Характеристики исходных образцов и препаратов, полученных при давлении
90 кбар и различных температурах⁷²

Состав и характеристики исходной фазы	$t, {}^\circ\text{C}$	Время выдер-жки, мин	Фазовый соста- в обожжатого образца	Тип решетки	Период ре- шетки, \AA	Число фор- мульных единиц (n) в ячейке
$\text{TiO}_{0,88};$ $a=4,1890 \text{ \AA};$ $n=3,52$	500	2	однофазный*	КГЦ **	4,189	—
То же	1020	1	однофазный	КГЦ	4,2107	3,98
»	1200	2	однофазный	КГЦ	4,2170	4,01
$\text{TiO}_{1,27};$ $a=4,1667 \text{ \AA};$ $n=3,06$	720	3	однофазный	КГЦ	4,1742	3,15
То же	1240	1	однофазный	КГЦ	4,1740	3,14
»	1300	2	трехфазный	1) КГЦ 2) тетрагональная (типа рутила) 3) ромбическая (типа $\alpha\text{-PbO}_2$)	4,23 $a=4,575;$ $c=3,080$ $a=4,531;$ $b=5,498;$ $c=4,900$	— — —

* На дифрактограмме линии в больших углах размыты.

** Кубическая гранецентрированная.

образцов, измеренной методами флотации, гидростатического взвешивания и порошковой пикнометрии. Как видно из табл. 5, с ростом давления наблюдается закономерное увеличение периода и плотности, и уменьшение числа вакансий.

В⁶⁸ отмечено, что при комнатной температуре, с увеличением давления до ~ 60 кбар периоды решетки образцов нестехиометрических $Ti_{0,82}$ и $TiO_{1,25}$ уменьшаются. То же обнаружено для вистита и в работе⁶⁹. Однако авторы⁶⁹ не уверены в заполнении вакансий в условиях их эксперимента. Действительно, расчеты⁶⁹ показывают, что исчезновение вакансий, как это наблюдается в работе⁶⁷, должно приводить к увеличению a после обработки образцов. В то же время значения a для образцов монооксидов, в том числе и FeO , после снятия высокого давления практически принимали исходное значение.

В работе⁷⁰ методами статистической термодинамики оценена равновесная концентрация структурных вакансий в TiO при высоких давлениях и температурах. Подсчитано, что концентрация вакансий уменьшается с 14,5% при давлении в 1 бар до величины $\sim 10\text{--}14\%$ при 100 кбар.

В последующих экспериментах^{71, 72} были не только подтверждены основные результаты предыдущих исследований по заполнению вакансий в монооксидах титана, но и получены новые данные. В работе⁷¹ всестороннему сжатию при $p=50\text{--}60$ кбар и $t=1100\text{--}1300^\circ$ подвергались образцы TiO_x в области гомогенности ($x=0,86\text{--}1,24$). Найдено, что при этом происходит значительное уменьшение числа вакансий в обеих подрешетках TiO_x (см. табл. 6). Тот же результат получен в⁷² при обработке образцов $TiO_{0,88}$ и $TiO_{1,27}$ при $p=90$ кбар и $t=500\text{--}1300^\circ$. Показано (табл. 7), что у этих образцов периоды решетки по сравнению с исходными резко увеличились, что объясняется заполнением структурных вакансий в подрешетках металла ($TiO_{0,88}$) и кислорода ($TiO_{1,27}$) до полной их комплектности.

Интересно отметить, что по данным⁷² препарата состава $TiO_{1,27}$, синтезированный при $t>1300^\circ$, в отличие от других образцов оказался трехфазным. На его дифрактограмме, кроме линий кубической моноокиси с $a=4,230$ Å, идентифицированы фаза с межплоскостными расстояниями, близкими к величине для ромбической TiO_2 (II)⁷³, и тетрагональная TiO_2 . Последняя хорошо индицируется в структуре типа рутила с периодами решетки $a=4,575$ Å; $c=3,080$ Å; $c/a=0,673$. Эти значения заметно отличаются от значений, соответствующих рутилу, стабильному в обычных условиях: $a=4,59373$ Å; $c=2,95812$ Å; $c/a=0,64395$ ⁷⁵. Это, по мнению авторов⁷², свидетельствует о том, что при $p=90$ кбар и $t>1300^\circ$ образец состава $TiO_{1,27}$ распадается на TiO_2 и фазу Ti_2O , более бедную кислородом, чем $TiO_{0,88}$. Действительно, согласно⁷⁴, период решетки (как и отношение интенсивностей I_{111}/I_{200}), полученного в обычных условиях монооксида TiO_x , в области его гомогенности возрастает с уменьшением содержания кислорода. По данным⁷², $a(TiO_{0,88})$ (при $p=90$ кбар и $t=1020$ и 1200°) меньше, чем период кубической решетки в двухфазном образце $TiO_{1,27}$; то же относится и к отношению I_{111}/I_{200} .

В пользу распада образца $TiO_{1,27}$ косвенно свидетельствуют и результаты⁷¹. Авторы⁷¹ нашли для однофазного препарата $TiO_{1,27}$ (см. табл. 6) очень большой период кубической решетки, резко выпадающей из общей закономерности $a=f(x)$. Вероятно, такое значение a можно объяснить распадом $TiO_{1,24}$ на TiO_x ($x \ll 1,24$) и TiO_2 ; однако присутствие TiO_2 , очевидно из-за малых ее количеств, выявить рентгенографически не удалось.

