

Фазовые равновесия в тройных системах $M-X-X'$ и $M-Al-X$ (M — переходный металл, $X, X' — B, C, N, Si$) и кристаллохимия тройных соединений

А.И.Гусев

Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук
620219 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91, факс (343–2)44–4495

Обобщены литературные данные по фазовым равновесиям в тройных системах $M-X-X'$ и $M-Al-X$ (M — переходный металл III–VIII групп, $X, X' — B, C, N, Si$), являющихся основой для целенаправленного поиска бескислородных керамических материалов различного назначения. Приведены фазовые диаграммы тройных систем, впервые систематизированы и описаны более двухсот тройных фаз, образующихся в этих системах. Рассмотрены типичные кристаллические структуры тройных соединений и фаз, проанализированы общие и отличительные особенности этих структур. Показано, что тройные соединения с октаэдрическими группировками XM_6 обладают областями гомогенности.

Библиография — 240 ссылок.

Оглавление

I. Введение	407
II. Фазовые равновесия в борокарбидных системах $M-B-C$	410
III. Тройные боронитридные системы $M-B-N$	417
IV. Фазовые соотношения в Si-содержащих системах $M-B-Si$, $M-Si-C$ и $M-Si-N$	419
V. Фазовые равновесия в тройных системах $M-Al-X$ ($X = C, N, Si$)	432
VI. Фазовые равновесия в тройных системах $X-X'-X''$ ($X, X', X'' = B, C, N, Si, Al$)	445
VII. Заключение	447

I. Введение

Керамика — один из старейших технических материалов. Традиционно в качестве керамики рассматривались изделия из обожженной глины, фаянса и фарфора. Однако в настоящее время круг керамических материалов необычайно расширился и термином «керамика» обозначают поликристаллические материалы на основе соединений неметаллов III–VI групп периодической системы элементов между собой и (или) с металлами, получаемые разнообразными методами — спеканием, прессованием, осаждением из газовой фазы или из жидкого коллоидного состояния и т.д. Исходными соединениями для получения керамики являются бориды, карбиды, нитриды, оксиды и силициды.

В последние десятилетия заметно усилился интерес к керамическим материалам. В развитых странах быстро растут объемы выпускаемой керамической продукции, появляются новые технологии, происходит широкое внедрение керамических изделий в промышленность, транспорт,

энергетику, электронику, медицину. Новая керамика произвела настоящую революцию в материаловедении. В настоящее время по объему использования керамика является третьим промышленным материалом после металлов и полимеров и занимает ключевое положение в области высоких технологий. Оценка динамики роста производства керамики за периоды с 1990 по 1995 гг. и до 2000 г. свидетельствует об удвоении объемов производства в течение каждых пяти лет (табл. 1). Это обусловлено потребностью в материалах, предназначенных для выполнения новых функций (например, в силовых лазерах, элементах памяти, сверхпроводящих устройствах, катализаторах,

Таблица 1. Производство новой керамики и керамических композиционных материалов (в млн. долларов США) в развитых странах в период с 1990 по 1995 гг. и прогноз производства на 2000 г.

Область применения	1990 г.	1995 г.	2000 г.
Электроника	3740	6565	11360
Авиация, космонавтика	80	200	445
Двигателестроение	81	310	820
Медицина и биология	15	34	60
Металлообработка, режущий инструмент	92	246	500
Промышленная теплоэнергетика	15	50	100
Другие области применения	150	320	720
Всего	4173	7725	14005

А.И.Гусев. Доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории тугоплавких соединений ИХТТ УрО РАН. Телефон (343–2)49–3523. E-mail: aig@gusev.e-burg.su. Область научных интересов: физическая химия и термодинамика нестехиометрических соединений внедрения, теория структурных фазовых переходов в твердом теле, атомно-вакансионное упорядочение нестехиометрических соединений, новые керамические материалы.

Дата поступления 6 июля 1995 г.

электродах, в термо- и радиационноустойчивых устройствах). Действительно, новая керамика часто оказывается прочнее металлов, хотя легче их; она может быть эластичной настолько, что пригодна для изготовления упругих элементов; керамика выдерживает высокие температуры и тепловые удары, обладает высокой коррозионной стойкостью и стойкостью к износу.

Совершенствование существующих и создание новых керамических материалов связано как с синтезом сложных соединений и гетерофазных композиций, так и с получением этих соединений и композиций в тонкодисперсном состоянии (с размером частиц $\sim 1-10$ нм), обеспечивающем стабильность и высокий уровень эксплуатационных свойств.

Новые керамические материалы и связанные с ними технологии чрезвычайно наукоёмки. Именно этим обусловлены интенсивные фундаментальные исследования в области физической химии, физики и химии твердого тела, физического материаловедения. Основой всех физико-химических и материаловедческих работ по поиску новых твердофазных соединений и композиций для керамики являются фазовые равновесия и фазовые диаграммы состояния, представленные в многочисленных публикациях.

Цель настоящей работы — обобщение и систематизация сведений о фазовых равновесиях в бескислородных тройных системах $M-X-X'$ и $M-Al-X$ (M — переходный металл III–VIII групп, X, X' — B, C, N, Si), а также о кристаллической структуре образующихся в них тройных соединений. Эти тройные системы служат составляющими более сложных 4- и 5-компонентных систем и в большой мере охватывают системы, которые используются или могут быть использованы для получения новых керамических материалов.

