

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 дальтонидах и бертоллидах Н. С. Курнакова — учения о мнимых соединениях, развитого Г. Б. Бокием. 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
VI. 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 удастся 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, <sup>1-34</sup>.

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 оксинитриды 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, <sup>35-38</sup>).

## II. КАРБИДЫ

Первоначальное упоминание о влиянии высоких давлений \* на карбиды, в том числе и тугоплавких металлов, встречается в работах, посвященных искусственному синтезу алмаза. В этих работах (обзор их приводится, например, в <sup>2, 23, 40</sup>) карбиды использовались в качестве угле-

ТАБЛИЦА 1\*

Влияние высокого давления и температуры на характеристики сплава T15K6 <sup>41</sup>

Характеристики препаратов	Исходный сплав	Обработанный сплав
Удельный вес, г/см <sup>3</sup>	11,25	11,0÷11,48
Средний размер зерна фазы WC, мк	3,46	3,65
Средний размер зерна фазы TiC—WC, мк	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, кг/см <sup>2</sup>	1480	1480—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 <sup>40</sup>. Он определял сжимаемость и электросопротивление при давлении  $p=1,2 \cdot 10^4$  кг/см<sup>2</sup> и обнаружил уменьшение величины электросопротивления с ростом давления; структурных превращений зафиксировано не было. В работе <sup>41</sup> изучалось воздействие давления (до  $10^5$  кг/см<sup>2</sup>) и температуры (1400°) на твердый сплав T15K6 (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 <sup>42</sup>. 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 <sup>39</sup> понимаются величины  $p \geq 10^4$  кг/см<sup>2</sup>.

бида 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). (Авторы<sup>41</sup> отмечают, что в процессе такой обработки исключалось обезуглероживание образцов, однако не описывают, каким образом это достигалось.) Эксперимент представлен в табл. 1<sup>41</sup>. Уменьшение удельного веса обработанных образцов по сравнению с исходными объясняется в<sup>41</sup> 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 работе<sup>44</sup>

Параметры	Исходные препараты								
	TiC+Co	ZrC	NbC+Co	NbC	TiC+Co	WC+Co	WC	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub> +Co	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>
Микротвердость, <i>кг/мм<sup>2</sup></i> :									
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, <i>рад</i>	$8,75 \times 10^{-4}$	$1,75 \times 10^{-3}$	$1,31 \times 10^{-2}$	$1,16 \times 10^{-2}$	$1,05 \times 10^{-2}$	$1,13 \times 10^{-2}$	$2,33 \times 10^{-3}$	$9,35 \times 10^{-3}$	$8,20 \times 10^{-3}$

\* Отжиг проводили при 1400° в течение 3 час.

точечности, которая наблюдалась в исходном образце. Все это, по мнению авторов работы<sup>41</sup>, следует объяснить возникновением искажений кристаллической структуры карбидных фаз.

В работе<sup>43</sup> всестороннему сжатию (до ~100 *кбар*) с одновременным нагревом (до 2130°С) подвергали образцы гексагонального карбида WC<sub>0,99</sub>. 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/мм<sup>2</sup>*). Эти факты объясняются увеличением плотности дислокаций и других дефектов кристаллической решетки, вследствие чего имеет место пластическая деформация карбида WC<sub>0,99</sub><sup>43</sup>. Отжиг образца при 1800° в течение 1,5 *час* привел к уменьшению микротвердости до значения 1870 *кг/мм<sup>2</sup>*; ширина дифракционной линии при этом уменьшается до 14 *мрад*. Те же эффекты обнаружены и в<sup>44</sup>, 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 Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; часть карбидов содержала до 3 *вес. %* кобальта. Данные, полученные в<sup>44</sup>, представлены в табл. 2. Авторы<sup>44</sup> также обращают внимание на значительное повышение микротвердости и уширение рентгеновских линий после обработки. При этом, в отличие от результатов<sup>43</sup>, отжиг (правда, в несколько отличных от<sup>43</sup> 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 <sup>44</sup>, в исследовании <sup>45</sup> 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 обжатого карбида титана, достигнутое в <sup>45</sup>, составило 3300 кг/мм<sup>2</sup>.

В работе <sup>46</sup> действию статических и динамических давлений подвергали образцы гексагонального карбида вольфрама WC<sub>x</sub> (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—1,65·10<sup>6</sup> кг/см<sup>2</sup>. Обработку квазигидростатическим давлением проводили при 1200° и 90 кбар в течение 30 мин. Рентгенофазовый анализ, а также измерение микротвердости обработанных таким образом образцов позволили <sup>46</sup> выявить отдельные зерна и их конгломераты кубической модификации WC. При этом образование кубического карбида WC наблюдается при обжатии и исходных карбидов (WC<sub>0,90</sub> и WC<sub>0,95</sub>), а также смеси вольфрама и сажи тех же составов. Кроме того, авторы <sup>46</sup> обнаружили распад под действием взрыва исходного гексагонального карбида WC<sub>0,95</sub> на металлический вольфрам, гексагональный W<sub>2</sub>C и кубический WC. Здесь интересно отметить, что, согласно <sup>47</sup>, высокотемпературный кубический WC, синтезируемый в обычных условиях, имеет ограниченную область существования как по составу (WC<sub>0,61—0,67</sub>), так и по температуре (2530—2747°).