Воздействие динамических нагрузок на монооксид титана изучено в^{76, 77}. В работе⁷⁶ ударному сжатию ($p \sim 800$ кбар, $t \sim 1730^\circ\text{C}$) подвергали следующие смеси: $\text{Ti} + \text{TiO}_2 = 2\text{TiO}_{1,0}$; $2\text{Ti} + 3\text{TiO}_2 = 5\text{TiO}_{1,2}$; $3\text{Ti} + 2\text{TiO}_2 = 5\text{TiO}_{0,8}$. В продуктах реакции во всех случаях обнаружено образование кубической (типа NaCl) фазы с периодами решетки соответственно равными $4,177 - 4,179$ Å; $4,169$ Å и $4,188$ Å. Согласно⁷⁶, последовательные воздействия ударной волны на синтезированный таким образом монооксид не изменяют величины периода решетки. В работе⁷⁷ также не было найдено заметного изменения концентрации структурных вакансий при ударном обжатии $\text{TiO}_{0,84}$, $\text{TiO}_{1,06}$ и $\text{TiO}_{1,28}$ при давлении до 600 кбар.

В цитированной выше работе⁶⁷ одновременному воздействию высоких давлений (56,4 кбар) и температур (1650°C) подвергали образцы моноокиси ванадия ($a_{\text{пер}} = 4,0738$ Å). Обнаружено⁶⁷ увеличение периода решетки (обусловленное заполнением вакансий) до $4,1004$ Å и даже до $4,1295$ Å. Аналогичный результат получен и в работе⁷⁸. Здесь обработке при $p = 60$ кбар и $t = 1300^\circ\text{C}$ в статических условиях подвергали

ТАБЛИЦА 8

Изменение структурных характеристик моноокисной фазы ванадия под действием давления $p = 60$ кбар и $t = 1300^\circ\text{C}$ ⁷⁸

x в VO_x	Характеристики исходной VO_x			Характеристики обжатой VO_x				
	плотность, г/см ³	период решетки, Å	число атомов в ячейке		плотность, г/см ³	период решетки, Å	число атомов в ячейке	
			n_V	n_O			n_V	n_O
0,86	5,736	4,034	3,506	3,015	5,816	4,043	3,589	3,087
0,88	5,752	4,039	3,515	3,093	5,797	4,054	3,579	3,150
0,94	5,677	4,053	3,451	3,244	5,732	4,066	3,518	3,307
0,96	5,674	4,058	3,445	3,307	5,751	4,068	3,518	3,377
0,99	5,602	4,068	3,401	3,367	5,650	5,084	3,471	3,436
1,02	5,583	4,077	3,388	3,456	5,658	4,086	3,456	3,525
1,09	5,507	4,099	3,340	3,641	5,581	4,104	3,349	3,650
1,15	5,419	4,120	3,292	3,786	5,458	4,124	3,326	3,825
1,20	5,371	4,130	3,249	3,899	5,402	4,133	3,275	3,930
1,23	5,329	4,133	3,209	3,947	5,374	4,133	3,236	3,980

образцы кубического монооксида ванадия VO_x ($x = 0,86 - 1,23$). Результаты эксперимента⁷⁸ представлены в табл. 8; видно что имеет место заметное увеличение периода решетки и уменьшение степени дефектности фазы. Интересно отметить, что, несмотря на высокие параметры обработки ($p = 56,4$ кбар, $t = 1650^\circ\text{C}$), период решетки монооксида NbO (который можно рассматривать как кристаллизующийся в структуре типа NaCl с 25% упорядоченных вакансий) не изменяется⁶⁷.

Известно, что в обычных условиях (вакуум или инертная среда, высокие температуры) синтезировать стабильные монооксиды циркония и тантала не удается⁷⁹. Попытка получения ZrO и TaO была предпринята в работе⁸⁰. Эксперименты при $p = 77$ кбар и $t = 800 - 1250^\circ\text{C}$ проводились в статических условиях в стандартной камере⁸¹; время выдержки 10 мин. Образцы, зашихтованные на соответствующие окислы, предварительно прокаливали в вакууме $1,3 \cdot 10^{-7}$ мм рт. ст. и $t = 1400^\circ\text{C}$ в течение 10 час, а затем в виде порошка помещали в цилиндры из Ta (шихта на TaO) или циркония (шихта на ZrO). В продуктах реакции смеси Ta и Ta_2O_5 авторы обнаружили неизвестную фазу, кристаллизующую-

ся в ромбической сингонии ($a=11,35 \text{ \AA}$; $b=8,199 \text{ \AA}$; $c=8,396 \text{ \AA}$). В обработанной при 950° смеси Zr и ZrO_2 найдены небольшие количества кубической фазы, изоструктурной NbO . Сопоставление объемов (V) исходных реагентов и конечных продуктов реакций $\text{Zr} + \text{ZrO} = 2\text{ZrO}$ ($-\Delta V/V = 4,9\%$) и $3\text{Ta} + \text{Ta}_2\text{O}_5 = 5\text{TaO}$ ($-\Delta V/V = 12,2\%$) показало, что эти реакции должны протекать с уменьшением V . Это позволило авторам⁸⁰ высказать предположение о принципиальной возможности получения монооксидов TaO и ZrO при высоких p и t .