Прежде чем перейти к обсуждению тройных систем, коротко рассмотрим некоторые особенности строения двойных соединений, являющихся постоянными участниками фазовых равновесий в системах $M-X-X'$ — карбидов, нитридов, боридов, силицидов переходных металлов, а также двойных неметаллических тугоплавких соединений.

Кубические (со структурой $B1$) и гексагональные (со структурой $L'3$) карбиды и нитриды переходных металлов IV и V групп MC_y , M_2C_y , MN_y и M_2N_y ($0.4 \leq y \leq 1.0$) входят в группу нестехиометрических соединений внедрения^{1,2} и обладают (в отличие от других рассматриваемых здесь соединений) металлическим типом проводимости. Атомный радиус углерода невелик и равен ~ 0.077 нм, поэтому в соединениях с переходными металлами углерод всегда выступает как элемент внедрения и размещается в междоузлиях подрешетки металла. В кубических карбидах и нитридах MC_y и MN_y неметаллические атомы внедрения (углерод или азот) размещаются в октаэдрических междоузлиях ГЦК-подрешетки металла и могут занимать все или только часть междоузлий. Незаполненные атомами внедрения октаэдрические междоузлия называют структурными вакансиями. В гексагональных низших карбидах и нитридах M_2C_y и M_2N_y атомы внедрения занимают половину октаэдрических междоузлий металлической ГПУ-подрешетки. Атомы внедрения и структурные вакансии могут быть распределены в кристаллической решетке статистически (беспорядочно) или упорядоченно.

Нестехиометрические карбиды и нитриды со структурами $B1$ и $L'3$ принадлежат к классу так называемых октаэдрических структур, т.е. таких, в которых каждые шесть атомов переходного металла образуют октаэдрическое окружение неметаллических атомов внедрения X или вакансий. Эти структуры представляют собой различно сочлененные октаэдры XM_6 . Например, в структуре типа $NaCl$ ($B1$) октаэдры сочленяются ребрами (рис. 1). Многие из тройных соединений, которые будут рассматриваться ниже, также имеют в качестве основного структурного мотива правильный или искаженный октаэдр XM_6 .

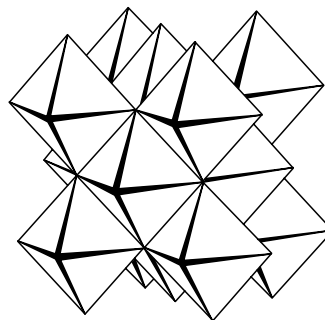


Рис. 1. Кристаллическая структура типа $NaCl$ ($B1$) кубических (пр.гр $Fm\bar{3}m$) монокарбидов и мононитридов MX ($X = C, N$), изображенная с помощью октаэдров XM_6 .

Карбиды и нитриды переходных металлов VI–VIII групп практически не обладают областями гомогенности и могут иметь различную кристаллическую структуру с достаточно высокой симметрией — ромбической, тетрагональной, гексагональной, кубической.

Подробное описание структуры и свойств двойных карбидов и нитридов переходных металлов с учетом эффектов нестехиометрии, ближнего и дальнего порядка дано в работах^{1–6}.

Соединения переходных металлов с бором построены иначе. Атомы бора по размеру больше атомов углерода и азота, вследствие чего в решетке боридов могут возникать связи $B-B$. В боридах M_2B атомы бора изолированы друг от друга, здесь основную роль играют взаимодействия $M-B$. С ростом содержания бора происходит переход от изолированных атомов бора в M_2B к зигзагообразным цепочкам $\dots-B-B-\dots$ в MB и к гексагональным цепочкам в M_3B_4 , затем к двумерной гексагональной сетке связанных атомов бора в диборидах MB_2 и к каркасным структурам из атомов бора в боридах MB_4 , MB_6 , MB_{12} , в которых имеются взаимопроникающие решетки атомов металла и бора.⁷

Аналог углерода — кремний — имеет значительно больший атомный радиус ~ 0.117 нм. В соединениях с переходными металлами IV и V групп, атомы которых имеют достаточно большой размер, кремний еще выступает как элемент внедрения; силициды других переходных металлов занимают промежуточное положение между соединениями внедрения и интерметаллидами. Таким образом, кремний может входить в металлическую решетку как элемент внедрения или как элемент замещения. В низших силицидах (например, в M_3Si) атомы кремния изолированы друг от друга, в них существуют только связи $M-Si$. С ростом содержания атомов кремния в силицидах сначала появляются изолированные пары атомов $Si-Si$, затем одномерные зигзагообразные цепочки из атомов кремния (в соединениях типа M_5Si_3), двумерные плотноупакованные сетки (в соединениях MSi_2) и, наконец, трехмерные пространственные каркасы атомов кремния (например, в дисилицидах редкоземельных металлов⁸). Кристаллические структуры боридов и силицидов весьма разнообразны.

Алюминий с переходными металлами образует многочисленные интерметаллические соединения, многие из которых имеют области гомогенности.

Большие различия в кристаллических структурах карбидов и нитридов, с одной стороны, и боридов, силицидов и алюминидов, с другой, обуславливают их малую взаимную растворимость.

Бор, углерод, азот, кремний и алюминий образуют твердые соединения не только с металлами, но и между собой, например в двойных системах $X-X'$ ($B-C$, $B-N$, $Si-B$, $Al-B$, $C-N$, $Si-C$, $Al-C$, $Si-N$, $Al-N$). Обсудим

кратко особенности кристаллохимии таких тугоплавких неметаллических карбидов, нитридов и боридов. Структурные характеристики неметаллических тугоплавких соединений приведены в табл. 2.