Кубический карбид вольфрама в несколько отличных от <sup>46</sup> условиях был синтезирован и в работе <sup>48</sup>. Здесь воздействию высоких давлений (35—70 кбар) и температур (1400—2000°) подвергали гексагональный карбид вольфрама и смесь металлического мелкозернистого вольфрама с сажей, взятых в эквиаомном 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 удастся 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 <sup>49</sup> в условиях высоких температур (1800—2500°) и давлений (40—70 кбар) обрабатывали эквиаомную смесь металлического молибдена и углерода, а также Mo<sub>2</sub>C 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 <sup>49</sup> 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<sub>0,66—0,76</sub>) и при температурах 1960—2600° <sup>50, 51</sup>.

Поведение карбидных фаз в системе Mo—C при высоком давлении изучали и в работе <sup>52</sup>, 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<sub>0,661</sub>

(см. табл. 3). Рентгенографическое изучение их после обработки показало, что во всех образцах присутствует гексагональный  $\eta$ -карбид. Периоды его решетки в образце брутто-состава  $\text{MoC}_{0,567}$  значительно отличаются от значений, соответствующих синтезированному в обычных условиях карбиду ( $a=3,006-3,011 \text{ \AA}$ ;  $c=14,61-14,64 \text{ \AA}$ )<sup>50, 51</sup>. Это позволило авторам<sup>52</sup> сделать вывод о расширении области гомогенности  $\eta=\text{MoC}_x$  в сторону более низких концентраций углерода при высоких

ТАБЛИЦА 3

Характеристика образцов  $\text{MoC}_x$ <sup>52</sup>

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)	$\eta\text{-MoC}_x$ ( $a = 3,011 \text{ \AA}$ ; $c = 14,63 \text{ \AA}$ )
	$\eta\text{-MoC}_x$ (гексагональный)	$\alpha\text{-MoC}_x$

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

$p$  и  $t$ . Кроме того, выполненный в<sup>52</sup> термодинамический расчет показал, что давление в 25 кбар понижает температуру распада гексагонального  $\eta$ -карбида с 1650° до 1380°.

Попытка осуществить дополнительное внедрение углерода в решетку твердых растворов  $\text{NbC}_{1,0}-\text{MoC}_{0,87}$  с целью получения препаратов с составами, близкими к стехиометрическим, предпринята в работе<sup>53</sup>.

ТАБЛИЦА 4

Характеристика препаратов, полученных в<sup>53</sup>

Исходные препараты				Обработанные препараты ( $p = 120 \text{ кбар}$ , $t = 1500^\circ$ , $\tau = 30 \text{ мин}$ )			
брутто-состав смеси	содержание углерода, вес. %		$a, \text{ \AA}$	содержание углерода, вес. %		$a, \text{ \AA}$	содержание азота, 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	4,4341	—
					0,63	4,4344	
$\text{Nb}_{0,51}\text{Mo}_{0,49}\text{C}$	9,63	1,57	4,3926	9,68	1,02	4,3926	—
				8,88	1,22	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<sup>16, 11, 13, 15, 17, 20, 24, 27, 54</sup>. Воздействие импульсных давлений на тугоплавкие соединения изучалось рядом авторов<sup>55-60, 62</sup>. В работе<sup>55</sup> указывается на существенную микропористость в некоторых из ударно обжатых 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, авторы<sup>55</sup> наблюдали, помимо линий исходных фаз, дополнительные рефлексы (в случае WC эти линии принадлежат гексагональной  $\alpha\text{W}_2\text{C}$ ), интенсивность которых возрастала по мере увеличения амплитуды ударной волны. Это позволило<sup>55</sup> сделать вывод о частичном разложении карбида NbC, ZrC и WC. Кроме того, в работе<sup>55</sup> отмечается неизменяемость рентгеновской плотности обжатых образцов.

Взрывное упрочнение (давление 105—230 кбар) твердого сплава WC—Co (15 вес.% Co) было объектом исследования в работе<sup>56</sup>. При этом микротвердость исходного сплава (1200—1365 кг/мм<sup>2</sup>) и карбида (1824—1994 кг/мм<sup>2</sup>) резко возросли после обжатия: сплава — до 2173—2311 кг/мм<sup>2</sup>, карбида вольфрама — до 2954—3200 кг/мм<sup>2</sup>. Эти результаты неплохо согласуются с данными<sup>44</sup>. Кроме того, в работе<sup>56</sup> наблюдали увеличение плотности сплава от 13,6 г/см<sup>3</sup> до 14,5 г/см<sup>3</sup> и уменьшение размера зерна карбида вольфрама. Здесь же<sup>56</sup> зафиксирован и фазовый переход металлического кобальта из гексагональной в кубическую модификацию.