V. ОКСИКАРБИДЫ И ОКСИНИТРИДЫ

В работе⁸² в квазигидростатических условиях при $p=90 \text{ кбар}$ и $t=620-1400^\circ$ всестороннему сжатию подвергали образцы кубических оксикарбида $\text{TiC}_{0,44}\text{O}_{0,57}$ и оксинитрида $\text{TiN}_{0,37}\text{O}_{0,51}$ (табл. 9). Как видно из табл. 9, для препаратов оксикарбида и оксинитрида, обработанных при $p=90 \text{ кбар}$ и $t=1200-1400^\circ$, период решетки резко возрастает по сравнению с исходным. Этот факт в сопоставлении с результатами пикнотретических определений плотности позволил авторам⁸² сделать вы-

ТАБЛИЦА 9

Изменение структурных характеристик оксикарбида и оксинитрида титана под влиянием давления $p=90 \text{ кбар}$ и различных температур⁸²

Состав и характеристики исходной фазы	$t, {}^\circ\text{C}$	Время выдержки, мин	Фазовый состав обожженного образца	Тип решетки	Период решетки, \AA	Число формульных единиц (n) в ячейке
$\text{TiC}_{0,44}\text{O}_{0,57}; a=4,2910 \text{ \AA}; n=3,70$	620	3	однофазный	кгц *	4,2912	3,70
То же	1200	1	однофазный	кгц	4,308	3,98
$\text{TiN}_{0,37}\text{O}_{0,51}; a=4,2270 \text{ \AA}; n=3,82$	700	2	две однотипные фазы	кгц	4,21 4,23	—
То же	1200	4	однофазный	кгц	4,239	3,99
»	1400	2	однофазный	кгц	4,2448	4,00

* Кубическая гранецентрированная.

вод о заполнении структурных вакансий в элементарной ячейке указанных фаз. Причем интересно отметить, что, если в оксикарбиде $\text{TiC}_{0,44}\text{O}_{0,57}$ обе подрешетки стали комплектными, то в оксинитриде полностью заполненной оказалась лишь подрешетка металла. Других данных о влиянии высоких p и t на характеристики подобных фаз пока не имеется.

VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Перед обсуждением результатов изложенных выше работ целесообразно кратко остановиться на одной из составных частей теории дальтонидов и бертоллидов Н. С. Курнакова — учении о «мнимых» соединениях⁸³. Н. С. Курнаков, рассматривая химическую природу бертоллидов, допускал следующие возможные трактовки:

- а) бертоллиды — это определенные соединения в состоянии диссоциации;
- б) бертоллиды — это твердые растворы определенных соединений, неустойчивых в свободном состоянии;

в) бертоллиды — это растворы полиморфных модификаций компонентов, неустойчивых в свободном состоянии.

Под определенными соединениями здесь понимаются химические соединения постоянного состава, подчиняющиеся закону простых и кратных отношений. В соответствии с этим Н. С. Курнаков предложил три типа диаграмм состояния (рис. 1). Неустойчивые в свободном состоянии соединения AB_n , AB_{n_1} , AB_{n_2} , подчиняющиеся законам стехиометрии, и модификацию компонента B_1 стали позднее по предложению Аггеева^{83, 85} называть «мнимыми». Н. С. Курнаков, говоря о способе нахождения мнимых соединений и модификаций, предупреждал, что различить эти случаи на опыте представляет немалые затруднения; это может быть сделано лишь предположительно путем сравнения с аналогичными системами, в которых сингулярная ордината AB_n (рис. 1, б) или вторая модификация (B_1) компонента В (рис. 1, в) доступны непосредственному наблюдению. Иначе говоря, следует предположить существование в данной системе А—В мнимого соединения AB_n , AB_{n_1} , AB_{n_2} или мнимой модификации B_1 , если указанные фазы имеются в аналогичной системе.

В последующем эти представления Курнакова детализировались и развивались многими исследователями (см., например,^{83–97}). Впервые

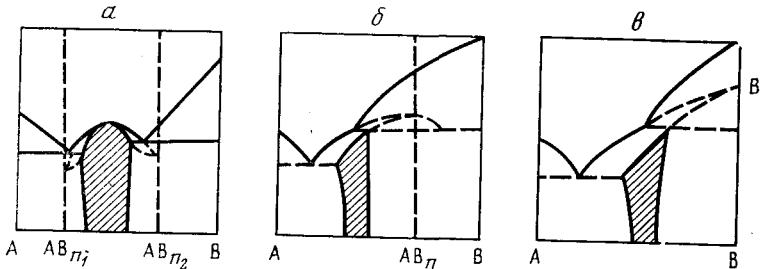


Рис. 1. Типы диаграмм состояния с мнимыми соединениями и мнимой модификацией компонента по Н. С. Курнакову, образованными: а) на основе изоморфного смешения несуществующих или неустойчивых в свободном состоянии определенных соединений AB_{n_1} и AB_{n_2} ; б) на основе неустойчивого или несуществующего в чистом виде соединения AB_n ; в) на основе второй (B_1) модификации компонента В, неустойчивой в свободном состоянии