Система В–С. Основной фазой в системе В–С является карбид бора B_4C ($B_{12}C_3$); кроме него образуется также карбид $B_{13}C_2$ (см. табл. 2).

В структуре $B_{12}C_3$ двенадцать атомов бора размещаются в вершинах икосаэдра. Икосаэдры B_{12} образуют гранецентрированную кубическую (ГЦК) решетку, в больших октаэдрических междоузлиях которой располагаются три атома углерода в виде цепочки С–С–С. Крайние атомы углерода в цепочке связаны с 4 атомами бора из двух ближайших икосаэдров (расстояние В–С равно 0.164 нм); средний атом углеродной цепочки связан только с атомами углерода своей цепочки, расположенными от него на расстоянии 0.139 нм.

Карбид $B_{13}C_2$ имеет структуру, производную от структуры B_4C ($B_{12}C_3$). Его состав можно представить в виде $(B_{12})BC_2$, т.е. его можно рассматривать как карбид $B_{12}C_3$, в котором один атом замещен на бор. В октаэдрических

пустотах икосаэдров B_{12} располагаются атом бора и два атома углерода в виде цепочки С–В–С.

Одинаковая кристаллическая решетка карбидов B_4C ($B_{12}C_3$) и $B_{13}C_2$ дала основание ряду авторов предположить, что это одна фаза с широкой областью гомогенности. Однако на зависимости свойств карбида бора от содержания углерода наблюдаются два экстремума при составах $B_{12}C_3$ и $B_{13}C_2$, что свидетельствует о существовании двух разных фаз.

Система В–N. В системе В–N образуется единственное соединение — нитрид бора BN, имеющий три модификации — α , β и γ .

Нитрид α -BN имеет гексагональную графитоподобную структуру. В такой идеальной структуре атомы бора и азота упорядоченно распределены в гексагональных сетках; сетки расположены одна над другой таким образом, что вдоль оси c кристалла чередуются атомы бора и азота. Расстояние между слоями в α -BN в 2.5 раза больше, чем межатомные расстояния в сетках. Это обуславливает существенную анизотропию свойств α -BN. Модификация α -BN может иметь

Таблица 2. Кристаллохимические характеристики неметаллических тугоплавких соединений.

Соединение	Симметрия и тип структуры	Пространственная группа	Z^a	Параметры элементарной ячейки, нм			Ссылки
				a	b	c	
B_4C ($B_{12}C_3$)	Гексагональная	$R\bar{3}m$	9	0.561	—	1.214	9
$B_{13}C_2$ ($B_{12}BC_2$)	»	$R\bar{3}m$	9	0.5633	—	1.2164	10
α -BN	»	$P6_3/mmc$	4	0.2504	—	0.6661	11
β -BN	Кубическая, тип сфалерита ZnS ($B3$)	$F\bar{4}3m$	8	0.3615	—	—	12
γ -BN	Гексагональная, тип вюрцита ZnS ($B4$)	$P6_3mc$	4	0.255	—	0.423	13
SiB_4	Гексагональная	$R\bar{3}m$	9	0.635	—	1.269	7
SiB_6	Ромбическая	$Pnnm$	40	1.4392	1.8267	0.9885	14
SiB_{14} (SiB_{12+x})	Гексагональная	$R\bar{3}m$	7	1.113	—	2.383	15
AlB_2	Гексагональная, тип $C32$	$P6/mmm$	1	0.3009	—	0.3262	16
α - AlB_{12}	Тетрагональная	—	14	1.016	—	1.428	17
α - AlB_{12}	»	$P4_12_12$	4	1.0158	—	1.4270	18
γ - AlB_{12}	Ромбическая	$P2_12_12_1$	4	1.6573	1.7510	1.0144	19
β - C_3N_4	Гексагональная, тип β - Si_3N_4	$P6_3/m$	2	0.63	—	0.246	20
α -SiC ($2H$)	Гексагональная	$P6_3mc$	2	0.3073	—	0.5028	21
α -SiC ($4H$)	»	$P6_3mc$	4	0.3073	—	1.0053	21
α -SiC ($6H$)	»	$P6_3mc$	6	0.3073	—	1.5079	21
α -SiC ($15R$)	Ромбоэдрическая	$R\bar{3}m$	5	0.3073	—	3.770	21
β -SiC ($3C$)	Кубическая, тип сфалерита ZnS ($B3$)	$F\bar{4}3m$	4	0.4349	—	—	21
Al_4C_3	Гексагональная, тип $D7_1$	$R\bar{3}m$	3	0.3330	—	2.489	22
α - Si_3N_4	Гексагональная, тип фенакита Be_2SiO_4	$P31c$	4	0.767	—	0.564	23
β - Si_3N_4	То же	$P6_3/m$	2	0.759	—	0.292	23
AlN	Гексагональная, тип вюрцита ZnS ($B4$)	$P6_3mc$	4	0.3113	—	0.4982	24
AlN	То же	$P6_3mc$	4	0.3111	—	0.4978	22

^a Здесь и далее Z — число формульных единиц в элементарной ячейке.

разную степень упорядочения — от аморфной до полностью упорядоченной. Устойчивость α -BN к окислению повышается с ростом степени упорядочения.