Действие динамического нагружения (67—190 кбар) на структуру карбидов титана (TiC<sub>x</sub>;  $x=0,62; 0,75; 0,83; 0,98$ ), циркония (ZrC<sub>x</sub>;  $x=0,62; 0,72; 0,80; 0,96$ ), ниобия (NbC<sub>x</sub>;  $x=0,72; 0,82; 0,90; 0,99$ ) в областях их существования изучено в<sup>57</sup>. Обжатие проводили в цилиндрических и кольцевых ампулах сохранения. В качестве взрывчатого вещества использовался гексаген, пентаэритриттетранитрат и литой тринитротолуол. Авторы<sup>57</sup> наблюдали размытие дифракционных максимумов на рентгенограммах карбидов, снятых после их ударного нагружения. Кроме того, у части образцов имело место увеличение микротвердости (TiC<sub>0,62</sub> на 6,8%; NbC<sub>0,72</sub> на 20%; NbC<sub>0,82</sub> на 14,3%; NbC<sub>0,9</sub> на 11,1%; NbC<sub>0,90</sub> на 11,6%) после воздействия на них взрыва. Это позволило<sup>57</sup> сделать вывод о прохождении в локальных объемах пластической деформации, которая также связывается и с наличием повышенной плотности дислокаций в обжатых образцах.

Детальное изучение влияния ударных волн (160—350 кбар) на физико-химические характеристики технического карбида циркония (Zr—87,75%; C<sub>связ</sub>—10,15; C<sub>своб</sub>—0,1; Fe—0,35; Mg—0,01) проведено в<sup>58</sup>. Как для исходного, так и обжатого 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/см<sup>3</sup>), в дальнейшем она увеличивается до максимума (6,51 г/см<sup>3</sup>) при 160 кбар, и вплоть до давления во фронте ударной волны, равного 350 кбар, уменьшается, достигая минималь-

ного значения ( $6,37 \text{ г/см}^3$ ). При этом период решетки фазы не изменяется и составляет  $a=4,688\pm 0,002 \text{ \AA}$ . Увеличение пикнометрической плотности авторы<sup>58</sup> связывают с уменьшением концентрации дефектов из-за «схлопывания» микротрещин и микрокаверн.

В работе<sup>59</sup> изучалось воздействие импульсных давлений на карбиды хрома (850 кбар) и молибдена (1,05 Мбар). В одном из исходных гетерофазных препаратов, содержащем  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , после взрыва произошел пробой ампулы. Рентгенофазовый анализ продуктов показал наличие высшего карбида  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  наряду с исходными фазами. В карбиде же  $\text{Mo}_2\text{C}$  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 обжата на тугоплавкие нитриды крайне ограничены. В работе<sup>60</sup> 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 авторы<sup>60</sup> 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  $7,20\pm 0,01 \text{ г/см}^3$  (плотность исходного нитрида ниобия  $7,932\pm 0,006 \text{ г/см}^3$ ). Такое изменение плотности авторы<sup>60</sup> объясняют наличием нескрытой микропористости в ударно сжатом  $\text{NbN}_{0,83}$ .

В работе<sup>61</sup> при  $p=30\text{--}100 \text{ кбар}$  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  $1200^\circ$  вызвал полиморфный переход в фазу со структурой WC, стабильную в обычных условиях эксперимента. Авторы<sup>61</sup> 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: NbN —  $17,3^\circ \text{ K}$ ; NbC —  $11,0^\circ \text{ K}$ <sup>61</sup>.

Авторы<sup>62</sup>, подвергая воздействию динамических нагружений ( $\sim 3 \text{ Мбар}$ ) порошок гексагонального стехиометрического нитрида тантала ( $\text{TaN}_{1,0}$ ), обнаружили наряду с гексагональной кубическую (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 ( $\rho_{\text{вип}}=15,652 \text{ г/см}^3$ ), хотя это и не вытекает из исходных данных (расчет дает для чисел атомов тантала и азота соответственно значения 3,85 и 4,81).

В работе<sup>63</sup> отмечается, что влияние высоких давлений (до 80 кбар) и температур (до  $2000^\circ$ ) не приводит к структурным превращениям нитрида VN, а также смеси нитридов TaN и  $\text{Ta}_2\text{N}$ .