природа нереализуемых в обычных условиях мнимых соединений со структурной точки зрения была раскрыта в работах Бокия⁹¹. Бертоллиды Бокий рассматривает как фазы переменного состава, в которых не достигается предельного заполнения правильной системы точек (ПСТ) структуры. Иначе говоря, если процессы замещения, внедрения, вычитания атомов в данных условиях эксперимента не достигают характерных для данной структуры пределов, то в таких фазах не реализуется и предельный рациональный состав. По мнению Бокия, этот состав, отвечающий мнимому соединению, легко определить путем экстраполяции кривой, характеризующей изменение ПСТ, к составу, при котором ПСТ полностью заполняется (хотя этот состав будет располагаться и за пределами области гомогенности). Следует отметить, что в работах Курнакова⁸³ для бертоллидов с максимумом и без максимума на диаграмме «состав — свойство» указывались соответственно два (рис. 1, а) и один (рис. 1, б) предел, отвечающие мнимому соединению. Согласно же⁹⁴, любая кривая (на диаграмме «состав — свойство»), которая не заканчивается на компоненте или на соединении, может быть

продолжена в обе стороны до соответствующего соединения. При этом, если по мнению Н. С. Курнакова, для определения состава мнимых соединений на кривой «состав — свойство» необходимо наличие максимального количества точек (чтобы проводить экстраполяцию на возможно меньшее расстояние), то согласно⁹¹ состав мнимого соединения легко определить лишь по одной точке, причем безразлично, в каком месте кривой, характеризующей изменение в ПСТ, находится эта экспериментальная точка. Только для случая бертоллида с максимумом необходимо использовать две точки, так как изменение происходит в двух ПСТ.

Исходя из изложенного выше, а также учитывая высказанные в⁸² соображения, представляется возможным объяснить некоторые результаты, полученные при использовании высоких давлений и температур. В частности, это касается данных работ^{49, 52, 53, 65–67, 71–73, 82}, которые свидетельствуют о расширении области гомогенности некоторых фаз. Так, синтезированный при высоких p и t стехиометрический кубический (типа NaCl) карбид молибдена, неустойчивый в обычных условиях, является предельным соединением, в котором ПСТ заполнена до конца. В этой связи с учетом данных⁴⁹ при высоких p и t верхней границе области существования фазы MoC_x следует приписывать состав MoC_{1,0} (в обычных условиях получается карбид состава MoC_{0,76}^{50, 51}).

Согласно^{98, 99}, близок к предельному и состав синтезированного при $p=160\text{--}180$ кбар, $t=1000^\circ$ ($\tau=2\text{--}5$ мин) кубического карбида рения ReC ($a=4,005$ Å), который в обычных условиях получить не удается. Известно также, что для некоторых монокарбидов металлов IVa—VIa подгрупп максимально насыщенные углеродом составы отвечают формуле MC_{<1,00}. Состав MC_{1,00} для этих соединений также может быть реализован при высоких p и t . Отметим, что необходимые для достижения предельного по неметаллам состава конкретные значения p и t не всегда могут быть сразу подобраны. Так, состав полученного впервые кубического нитрида тантала, по мнению авторов⁶¹, не является стехиометрическим; о том же свидетельствуют и данные⁶².

Следовательно, в случае карбидов и нитридов со структурой типа NaCl максимальное содержание неметалла характерно для составов MC_{1,0} и MN_{1,0} (или с учетом полного заполнения ПСТ — M₄C₄ и M₄N₄). Интересным является вопрос и о нижней границе области гомогенности этих фаз. Исходя из структурных соображений⁹¹, для структуры типа NaCl она должна отвечать составам M₂X (M₄X₂) или, что менее вероятно, M₄X. (В работе¹⁰⁰ был получен карбид Nb₄C, однако его образование, по-видимому, обусловлено примесями). Следует отметить, что даже в обычных условиях эксперимента удается получить карбид TiC_{0,5}¹⁰¹ и нитриды TiN_{0,42}¹⁰², ZrN_{0,5}¹⁰³. Данных же о карбидах и нитридах аналогичного состава для других переходных металлов, синтезированных при высоких p и t , пока не имеется. Естественно, что, как отмечено в⁹¹, ширина области гомогенности фазы не всегда обусловлена чисто структурными причинами; на нее оказывает влияние и валентное состояние атомов.

Следует также упомянуть и об оксидах некоторых тугоплавких металлов. Как уже отмечалось, под влиянием высоких температуры и давления с их увеличением возрастает как период решетки фаз TiO_x и VO_x, так и их плотность (для одного и того же состава), что обусловлено заполнением вакансий в элементарной ячейке монооксидов. Однако здесь имеет место и изменение зарядового состояния атомов. Действительно, например, в комплектном монооксиде TiO_{1,00} в отличие от дефектного, связи M—M, по-видимому, отсутствуют, так как атомы M

полностью экранированы атомами кислорода¹⁰⁴. Рентгеновские эмиссионные спектры обжатых образцов $TiO_{0.88}$ (90 кбар, 1200°, 3 мин) и $TiO_{1.27}$ (90 кбар, 1240°, 1 мин) также свидетельствуют о некотором изменении зарядов атомов¹⁰⁵.

По мнению автора работы⁵⁴, также изменением заряда обусловлено и увеличение периодов решетки NdF_3 после его ударного сжатия ($a_{\text{исх}} = 7,035 \text{ \AA}$; $c_{\text{исх}} = 7,211 \text{ \AA}$; $a_{\text{обж}} = 7,066 \text{ \AA}$; $c_{\text{обж}} = 7,230 \text{ \AA}$). Тем же самым объясняется он и увеличение периодов решетки у подвергнутых динамическому обжатию Co и Ni, обнаруженному в работе¹⁰⁵.