Кубическая модификация β -BN имеет структуру типа сфалерита ZnS (*B3*), а γ -BN — гексагональную структуру типа вюрцита ZnS (*B4*). Модификации β - и γ -BN очень близки по строению, их можно рассматривать как поли типы. Кубический нитрид бора β -BN устойчив к истиранию и обладает исключительно высокой твердостью, близкой к твердости алмаза. Термодинамически стабильны только α - и β -BN.¹³

Система Si–B. В этой системе образуются три соединения — SiB₄, SiB₆ и SiB_{12+x} (SiB₁₄) (см. табл. 2).

Борид SiB₄ имеет такую же структуру, как B₄C(B₁₂C₃): ГЦК-решетка из икосаэдров B₁₂, в октаэдрических междоузлиях которой размещаются атомы кремния, при этом часть атомов кремния может замещать атомы бора в группировках B₁₂. Борид SiB₄ устойчив при $T \leq 1640$ К; при более высокой температуре он перитектически разлагается, давая ромбический борид SiB₆ и кремний.

В системе Si–B существует также соединение SiB_{12+x}(SiB₁₄), которое иногда рассматривают как твердый раствор кремния в β -B (в структуре β -B группы атомов бора образуют ромбоэдрически искаженную кубическую плотную упаковку, в междоузлиях которой наряду с атомами бора могут размещаться атомы кремния или алюминия²⁵).

Система Al–B. В системе Al–B надежно установлено существование боридов AlB₂, α - и γ -AlB₁₂.

Борид AlB₂ имеет гексагональную (пр. гр. P6/*mmm*) структуру типа C32. В этой структуре атомы алюминия образуют тригональные призмы, объединенные всеми гранями; оси призм параллельны направлению *c*. Атомы бора располагаются в центрах таких призм, поэтому структуру AlB₂ можно рассматривать как заполненную структуру типа WC.

Бориды α -AlB₁₂ и γ -AlB₁₂ имеют тетрагональную и моноклинную структуры собственного типа (см. табл. 2). Ромбический борид β -AlB₁₂, о котором неоднократно сообщалось, в действительности является борокарбидом Al₃B₄₈C₂ (см.²⁵).

Система C–N. В этой системе в равновесных условиях существует газообразный дициан C₂N₂. При нагревании до 870 К дициан полимеризуется, образуя темно-коричневый твердый (аморфный) нерастворимый парациан. При нагреве без доступа воздуха до 1130 К парациан снова превращается в дициан.

В рассматриваемой системе не исключено существование твердой фазы типа алмазоподобного твердого раствора азота в углероде C(N). Более того, в последние годы появились сведения о кристаллическом нитриде углерода. Авторы работ^{26,27}, используя предложенную ранее модель расчета²⁸ кристаллической и электронной структуры твердых фаз, предсказали возможность существования кристаллического соединения β -C₃N₄. Позднее это соединение в виде частиц размером ~ 0.5 мкм было найдено в C,N-содержащей пленке толщиной ~ 1 мкм, полученной на подложке кремния путем распыления графита ($T = 673$ – 873 К) в среде азота ($P_{N_2} = 2.3$ Па).²⁰ Нитрид углерода β -C₃N₄ имеет гексагональную структуру типа β -Si₃N₄ (см. табл. 2).

Система Si–C. В этой системе существует одна фаза — карбид кремния SiC, имеющий α - и β -модификации.

В структуре карбида α -SiC между плотноупакованными слоями атомов кремния на высоте, равной $3/4$ расстояния между слоями, располагаются плотноупакованные слои атомов углерода, занимающих такие же кристаллографические позиции, как и атомы кремния. В результате в карбиде α -SiC все атомы одного сорта находятся в тетраэдрическом окружении атомов другого сорта (SiC₄ и CSi₄). Число слоев в структуре α -SiC может быть различно, что обуславливает поли типизм карбида кремния. Карбид α -SiC образует более 100 гексагональных и ромбоэдрических поли типов. В обзоре²¹ описано более 70 поли типов α -SiC, отличающихся

числом слоев. Наиболее распространенными являются 4-, 6- и 15-слойные поли типы, обозначаемые 4*H*, 6*H*, 15*R* (буквы *H* и *R* соответствуют гексагональным и ромбоэдрическим поли типам, цифры обозначают число слоев в поли типе; для кубической плотноупакованной структуры используется обозначение 3*C*).

Кубическая модификация β -SiC имеет структуру типа сфалерита ZnS (*B3*); по-видимому, ее образованию способствует незначительный избыток кремния.

Температура перитектического разложения карбида кремния составляет 3030–3100 К.

Система Al–C. В системе Al–C образуется единственный гексагональный карбид Al₄C₃ (см. табл. 2). Атомы алюминия в Al₄C₃ образуют плотноупакованные плоскости, между которыми в тетраэдрических и октаэдрических междоузлиях располагаются $2/3$ и $1/3$ всех атомов углерода соответственно. В результате вдоль оси *c* последовательно чередуются слои Al₂C₂ и Al₂C (в ромбоэдрической элементарной ячейке содержится 12 плотноупакованных плоскостей из атомов алюминия).

Система Si–N. Нитрид кремния Si₃N₄ — единственное устойчивое соединение кремния с азотом. Оно имеет две модификации: α - (тригональная сингония) и β -Si₃N₄ (гексагональная сингония) (см. табл. 2).

Нитрид α -Si₃N₄ имеет слоистую структуру, каждый атом кремния находится в тетраэдрическом окружении четырех атомов азота, а ближайшими соседями каждого атома азота являются три атома кремния.

Структура β -Si₃N₄ также построена из тетраэдров SiN₄, в которых каждый атом азота является общим для трех тетраэдров. Нитрид β -Si₃N₄ в отсутствие азота устойчив до 1700 К. Внедрение примесей в решетку β -Si₃N₄ может привести к образованию α -модификации (например, структура α -Si₃N₄ стабилизируется свободным кремнием).