## 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, <sup>35-38</sup>.

Распад закиси железа в условиях гидростатического давления ( $10^4$  кг/см<sup>2</sup>) изучали в работе <sup>64</sup>. Исходный образец  $FeO$  с  $a=4,294$  Å подвергали давлению и изотермической выдержке при температурах 400, 450, 480, 500, 550 и 590°. Авторы <sup>64</sup> показали, что в продуктах распада вюстита ( $a FeO \xrightarrow{p, t} b Fe + c Fe_3O_4 + d FeO$ ), 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 температуры <sup>67</sup>

Давление	Температура (°C) и условия получения	Период решетки при 25° С. Å	Измеренная плотность при 25° С. г/см <sup>3</sup>	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 объясняется <sup>64</sup> 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 работе <sup>64</sup> рентгенографически, магнитометрически, металлографически и с помощью химического анализа. Авторы <sup>65</sup> сообщают о синтезе стехиометрического вюстита  $FeO_{1,00}$  в результате реакции между  $Fe_{0,95}O$  и  $Fe$  в условиях высокого давления ( $>36$  кбар) и температуры (770°).

В работах <sup>66, 67</sup> изучали одновременное воздействие высокого давления (до 78,1 кбар) и температуры (от 880 до 1650°) на монооксид  $TiO_{1,00}$



( $a_{\text{исх}}=4,1784$  и  $4,1796$  Å). Выяснилось, что при давлении  $77,4$  кбар и температурах  $1550$  и  $1650^\circ$  элементарная ячейка указанной фазы становится комплектной (т. е. отсутствуют структурные вакансии). Постепенное уменьшение концентрации вакансий с изменением  $p$  и  $t$ <sup>67</sup> представлено в табл. 5. В работе<sup>67</sup> 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  $\text{TiO}_x$ <sup>71</sup>

$x$ в $\text{TiO}_x$	Характеристики исходной $\text{TiO}_x$				Условия опыта		Характеристики обжаротой $\text{TiO}_x$			
	плотность, $\text{г/см}^3$	период решетки, Å	число атомов в ячейке		$p$ , кбар	$t$ , $^\circ\text{C}$	плотность, $\text{г/см}^3$	период решетки, Å	число атомов в ячейке	
			$n_{\text{Ti}}$	$n_{\text{O}}$					$n_{\text{Ti}}$	$n_{\text{O}}$
0,86	5,057	4,189	3,63	3,12	60	1300	5,117	4,205	3,72	3,20
0,89	5,043	4,191	3,60	3,20	50	1100	5,162	4,200	3,71	3,30
0,90	5,029	4,190	3,58	3,22	60	1300	5,129	4,207	3,70	3,33
0,91	5,025	4,186	3,56	3,24	60	1300	5,083	4,203	3,64	3,31
0,95	5,054	4,185	3,52	3,34	50	1300	5,177	4,200	3,66	3,48
1,00	5,000	4,184	3,45	3,45	50	1300	5,058	4,200	3,54	3,54
1,01	4,984	4,181	3,43	3,47	60	1300	5,043	4,196	3,50	3,54
1,03	4,929	4,173	3,35	3,45	60	1300	5,064	4,200	3,51	3,62
1,06	4,975	4,174	3,36	3,56	60	1100	4,996	4,196	3,43	3,64
1,07	4,975	4,174	3,36	3,60	60	1300	5,032	4,193	3,44	3,68
1,10	4,947	4,178	3,32	3,65	60	1300	5,013	4,192	3,40	3,74
1,12	4,947	4,176	3,30	3,70	60	1300	5,000	4,190	3,37	3,78
1,13	4,921	4,173	3,27	3,70	60	1300	4,969	4,189	3,34	3,78
1,17	4,914	4,174	3,24	3,79	60	1300	4,963	4,188	3,30	3,86
1,18	4,907	4,173	3,22	3,80	60	1300	4,934	4,187	3,26	3,85
1,22	4,851	4,171	3,14	3,83	60	1300	4,942	4,182	3,23	3,94
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 температурах<sup>72</sup>

Состав и характеристики исходной фазы	$t$ , $^\circ\text{C}$	Время выдержки, мин	Фазовый состав обжаротого образца	Тип решетки	Период решетки, Å	Число формульных единиц ( $n$ ) в ячейке
$\text{TiO}_{0,88}$ ; $a=4,1890$ Å; $n=3,52$	500	2	однофазный*	кгц **	4,189	—
То же	1020	1	однофазный	кгц	4,2107	3,98
»	1200	2	однофазный	кгц	4,2170	4,01
$\text{TiO}_{1,27}$ ; $a=4,1667$ Å; $n=3,06$	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 линий 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.

В<sup>68</sup> отмечено, что при комнатной температуре, с увеличением давления до  $\sim 60$  кбар периоды решетки образцов нестехиометрических  $\text{Ti}_{0,82}\text{O}$  и  $\text{TiO}_{1,25}$  уменьшаются. То же обнаружено для вюститита и в работе<sup>69</sup>. Однако авторы<sup>69</sup> не уверены в заполнении вакансий в условиях их эксперимента. Действительно, расчеты<sup>69</sup> показывают, что исчезновение вакансий, как это наблюдается в работе<sup>67</sup>, должно приводить к увеличению  $a$  после обработки образцов. В то же время значения  $a$  для образцов монооксидов, в том числе и  $\text{FeO}$ , после снятия высокого давления практически принимали исходное значение.