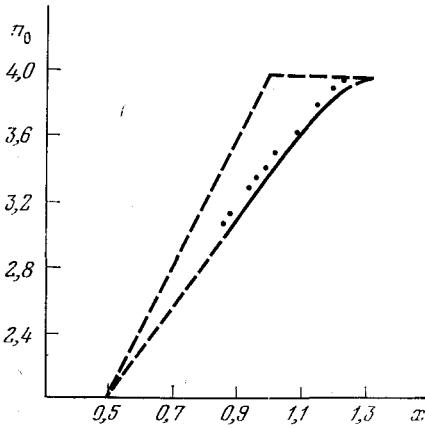
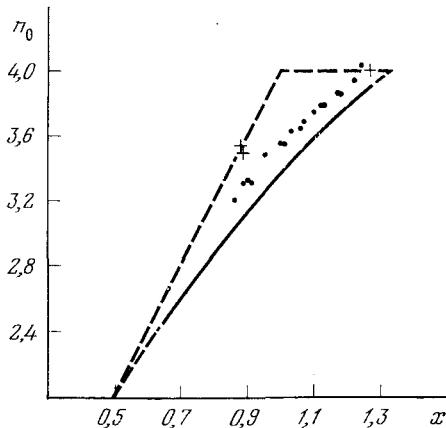
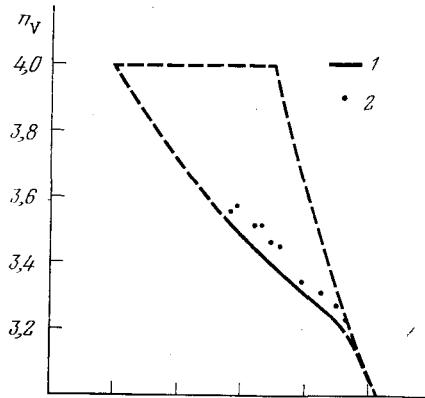
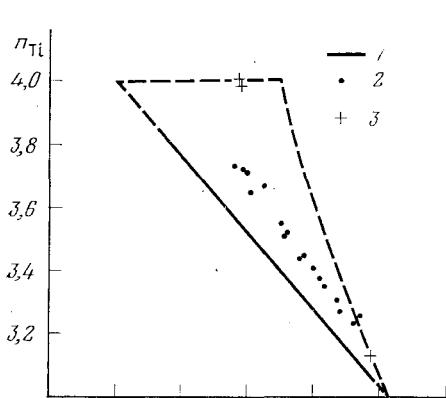


Рис. 2

Рис. 2. Границы изменения степени заполнения элементарной ячейки фазы TiO_x (область существования электронных модификаций монооксида титана); 1 — данные⁷⁹ для синтезированной в обычных условиях фазы TiO_x ; 2 и 3 —⁶⁷ и⁷² для фазы TiO_x , полученной при высоких p и t

Рис. 3. Границы изменения степени заполнения элементарной ячейки фазы VO_x (область существования электронных модификаций монооксида ванадия); 1 — данные⁷⁹ для синтезированной в обычных условиях фазы VO_x ⁷⁹; 2 — данные⁷⁸ для фазы VO_x , полученной при высоких p и t

В соответствии с работами^{82, 97} в области гомогенности монооксида титана удается выявить три мнимых соединения: $Ti_2O(Ti_4O_2)$, Ti_3O_4 и $TiO_{1.0}$ (Ti_4O_4) с заполненными подрешетками соответственно металла, неметалла и обеими вместе. При этом соединения Ti_3O_4 и Ti_4O_4 можно

считать уже реализованными^{67, 71}. Что же касается соединения TiO_2 (Ti_4O_2), то в работе⁸² отмечено, что ему может соответствовать кубическая фаза, обнаруженная при распаде $TiO_{1.27}$ (90 кбар, 1300°, 2 мин). Те же мнимые соединения выявляются и в области гомогенности VO_x . Правда, пока удалось синтезировать лишь моноокись с почти заполненной подрешеткой неметалла состава $VO_{1.23}$ ⁷⁸ (вместо $VO_{1.33}$).

Таким образом, в случае имеющих двойную дефектность фаз путем заполнения структурных вакансий в обеих или одной из них подрешеток (действием высоких температур и давлений) можно, не изменения состава, получать соединения с различными концентрациями электронов на элементарную ячейку, т. е. новые электронные модификации.

Отмеченное обстоятельство иллюстрируют рис. 2 и 3. Видно, что помимо мнимых (предельных) соединений (M_4O_2 , M_3O_4 , M_2O_4), в системах $Ti-O$ и $V-O$ могут быть получены многочисленные фазы с числом частиц в элементарной ячейке, изменяющимся в пределах указанных на рис. 2 и 3 областей. При этом, если степень комплектности под влиянием p и t изменяется по прямой, параллельной оси ординат ($x=const$), то в общем случае до предельного заполнения одной из подрешеток последовательно реализуются соответствующие электронные модификации фазы MO_x , существующей в обычных условиях эксперимента. В дальнейшем может происходить либо распад с выделением металла (при $x < 1,0$) или кислорода (при $x > 1,0$), либо заполнение атомами «чужой» подрешетки. В случае же соединений с вакансиями лишь в одной из подрешеток заполнение незанятых позиций может происходить лишь с одновременным изменением состава. Иначе говоря, для получения, например, бездефектного FeO необходимо внедрение дополнительного недостающего количества атомов железа в решетку виостиата Fe_xO . Это было продемонстрировано в работе⁶⁵, где при $p=36$ кбар и $t=770^\circ$ синтезировали стехиометрический виостит.