Система Al–N. В системе Al–N также известно одно соединение — нитрид AlN с гексагональной структурой типа вюрцита ZnS (*B4*). В нитриде AlN атомы азота располагаются в тетраэдрических пустотах между гексагонально плотноупакованными (ГПУ) слоями атомов алюминия. Спекание порошка нитрида алюминия, полученного плазмохимическим методом, приводит к образованию многослойного сфалеритного поли типа AlN.¹³ Возникновение этой модификации AlN, по-видимому, обусловлено наличием примеси кислорода.

Нитрид алюминия обладает высокой твердостью, большой теплопроводностью и термостойкостью, малым коэффициентом термического расширения, он устойчив к окислению до 1000 К.

Система Al–Si. В этой системе не обнаружено каких-либо соединений.

II. Фазовые равновесия в борокарбидных системах М–В–С

Борокарбидные системы переходных металлов — одни из наиболее изученных среди тройных систем переходных металлов с бором, углеродом, азотом и кремнием. Тем не менее обобщающих работ по ним фактически нет. Описание некоторых систем М–В–С можно найти в монографиях^{8, 29–31}.

1. Борокарбиды переходных металлов III группы

Борокарбиды скандия, иттрия и металлов группы лантана исследованы недостаточно полно, хотя именно в этих системах обнаружено большинство известных тройных соединений $M_xB_yC_z$ (табл. 3). В частности, скандий, иттрий и все металлы группы лантана (исключая Pm) образуют тройные борокарбиды MB₂C₂ (см.^{33, 34, 36, 37, 41, 44–46}). Первоначально для борокарбидов металлов группы лантана LnB₂C₂ была

Таблица 3. Некоторые тройные соединения в борокарбидных системах переходных металлов III группы и группы лантана.

Соединение	Симметрия и тип структуры	Пространственная группа	Z	Параметры элементарной ячейки, нм			Ссылки	Соединение	Симметрия и тип структуры	Пространственная группа	Z	Параметры элементарной ячейки, нм			Ссылки
				a	b	c						a	b	c	
ScB ₂ C	Тетрагональная, тип YB ₂ C	<i>P4₂/mbc</i>	8	0.6651	—	0.6763	32	LaB ₂ C ₂	Тетрагональная	<i>P4₂c</i>	2	0.3822	—	0.7924	37
ScB ₂ C ₂	Орторомбическая	<i>Rham</i>	4	0.5175	1.0075	0.3340	33	LaB ₂ C ₄	—	—	—	—	—	—	38
YBC	»	<i>Cmmm</i>	4	0.3388	1.3693	0.3627	34	La ₃ B ₂ C ₆	Тетрагональная	<i>P4</i>	4	0.8585	—	1.2313	42
Y ₂ BC ₂	Изоструктурно Y ₁₅ C ₁₉ (?)	—	—	—	—	—	34	PrB ₂ C ₂	»	—	—	0.382	—	0.381	41
YB ₂ C	Тетрагональная (неупорядоченная)	<i>P4/mbm</i>	4	0.6769	—	0.3715	34	PrB ₂ C ₂	»	<i>P4₂c</i>	2	0.381	7	0.762	37
YB ₂ C	Тетрагональная (упорядоченная)	<i>P4₂/mbc</i>	8	0.6769	—	0.7430	34	NdB ₂ C ₂	»	—	—	0.3803	—	0.3794	41
YB ₂ C	То же	<i>P4₂/mbc</i>	8	0.6793	—	0.7438	34	NdB ₂ C ₂	»	<i>P4₂c</i>	2	0.3803	—	0.7588	37
YB ₂ C ₂	Тетрагональная (неупорядоченная)	<i>P4/mmm</i>	1	0.3796	—	0.3562	34	SmB ₂ C ₂	»	—	—	0.3796	—	0.3696	36
YB ₂ C ₂	Тетрагональная (упорядоченная)	<i>P4₂c</i>	2	0.3796	—	0.7224	34	SmB ₂ C ₂	»	<i>P4₂c</i>	2	0.3796	—	0.7392	37
YB ₂ C ₂	Тетрагональная	—	—	0.3788	—	0.3551	36	EuB ₂ C ₂	»	<i>P4₂c</i>	2	0.3801	—	0.7602	37
CeB ₂ C ₂	»	—	—	0.3817	—	0.3852	36	GdB ₂ C ₂	»	—	—	0.3792	—	0.3640	36, 41
CeB ₂ C ₂	»	<i>P4₂c</i>	2	0.3817	—	0.7704	37	GdB ₂ C ₂	»	<i>P4₂c</i>	2	0.3792	—	0.7280	37
CeB ₂ C ₄	—	—	—	—	—	—	38	GdBe	Орторомбическая	<i>Cmmm</i>	4	0.4356	0.3796	0.3697	43
Ce ₃ B ₂ C ₆	Тетрагональная	<i>P4</i>	4	0.8418	—	1.2077	39	Gd _{0.33} B _{0.45} C _{0.20} (~Gd ₇ B ₉ C ₄)	—	—	—	—	—	—	41
LaBC	—	—	—	—	—	—	40	Gd _{0.3} B _{0.4} C _{0.3} (~GdBC)	—	—	—	—	—	—	41

Таблица 3 (окончание).