В работе<sup>70</sup> методами статистической термодинамики оценена равновесная концентрация структурных вакансий в  $\text{TiO}$  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<sup>71, 72</sup> были не только подтверждены основные результаты предыдущих исследований по заполнению вакансий в монооксиде титана, но и получены новые данные. В работе<sup>71</sup> всестороннему сжатию при  $p=50\text{--}60$  кбар и  $t=1100\text{--}1300^\circ$  подвергались образцы  $\text{TiO}_x$  в области гомогенности ( $x=0,86\text{--}1,24$ ). Найдено, что при этом происходит значительное уменьшение числа вакансий в обеих подрешетках  $\text{TiO}_x$  (см. табл. 6). Тот же результат получен в<sup>72</sup> при обработке образцов  $\text{TiO}_{0,88}$  и  $\text{TiO}_{1,27}$  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 ( $\text{TiO}_{0,88}$ ) и кислорода ( $\text{TiO}_{1,27}$ ) до полной их комплектности.

Интересно отметить, что по данным<sup>72</sup> препарат состава  $\text{TiO}_{1,27}$ , синтезированный при  $t>1300^\circ$ , в отличие от других образцов оказался трехфазным. На его дифрактограмме, кроме линий кубической монооксидной с  $a=4,230$  Å, идентифицированы фаза с межплоскостными расстояниями, близкими к величине для ромбической  $\text{TiO}_2(\text{II})$ <sup>73</sup>, и тетрагональная  $\text{TiO}_2$ . 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;  $c/a=0,64395$ <sup>75</sup>. Это, по мнению авторов<sup>72</sup>, свидетельствует о том, что при  $p=90$  кбар и  $t>1300^\circ$  образец состава  $\text{TiO}_{1,27}$  распадается на  $\text{TiO}_2$  и фазу  $\text{Ti}_2\text{O}$ , более бедную кислородом, чем  $\text{TiO}_{0,88}$ . Действительно, согласно<sup>74</sup>, период решетки (как и отношение интенсивностей  $I_{111}/I_{200}$ ), полученного в обычных условиях монооксида  $\text{TiO}_x$ , в области его гомогенности возрастает с уменьшением содержания кислорода. По данным<sup>72</sup>,  $a(\text{TiO}_{0,88})$  (при  $p=90$  кбар и  $t=1020$  и  $1200^\circ$ ) меньше, чем период кубической решетки в двухфазном образце  $\text{TiO}_{1,27}$ ; то же относится и к отношению  $I_{111}/I_{200}$ .

В пользу распада образца  $\text{TiO}_{1,27}$  косвенно свидетельствуют и результаты<sup>71</sup>. Авторы<sup>71</sup> нашли для однофазного препарата  $\text{TiO}_{1,27}$  (см. табл. 6) очень большой период кубической решетки, резко выпадающей из общей закономерности  $a=f(x)$ . Вероятно, такое значение  $a$  можно объяснить распадом  $\text{TiO}_{1,24}$  на  $\text{TiO}_x$  ( $x\ll 1,24$ ) и  $\text{TiO}_2$ ; однако присутствие  $\text{TiO}_2$ , очевидно из-за малых ее количеств, выявить рентгенографически не удалось.

Воздействие динамических нагрузок на монооксид титана изучено в <sup>76, 77</sup>. В работе <sup>76</sup> 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. Согласно <sup>76</sup>, последовательные воздействия ударной волны на синтезированный таким образом монооксид не изменяют величины периода решетки. В работе <sup>77</sup> 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 работе <sup>67</sup> одновременному воздействию высоких давлений (56,4 кбар) и температур ( $1650^\circ$ ) подвергали образцы монооксида ванадия ( $a_{\text{исх}} = 4,0738$  Å). Обнаружено <sup>67</sup> увеличение периода решетки (обусловленное заполнением вакансий) до 4,1004 Å и даже до 4,1295 Å. Аналогичный результат получен и в работе <sup>78</sup>. Здесь обработке при  $p = 60$  кбар и  $t = 1300^\circ$  в статических условиях подвергали

ТАБЛИЦА 8

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

x в VO <sub>x</sub>	Характеристики исходной VO <sub>x</sub>				Характеристики обжатой VO <sub>x</sub>			
	плотность, г/см <sup>3</sup>	период решетки, Å	число атомов в ячейке		плотность, г/см <sup>3</sup>	период решетки, Å	число атомов в ячейке	
			n <sub>V</sub>	n <sub>O</sub>			n <sub>V</sub>	n <sub>O</sub>
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<sub>x</sub> ( $x = 0,86 - 1,23$ ). Результаты эксперимента <sup>78</sup> 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,  $t = 1650^\circ$ ), период решетки монооксида NbO (который можно рассматривать как кристаллизующийся в структуре типа NaCl с 25% упорядоченных вакансий) не изменяется <sup>67</sup>.