В заключение следует указать и на другие пути реализации мнимых соединений. Это использование низких температур ($t < 0^\circ C$) и высоких давлений⁹¹, а также применение сверхбыстрой закалки от высоких температур¹⁰⁷. Кроме того, в работе¹⁰⁸ кубический нитрид тантала получен при обработке металла в среде азота, ионизированного тлеющим разрядом, при $t > 1600^\circ$. Наконец, Бокий⁹¹ вслед за Курнаковым⁸³ считает, что мнимые соединения могут быть получены с использованием химических добавок. Возможно, это относится и к кубическому (типа $NaCl$) карбиду Nb_4C , синтезированному в работе¹⁰⁰. Наконец, не исключена возможность получения химических соединений такого типа и методом ионной имплантации (см., например,¹⁰⁹). Многочисленные мнимые соединения, в том числе и предсказанные Агеевым^{84, 85}, могут быть реализованы и названными выше способами, помимо использования высоких давлений и температур.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Бриджмен, Физика высоких давлений. М.—Л., ОНТИ, 1935.
2. О. И. Лейпунский, Успехи химии, 8, 1519 (1939).
3. Л. Ф. Верещагин, Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 443.
4. Д. С. Циклис, Успехи химии, 14, 476 (1945).
5. И. Р. Кричевский, Фазовые равновесия в растворах при высоких давлениях, Госхимиздат, М.—Л., 1952.
6. Б. А. Корндорф, Техника высоких давлений в химии, Гос. изд. хим. лит., М.—Л., 1952.
7. М. Г. Гоникберг, Успехи химии, 24, 14 (1955).
8. А. Ф. Капустинский, Изв. АН СССР, ОХН, 1956, 4.
9. Е. В. Зубова, Л. А. Коротаева, Ж. физ. химии, 32, 1576 (1958).

10. Г. Холл, Успехи физ. наук, 67, 705 (1959).
11. К. Свенсон, Физика высоких давлений, ИЛ, М., 1963.
12. Л. Ф. Верещагин, Рентгеноструктурные исследования веществ при высоких давлениях (см. ¹¹, стр. 325).
13. Сб. Современная техника сверхвысоких давлений, ред. Р. Уэнторф, «Мир», М., 1964.
14. Н. Т. Hall, L. A. Compton, Inorg. Chem., 4, 1213 (1965).
15. Л. В. Альтишуллер, Успехи физ. наук, 85, 197 (1965).
16. В. В. Евдокимова, Там же, 88, 93 (1966).
17. Сб. Твердые тела под высоким давлением, ред. В. Пол, Д. Варшаузер, «Мир», 1966.
18. Л. В. Альтишуллер, А. А. Баканова, Успехи физ. наук, 96, 193 (1968).
19. С. М. Стишов, Там же, 96, 467 (1968).
20. А. Н. Дремин, О. Н. Бреусов, Успехи химии, 37, 897 (1968).
21. К. Руманс, Структурные исследования некоторых окислов и других халькогенидов при нормальных и высоких давлениях, «Мир», М., 1969.
22. Л. Ф. Верещагин, С. С. Кабалкина, Структурные исследования халькогенидов типа АВ при высоком давлении, выполненные в СССР (см. ²¹, стр. 176).
23. М. Г. Гоникберг, Химическое равновесие и скорость реакций при высоких давлениях, «Химия», М., 1969.
24. Д. А. Киржниц, Успехи физ. наук, 104, 489 (1971).
25. Н. П. Гражданкина, Докт. дис. ИФМ УНЦ АН СССР, Свердловск, 1971.
26. Л. Ф. Верещагин, Е. В. Зубова, К. П. Бурдина, Г. Л. Апарников, ДАН СССР, 196, 817 (1971).
27. H. G. Drickamer, C. W. Frank, App. Rev. Phys. Chem., 23, 39 (1972).
28. Я. А. Калашников, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 18, 61 (1973).
29. А. А. Жаров, Там же, 18, 73 (1973).
30. Л. Ф. Верещагин, Е. Н. Яковлев, Г. Н. Степанов, Б. В. Виноградов, Письма в ЖЭТФ, 16, 382 (1973).
31. Л. Ф. Верещагин, Е. Н. Яковлев, Б. В. Виноградов, В. П. Сакун, Там же, 20, 540 (1974).
32. О. А. Кусков, Н. И. Хитаров, ДАН СССР, 231, 1398 (1976).
33. Д. С. Циклис, Техника физико-химических исследований при высоких и сверхвысоких давлениях, «Химия», М., 1976.
34. И. Г. Белаши, В. Е. Антонов, Е. Г. Понятовский, ДАН СССР, 235, 379 (1977).
35. Г. В. Самсонов, Нитриды, «Наукова думка», Киев, 1965.
36. Б. Ф. Ормонт, Соединения переменного состава, «Химия», Л., 1969.
37. Л. Тот, Карбиды и нитриды переходных металлов, «Мир», М., 1974.
38. Г. В. Самсонов, Г. Ш. Упадхая, В. С. Нешпор, Физическое материаловедение карбидов, Киев, «Наукова думка», 1974.
39. П. М. Огibalov, И. А. Кийко, Поведение вещества под давлением, Изд. МГУ, 1962, стр. 21.
40. П. В. Бриджмен, Новейшие работы в области высоких давлений, ИЛ, М., 1948, стр. 63, 100, 178.
41. А. А. Семерчан, М. Л. Баскин, Л. Х. Пивоваров, Физика металлов и металловед., 15, 941 (1963).
42. Л. Ф. Верещагин, В. А. Галактионов, А. А. Семерчан, В. Н. Слесарев, ДАН СССР, 132, 1959 (1960).
43. Л. Х. Пивоваров, С. И. Яншин, А. А. Семерчан, М. Л. Баскин, Физика металлов и металловед., 17, 606 (1964).
44. А. Е. Ковалевский, А. И. Прихна, Э. А. Рыбакова, И. И. Тимофеева, А. А. Шульженко, Изв. АН СССР, Металлы, 1968, № 4, 231.
45. Г. В. Самсонов, В. И. Ковтун, И. И. Тимофеева, А. В. Бочко, С. С. Джрафоров, В. С. Полищук, в сб. Влияние высоких давлений на вещество, Киев, ОНТИ ИПМ ВН УССР, 1976, стр. 169.
46. Г. В. Самсонов, И. И. Тимофеева, В. И. Ковтун, В. П. Алексеевский, Ю. А. Литвин, В. В. Ярош, Там же, стр. 9.
47. E. Rudy, J. R. Hoffman, Planseeber. f. Pulvermet., 15, 174 (1967).
48. Л. Г. Севастьянова, Ю. А. Великодный, Е. В. Зубова, Л. М. Ковба, В. М. Крутских, Н. А. Кудря, ДАН СССР, 229, 357 (1976).
49. E. V. Clougherty, K. H. Lothrop, J. A. Kafatas, Nature, 191, № 4794, 86 (1961).
50. H. Nowotny, E. Parthe, R. Kieffer, F. Benesovsky, Monatsh. Chem., 85, 255 (1954).
51. E. Rudy, S. Windish, A. Stosik, J. R. Hoffman, Trans. AJME, 239, 1247 (1967).
52. А. Я. Шиняев, В. Б. Федоров, Л. В. Горшкова, Д. Б. Чернов, ДАН СССР, 212, 1336 (1973).
53. Л. Б. Дубровская, С. З. Назарова, Ж. эксп. теор. физики, 68, 238 (1975).
54. С. С. Бацанов, Доклады I Всесоюз. симп. по импульсным давлениям, Изд. ВНИИФТРИ, М., 1974, т. 2, стр. 4.