Соединение	Симметрия и тип структуры	Пространственная группа	Z	Параметры элементарной ячейки, нм			Ссылки	Соединение	Симметрия и тип структуры	Пространственная группа	Z	Параметры элементарной ячейки, нм			Ссылки
				a	b	c						a	b	c	
Gd _{0.4} B _{0.35} C _{0.25} (~Gd ₈ B ₇ C ₅)	—	—	—	—	—	—	41	Ho ₂ BC ₃	Примитивная тетрагональная	—	—	0.3567	—	2.4515	44
Gd _{0.35} B _{0.19} C _{0.46} (~Gd ₂ BC ₂)	Орторомбическая (?)	—	—	0.609	≥ 0.8	0.856	41	Ho ₃ B ₂ C ₃	—	—	—	—	—	—	44
TbB ₂ C	Тетрагональная, тип YB ₂ C	$P4_2/mbc$	8	0.6791	—	0.7522	35	Ho ₅ B ₂ C ₆	Тетрагональная, тип La ₃ B ₂ C ₆	$P4$	4	0.7981	—	1.1561	44
TbB ₂ C ₂	Тетрагональная	—	—	0.3784	—	0.3591	41	Ho ₅ B ₂ C ₅	Тетрагональная	—	—	0.8033	—	1.0812	44
TbB ₂ C ₂	»	$P4_2c$	2	0.3784	—	0.7182	37	Ho ₁₃ B ₂ C ₁₇	Тетрагональная (замещение С в Ho ₁₅ C ₁₉ на В)	$P4_2/c$	2	0.8004	—	1.5984	44
DyBC	Орторомбическая	$Cmmm$	4	0.3384	1.3727	0.3647	43								
DyB ₂ C	Тетрагональная, тип YB ₂ C	$P4_2/mbc$	8	0.6788	—	0.7452	35	ErB ₂ C	Тетрагональная	$P4_2/mbc$	8	0.6753	—	0.7321	35
DyB ₂ C ₂	Тетрагональная	—	—	0.3782	—	0.3560	41	ErB ₂ C ₂	»	—	—	0.3778	—	0.3508	41
DyB ₂ C ₂	»	$P4_2c$	2	0.3781	—	0.7118	37	ErB ₂ C ₂	»	$P4_2c$	2	0.3778	—	0.7016	37
HoB ₂ C	Тетрагональная, тип YB ₂ C	$P4_2/mbc$	8	0.6773	—	0.7399	35, 44	TmB ₂ C	Тетрагональная, тип YB ₂ C	$P4_2/mbc$	8	0.6735	—	0.7284	35
HoB ₂ C ₂	Тетрагональная	—	—	0.3780	—	0.3537	41	TmB ₂ C ₂	Тетрагональная	—	—	0.3776	—	0.3477	36
HoB ₂ C ₂	»	$P4_2c$	2	0.3780	—	0.7074	37, 44	TmB ₂ C ₂	»	$P4_2c$	2	0.3776	—	0.6954	37
HoBC	Орторомбическая (высокотемпературная), тип YBC	$Cmmm$	4	0.3384	1.3697	0.3594	44	YbB ₂ C	Тетрагональная, тип YB ₂ C	$P4_2/mbc$	8	0.6724	—	0.7240	35
HoBC	Тетрагональная (длиннопериодическая)	—	—	0.3546	—	4.640	44	YbB ₂ C ₂	Тетрагональная	—	—	0.3775	—	0.3560	36, 41
HoB ₂ C ₃	Центрированная тетрагональная (высокотемпературная)	—	—	0.3561	—	1.2455	44	YbB ₂ C ₂	»	$P4_2c$	2	0.3775	—	0.7120	37
LaB ₂ C ₂	Тетрагональная	—	—	0.3816	—	0.3975	36, 41	LuB ₂ C ₂	Тетрагональная	—	—	0.3762	—	0.3453	36
								LuB ₂ C ₂	»	$P4_2c$	2	0.3762	—	0.7102	37

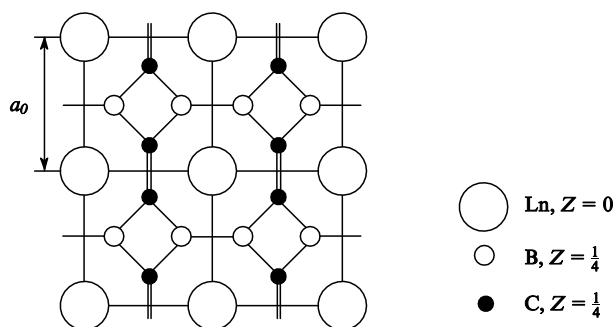


Рис. 2. Проекция вдоль оси [001] упорядоченной кристаллической структуры борокарбидов MB_2C_2 типа YB_2C_2 (пр.гр. $P4_2c$).³⁴ Показана только половина ячейки; для $Z = 3/4$ сетка В–С повернута на 90°

предложена малая тетрагональная элементарная ячейка, содержащая одну формульную единицу LnB_2C_2 и имеющая близкие по величине параметры a_0 и c_0 .^{36,41} В этой структуре атомы бора и углерода распределяются статистически. На примере YB_2C_2 было показано,³⁴ что кристаллическая структура с неупорядоченным распределением атомов В и С описывается пространственной группой $P4/mmm$, при этом малая ячейка рассматривается лишь как первое приближение структуры борокарбидов LnB_2C_2 . Исходя из общих соображений о длине и направленности связей, для соединений MB_2C_2 была предложена тетрагональная структура с упорядоченным расположением атомов В и С (пр.гр. $P4/mbm$ с $a = a_0\sqrt{2}$ и $c = c_0$). В работе³⁴ для обсуждаемых соединений MB_2C_2 на примере борокарбида иттрия YB_2C_2 была предложена более логичная модель упорядочения атомов бора и

углерода. В этой модели малая тетрагональная элементарная ячейка со статистическим распределением атомов удваивается вдоль оси c , т.е. $a = a_0$ и $c = 2c_0$. В полученной таким образом элементарной ячейке (пр.гр. $P4_2c$) атомы металла находятся в позициях $2(e)$, четыре атома бора занимают позиции $4(i)$ с $y = 0.232$ и четыре атома углерода находятся в позициях $4(h)$ с $x = 0.168$ (рис. 2).