Известно, что в обычных условиях (вакуум или инертная среда, высокие температуры) синтезировать стабильные монооксиды циркония и тантала не удается <sup>79</sup>. Попытка получения ZrO и TaO была предпринята в работе <sup>80</sup>. Эксперименты при  $p = 77$  кбар и  $t = 800 - 1250^\circ$  проводили в статических условиях в стандартной камере <sup>81</sup>; время выдержки 10 мин. Образцы, защищенные на соответствующие окислы, предварительно прокаливали в вакууме  $1,3 \cdot 10^{-7}$  мм рт. ст. и  $t = 1400^\circ$  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<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 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  $950^\circ$  смеси Zr и  $\text{ZrO}_2$  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 авторам<sup>80</sup> высказать предположение о принципиальной возможности получения монооксидов TaO и ZrO при высоких  $p$  и  $t$ .

## V. ОКСИКАРБИДЫ И ОКСИНИТРИДЫ

В работе<sup>82</sup> в квазигидростатических условиях при  $p=90 \text{ кбар}$  и  $t=620\text{—}1400^\circ$  всестороннему сжатию подвергали образцы кубических оксикарида  $\text{TiC}_{0,44}\text{O}_{0,57}$  и оксинитрида  $\text{TiN}_{0,37}\text{O}_{0,51}$  (табл. 9). Как видно из табл. 9, для препаратов оксикарида и оксинитрида, обработанных при  $p=90 \text{ кбар}$  и  $t=1200\text{—}1400^\circ$ , период решетки резко возрастает по сравнению с исходным. Этот факт в сопоставлении с результатами пикнометрических определений плотности позволил авторам<sup>82</sup> сделать вы-

ТАБЛИЦА 9

Изменение структурных характеристик оксикарида и оксинитрида титана под влиянием давления  $p=90 \text{ кбар}$  и различных температур<sup>82</sup>

Состав и характеристики исходной фазы	$t, ^\circ\text{C}$	Время выдержки, мин	Фазовый состав образца	Тип решетки	Период решетки, Å	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 одно- типные 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 оксикариде  $\text{TiC}_{0,44}\text{O}_{0,57}$  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 дальтони́дов и бертолли́дов Н. С. Курнакова — учении о «мнимых» соединениях<sup>83</sup>. Н. С. Курнаков, рассматривая химическую природу бертолли́дов, допускал следующие возможные трактовки:

а) бертолли́ды — это определенные соединения в состоянии диссоциации;

б) бертолли́ды — 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 Агеева<sup>83, 85</sup> 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,<sup>83–97</sup>). Впервые

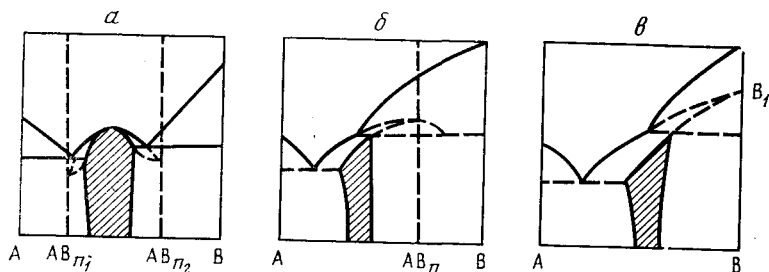


Рис. 1. Типы диаграмм состояния с мнимыми соединениями и мнимой модификацией компонента по Н. С. Курнакову, образованными: а) на основе изоморфного смещения несуществующих или неустойчивых в свободном состоянии определенных соединений  $AB_{n_1}$  и  $AB_{n_2}$ ; б) на основе неустойчивого или несуществующего 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 Бокия<sup>91</sup>. 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 Курнакова<sup>83</sup> 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 же<sup>91</sup>, 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 согласно<sup>91</sup> 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 в<sup>62</sup> соображения, представляется возможным объяснить некоторые результаты, полученные при использовании высоких давлений и температур. В частности, это касается данных работ<sup>49, 52, 53, 65–67, 71–73, 82</sup>, 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 данных<sup>49</sup> при высоких  $p$  и  $t$  верхней границе области существования фазы  $\text{MoC}_x$  следует приписывать состав  $\text{MoC}_{1,0}$  (в обычных условиях получается карбид состава  $\text{MoC}_{0,76}$ <sup>50, 51</sup>).

Согласно<sup>98, 99</sup>, близок к предельному и состав синтезированного при  $p=160\text{—}180$  кбар,  $t=1000^\circ$  ( $\tau=2\text{—}5$  мин) кубического карбида рения  $\text{ReC}$  ( $a=4,005$  Å), который в обычных условиях получить не удается. Известно также, что для некоторых монокарбидов металлов IVa—VIa подгрупп максимально насыщенные углеродом составы отвечают формуле  $\text{MC}_{<1,00}$ . Состав  $\text{MC}_{1,00}$  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 авторов<sup>61</sup>, не является стехиометрическим; о том же свидетельствуют и данные<sup>62</sup>.