55. Г. А. Агадуров, О. Н. Бреусов, А. Н. Дремин, В. Ф. Таций, Порошковая металлургия, 1971, № 11, 7.
56. Э. В. Чагелишвили, Физика горения и взрыва, 7, 275 (1971).
57. Г. В. Самсонов, В. П. Алексеевский, С. А. Божко, В. В. Ярош, Порошковая металлургия, 1972, № 1, 93.
58. А. В. Ананьев, О. Н. Бреусов, А. Н. Дремин, С. В. Першин, В. Ф. Таций, Ф. А. Фехретдинов, Там же, 1974, № 10, 100.
59. Г. В. Самсонов, И. И. Тимофеева, В. И. Ковтун, В. П. Алексеевский, В. В. Ярош, В. С. Полищук, в сб. Влияние высоких давлений на вещество, Киев, 1976, стр. 15.
60. Г. А. Агадуров, О. Н. Бреусов, А. Н. Дремин, В. Н. Дробышев, Порошковая металлургия, 1971, № 3, 71.
61. Л. Г. Бойко, С. В. Попова, Письма в ЖЭТФ, 12, 101 (1970).
62. Г. В. Самсонов, В. П. Алексеевский, Ю. Н. Белецкий, В. М. Пан, И. И. Тимофеева, Л. К. Шведова, В. В. Ярош, в сб. Исследование нитридов. Киев, 1975, стр. 219.
63. В. М. Волкогон, Ю. И. Созин, А. В. Белянкина, В. И. Вигюк, Е. С. Черепенина, в сб. Влияние высоких давлений на вещество, Киев, 1976, стр. 55.
64. В. И. Архаров, Д. К. Булычев, ДАН СССР, 113, 791 (1957).
65. T. Katsura, H. Iwasaki, S. Kimura, S. Akimoto, J. Chem. Phys., 47, 4559 (1967).
66. N. J. Doyle, J. K. Hult, C. K. Jones, R. C. Miller, A. Taylor, Phys. Letters, 26A, 604 (1968).
67. A. Taylor, N. J. Doyle, Colloq. Intern. Centre Nation. Rech. Scient., № 188, 261 (1970).
68. H. Iwasaki, K. Asaumi, K. Kamigaki, S. Ogawa, O. Terasake, D. Watanabe, J. Phys. Soc. Japan, 30, 180 (1971).
69. R. L. Glenden, H. G. Drickamer, J. Chem. Phys., 44, 4223 (1966).
70. H. Iwasaki, J. Appl. Phys. Japan, 10, 1149 (1971).
71. M. D. Banus, T. B. Reed, A. J. Strauss, Phys. Rev. B; Solid Stat., 5, 2775 (1975).
72. Ю. Г. Зайнулин, С. И. Алямовский, Г. П. Швейкин, С. В. Попова, Л. Г. Бойко, Физика тв. тела, 19, 858 (1977).
73. Н. А. Бенделанци, С. В. Попова, Л. Ф. Верещагин, Геохимия, 5, 499 (1966).
74. P. Ehrlich, Z. Elektrochem., 45, 362 (1939).
75. M. E. Straumanis, T. Ejima, W. J. James, Acta crystallogr., 14, 493 (1961).
76. Е. Д. Ручкин, А. Е. Стреляев, В. А. Литвинова, Е. В. Лазарева, С. С. Бацанов, Ж. неорг. химии, 18, 2855 (1973).
77. Y. Syono, T. Coto, J. Nakai, J. Nakagawa, H. Iwasaki, J. Phys. Soc. Japan, 37, 442 (1974).
78. M. D. Banus, T. B. Reed, Chemistry of Extended Defects in Non-metallic Solids, North-Holland, Amsterdam, 1970, p. 488.
79. Н. А. Торопов, В. П. Барзаковский, И. А. Бондарь, Ю. П. Удалов, Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник, т. 2, «Наука», Л., 1970, стр. 181, 237.
80. Ю. Г. Зайнулин, С. И. Алямовский, С. В. Попова, Ж. неорг. химии, 23, 1155 (1978).
81. Л. Ф. Верещагин, Л. Г. Хвостанцев, А. П. Новиков, А. В. Квин, В. И. Вепренцев, Л. И. Клячко, А. С. Новгородов, В. М. Зубков, С. А. Яншин, Пат. Великобрит. 1342369 (1971); Бюл. изобретений за рубежом, 1974, вып. 4, № 1, стр. 17.
82. Ю. Г. Зайнулин, С. И. Алямовский, Г. П. Швейкин, С. В. Попова, ДАН СССР, 234, 358 (1977).
83. Н. С. Кураков, Введение в физико-химический анализ, Изд. АН СССР, М.—Л., 1940, стр. 126.
84. Н. В. Агеев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1936, 285.
85. Н. В. Агеев, Химия металлических сплавов, Изд. АН СССР, 1941, стр. 67.
86. С. А. Щукарев, Вестник ЛГУ, 1947, № 5, 5.
87. В. И. Михеева, Изв. СФХА ИОНХ АН СССР, 17, 174 (1949).
88. Е. С. Макаров, Ж. неорг. химии, 1, 583, 2032 (1956).
89. Б. Ф. Ормонт, Там же, 1, 1457 (1956).
90. Резолюция III Всесоюзн. совещ. по физико-химическому анализу по определению понятия химического соединения, Ж. неорг. хим., 1, 1597 (1956).
91. Г. Б. Бокий, Ж. неорг. химии, 1, 1159, 1599 (1956); 8, 1041 (1963); ЖСХ, 4, 73 (1963).
92. В. И. Кузнецков, Эволюция представлений об основных законах химии, «Наука», М., 1967, стр. 77.
93. Б. Ф. Ормонт, Соединения переменного состава, «Химия», Л., 1969, гл. I, II.
94. Е. С. Макаров, Изоморфизм атомов в кристаллах, Атомиздат, М., 1973, стр. 47.
95. В. Я. Аносов, Н. И. Озерова, Ю. Я. Фиалков, Основы физико-химического анализа, «Наука», М., 1976, гл. III, XI.
96. В. И. Михеева, Метод физико-химического анализа в неорганическом синтезе, «Наука», М., 1977, гл. I.
97. Ю. Г. Зайнулин, С. И. Алямовский, Г. П. Швейкин, Ж. неорг. химии, 22, 2307 (1977).