Изучение кристаллической структуры LaB_2C_2 (см.³⁷) подтвердило правильность модели упорядочения, предложенной в работе³⁴. Авторы исследования³⁷ использовали для описания дифракционной картины LaB_2C_2 несколько моделей: малая тетрагональная ячейка с неупорядоченным распределением атомов бора и углерода (пр.гр. $P4_22$, $Z = 1$, атомы В и С занимают позиции $4(m)$ с $x = 0.203$); малая ячейка с упорядоченным распределением неметаллических атомов (пр.гр. $Pnmm$, $Z = 1$, атомы В и С находятся в позициях $2(p)$ и $2(l)$ соответственно); упорядоченная тетрагональная структура с $a = a_0\sqrt{2}$ и $c = c_0$ (пр.гр. $P4/mbm$, $Z = 2$); упорядоченная тетрагональная структура (пр.гр. $P4_2c$, $Z = 2$). Последняя модель оказалась наиболее удачной. Это позволило сделать вывод, что все борокарбиды LnB_2C_2 имеют тетрагональную (пр.гр. $P4_2c$) структуру с упорядоченным распределением атомов углерода и бора в решетке. В табл. 3 для борокарбидов иттрия и металлов группы лантана MB_2C_2 приведены параметры элементарных ячеек с неупорядоченным и упорядоченным распределением атомов бора и углерода.

Общей для борокарбидов скандия, иттрия и тяжелых редкоземельных металлов является также структура MB_2C (см.^{32,34,35}). При неупорядоченном распределении атомов В и С в борокарбиде YB_2C (пр.гр. $P4/mbm$) четыре атома Y занимают позиции $4(g)$, а двенадцать атомов бора и углерода статистически распределены по позициям $8(j)$ и $4(h)$. Элементарная ячейка борокарбидов MB_2C (пр.гр. $P4_2/mbc$) с упорядоченным распределением атомов В и С имеет удвоен-