Следовательно, в случае карбидов и нитридов со структурой типа NaCl максимальное содержание неметалла характерно для составов  $\text{MC}_{1,0}$  и  $\text{MN}_{1,0}$  (или с учетом полного заполнения ПСТ —  $\text{M}_4\text{C}_4$  и  $\text{M}_4\text{N}_4$ ). Интересным является вопрос и о нижней границе области гомогенности этих фаз. Исходя из структурных соображений<sup>91</sup>, для структуры типа NaCl она должна отвечать составам  $\text{M}_2\text{X}$  ( $\text{M}_4\text{X}_2$ ) или, что менее вероятно,  $\text{M}_4\text{X}$ . (В работе<sup>100</sup> был получен карбид  $\text{Nb}_4\text{C}$ , однако его образование, по-видимому, обусловлено примесями). Следует отметить, что даже в обычных условиях эксперимента удастся получить карбид  $\text{TiC}_{0,5}$ <sup>101</sup> и нитриды  $\text{TiN}_{0,42}$ <sup>102</sup>,  $\text{ZrN}_{0,5}$ <sup>103</sup>. 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 в<sup>91</sup>, 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  $\text{TiO}_x$  и  $\text{VO}_x$ , 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  $\text{TiO}_{1,00}$  в отличие от дефектного, связи  $\text{M—M}$ , по-видимому, отсутствуют, так как атомы  $\text{M}$

полностью экранированы атомами кислорода<sup>104</sup>. Рентгеновские эмиссионные спектры обжатых образцов  $\text{TiO}_{0,88}$  (90 кбар, 1200°, 3 мин) и  $\text{TiO}_{1,27}$  (90 кбар, 1240°, 1 мин) также свидетельствуют о некотором изменении зарядов атомов<sup>105</sup>.

По мнению автора работы<sup>54</sup>, также изменением заряда обусловлено и увеличение периодов решетки  $\text{NdF}_3$  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 объясняет он и увеличение периодов решетки у подвергнутых динамическому обжатию  $\text{Co}$  и  $\text{Ni}$ , обнаруженному в работе<sup>105</sup>.

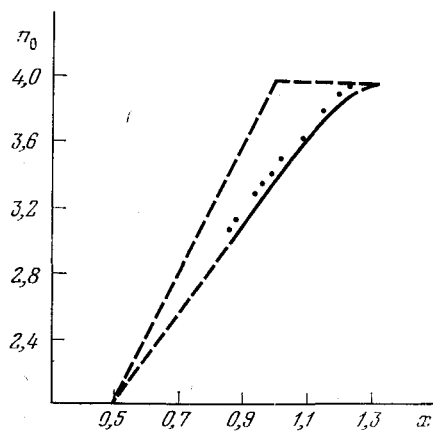
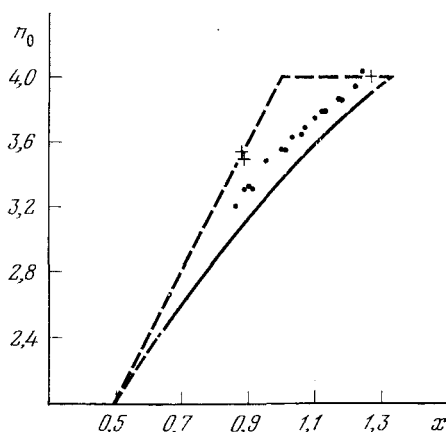
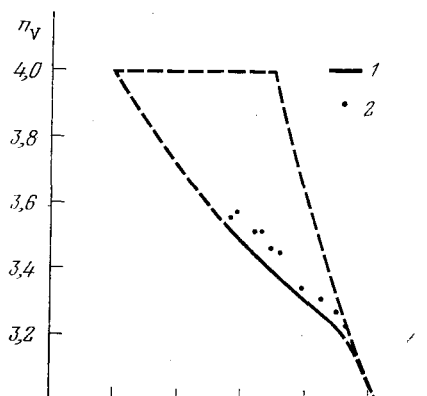
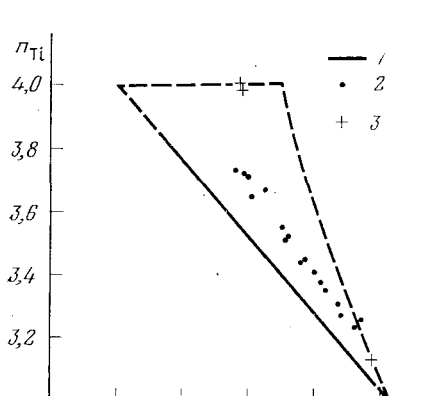


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Границы изменения степени заполнения элементарной ячейки фазы  $\text{TiO}_x$  (область существования электронных модификаций монооксида титана); 1 — данные<sup>79</sup> для синтезированной в обычных условиях фазы  $\text{TiO}_x$ ; 2 и 3 —<sup>67</sup> и <sup>72</sup> для фазы  $\text{TiO}_x$ , полученной при высоких  $p$  и  $t$