98. S. V. Popova, L. G. Boiko, High Temperat.-High Pressures, 3, 237 (1971).
99. C. B. Попова, Л. Г. Хвостанцев, Письма в ЖЭТФ, 16, 609 (1972).
100. Я. С. Уманский, Ж. физ. химии, 14, 332 (1940).
101. Э. Сторме, Тугоплавкие карбиды, Атомиздат, М., 1970, стр. 17.
102. P. Ehrlich, Z. anorg. allgem. Chem., 259, 1 (1949).
103. E. Rudy, F. Benesovsky, Monatsh. Chem., 92, 432 (1961).
104. В. А. Цхай, Автограферат докт. дисс., Киев, ИПМ АН УССР, 1973.
105. Г. П. Швейкин, А. Л. Ивановский, В. А. Губанов, Э. З. Курмаев, С. А. Трофимова, Ю. Г. Зайнулин, С. И. Алямовский, С. В. Попова, ДАН СССР, 246, 413 (1978).
106. Б. Е. Гохштейн, П. О. Пашков, И. И. Полякова, в сб. Металловедение и прочность материалов, т. 1, Волгоград, 1968, стр. 199.
107. Е. М. Савицкий, Ю. В. Ефимов, Т. М. Фролова, ДАН СССР, 236, 581 (1977).
108. А. А. Бабад-Захряпин, М. И. Лагуткин, Л. Г. Юшина, Неорганические материалы, 12, 1130 (1976).
109. Г. В. Афанасьев, И. Г. Гвердцители, А. И. Гулдамашвили, Э. М. Диасамидзе, А. Н. Калинин, И. К. Карпенко, Н. М. Куция, Кристаллография, 22, 841 (1977).

Институт химии,
Свердловск