Рис. 3. Границы изменения степени заполнения элементарной ячейки фазы  $\text{VO}_x$  (область существования электронных модификаций монооксида ванадия); 1 — данные<sup>79</sup> для синтезированной в обычных условиях фазы  $\text{VO}_x$ ; 2 — данные<sup>78</sup> для фазы  $\text{VO}_x$ , полученной при высоких  $p$  и  $t$

В соответствии с работами<sup>82, 97</sup> в области гомогенности монооксида титана удастся выявить три мнимых соединения:  $\text{Ti}_2\text{O}(\text{Ti}_4\text{O}_2)$ ,  $\text{Ti}_3\text{O}_4$  и  $\text{TiO}_{1,0}$  ( $\text{Ti}_4\text{O}_4$ ) с заполненными подрешетками соответственно металла, неметалла и обеими вместе. При этом соединения  $\text{Ti}_3\text{O}_4$  и  $\text{Ti}_4\text{O}_4$  можно

считать уже реализованными<sup>67, 71</sup>. Что же касается соединения  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ), то в работе<sup>82</sup> отмечено, что ему может соответствовать кубическая фаза, обнаруженная при распаде  $\text{TiO}_{1,27}$  (90 кбар, 1300°, 2 мин). Те же мнимые соединения выявляются и в области гомогенности  $\text{VO}_x$ . Правда, пока удалось синтезировать лишь моноокись с почти заполненной подрешеткой неметалла состава  $\text{VO}_{1,23}$ <sup>78</sup> (вместо  $\text{VO}_{1,33}$ ).

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 изменяя 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 ( $\text{M}_4\text{O}_2$ ,  $\text{M}_3\text{O}_4$ ,  $\text{M}_4\text{O}_4$ ), в системах  $\text{Ti—O}$  и  $\text{V—O}$  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 ( $x = \text{const}$ ), то в общем случае до предельного заполнения одной из подрешеток последовательно реализуются соответствующие электронные модификации фазы  $\text{MO}_x$ , 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  $\text{FeO}$  необходимо внедрение дополнительного недостающего количества атомов железа в решетку вюстит-а  $\text{Fe}_x\text{O}$ . Это было продемонстрировано в работе<sup>65</sup>, где при  $p = 36$  кбар и  $t = 770^\circ$  синтезировали стехиометрический вюстит.

В заключение следует указать и на другие пути реализации мнимых соединений. Это использование низких температур ( $t < 0^\circ\text{C}$ ) и высоких давлений<sup>91</sup>, а также применение сверхбыстрой закалки от высоких температур<sup>107</sup>. Кроме того, в работе<sup>108</sup> кубический нитрид тантала получен при обработке металла в среде азота, ионизированного тлеющим разрядом, при  $t > 1600^\circ$ . Наконец, Бокий<sup>91</sup> вслед за Курнаковым<sup>83</sup> считает, что мнимые соединения могут быть получены с использованием химических добавок. Возможно, это относится и к кубическому (типа  $\text{NaCl}$ ) карбиду  $\text{Nb}_4\text{C}$ , синтезированному в работе<sup>100</sup>. Наконец, не исключена возможность получения химических соединений такого типа и методом ионной имплантации (см., например,<sup>109</sup>). Многочисленные мнимые соединения, в том числе и предсказанные Агеевым<sup>84, 85</sup>, 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.<sup>11</sup>, стр. 325).
13. Сб. Современная техника сверхвысоких давлений, ред. Р. Уэнторф, «Мир», М., 1964.
14. H. T. Hall, L. A. Compton, Inorg. Chem., 4, 1213 (1965).
15. Л. В. Альтшулер, 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. Варшауэр, «Мир», 1966.
18. Л. В. Альтшулер, 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.<sup>21</sup>, 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, Ann. Rev. Phys. Chem., 23, 39 (1972).
28. Я. А. Қалашиков, 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. Белаш, 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. Огибалов, 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. Ковальский, 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. Джафаров, 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. Kafalas, 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. Ададуров, О. Н. Бреусов, А. Н. Дремин, В. Ф. Тацкий, 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. Ананьин, О. Н. Бреусов, А. Н. Дремин, С. В. Першин, В. Ф. Тацкий, 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. Ададуров, 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. Витюк, 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. Hulm, 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. Vanus, 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. Бенделиани, 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. Vanus, 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. Курнаков, 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 Всесоюз. 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. Кузнецов, 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. Voiko, High Temperat.-High Pressures, 3, 237 (1971).
99. С. В. Попова, Л. Н. Фомичева, Л. Г. Хвостанцев, Письма в ЖЭТФ, 16, 609 (1972).
100. Я. С. Уманский, Ж. физ. химии, 14, 332 (1940).
101. Э. Стормс, 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, Автореферат докт. дисс., Киев, ИИМ 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