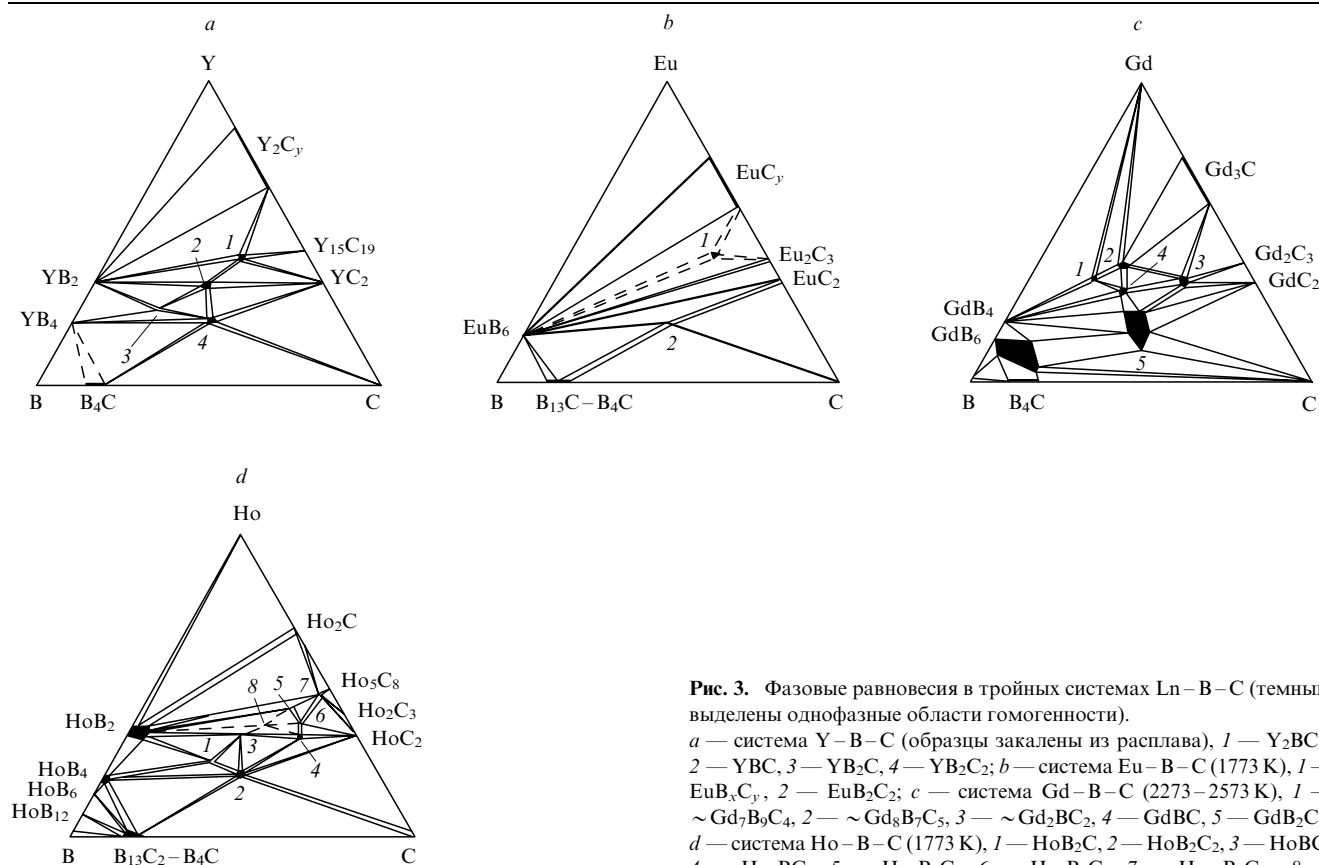


Рис. 3. Фазовые равновесия в тройных системах $Ln-B-C$ (темным выделены однофазные области гомогенности).

a — система $Y-B-C$ (образцы закалены из расплава), 1 — Y_2BC_2 , 2 — YBC , 3 — YB_2C , 4 — YB_2C_2 ; b — система $Eu-B-C$ (1773 K), 1 — EuB_2C_2 , 2 — EuB_2C_2 ; c — система $Gd-B-C$ (2273–2573 K), 1 — $\sim Gd_7B_9C_4$, 2 — $\sim Gd_8B_7C_5$, 3 — $\sim Gd_2BC_2$, 4 — $GdBC$, 5 — GdB_2C_2 ; d — система $Ho-B-C$ (1773 K), 1 — HoB_2C , 2 — HoB_2C_2 , 3 — $HoBC$, 4 — Ho_2BC_3 , 5 — $Ho_5B_2C_5$, 6 — $Ho_5B_2C_6$, 7 — $Ho_{15}B_2C_{17}$, 8 — $Ho_3B_2C_3$.

ный (по сравнению с неупорядоченной ячейкой) параметр c ; атомы Y занимают позиции $8(g)$, шестнадцать атомов бора размещаются в двух типах позиций $8(h)$, а восемь атомов углерода занимают позиции $8(h)$.

Изучены фазовые равновесия в системах Y–B–C,³⁴ Eu–B–C,³¹ Gd–B–C (см.41) и Ho–B–C,⁴⁴ в которых найдены четыре, два, пять и восемь тройных соединений соответственно (рис. 3). Диаграмма состояния системы Y–B–C построена на основании данных рентгеноструктурного исследования образцов, закаленных из расплава. Авторы работы⁴⁷ на основе термодинамических оценок предложили фазовую диаграмму для системы Ce–B–C, однако они учли лишь одно тройное соединение, которое было известно ко времени опубликования этой работы.

2. Борокарбиды переходных металлов IV группы

Бориды переходных металлов IV группы благодаря высокой устойчивости находятся в равновесии с углеродом, карбидом бора B_4C и нестехиометрическими монокарбидами $M^{IV}C_y$. Взаимная растворимость боридов и карбидов очень мала.

Система Ti–B–C. Первый вариант диаграммы состояния этой системы был предложен авторами статьи⁴⁷. Согласно их термодинамическим расчетам в системе образуются четыре бориды титана — Ti_2B , TiB , TiB_2 и Ti_2B_5 . В

экспериментальных исследованиях существование фаз Ti_2B и Ti_2B_5 не было надежно подтверждено. В настоящее время общепринятой является фазовая диаграмма системы Ti–B–C, построенная по результатам детального исследования⁴⁸ и позднее уточненная в работе⁴⁹; этот вариант приведен также в работе⁵⁰ (рис. 4). Изотермическое сечение системы Ti–B–C при 2273 К, построенное авторами работы⁵¹, практически полностью совпадает с представленным на рис. 4, а.

Взаимная растворимость карбида и диборида титана $TiC_{1.0}$ и TiB_2 при температуре ниже 2273 К почти отсутствует. При отклонении от стехиометрического состава карбида титана растворимость в нем TiB_2 увеличивается: так, при 1873 К в карбиде $TiC_{0.95}$ растворится ~3, а в карбиде $TiC_{0.68}$ — ~7 мол. % TiB_2 . Увеличение растворимости TiB_2 хорошо согласуется с выводами работы², согласно которым рост концентрации структурных вакансий создает новые позиции внедрения и способствует росту растворимости. Заметим, что твердость карбида титана увеличивается при добавке TiB_2 .

В псевдобинарных разрезах TiC_y – TiB_2 , TiB_2 –C и TiB_2 – B_4C образуются простые эвтектики при 2900, 2780 и 2600 К соответственно. Взаимная растворимость карбида и бориды титана по псевдобинарному разрезу TiC_y – TiB должна быть, скорее всего, неограниченной, если оба соединения имеют одинаковую структуру типа B1 и близкие по размеру элементарные ячейки. В системе TiC_y – TiB возможно образование твердых растворов, но реализации этого препятствует разложение бориды TiB при температуре выше 2200 К.⁵²

Система Zr–B–C. Диаграмма состояния этой системы изучалась в работах^{47, 53, 54}. В тройной системе Zr–B–C имеются квазибинарные равновесия ZrC_y – ZrB_2 , ZrB_2 –C, ZrB_2 – B_4C , позднее подтвержденные экспериментально, а также ZrC_y – ZrB при $T \leq 1523$ К и ZrB_{12} – B_4C при $T > 1923$ К.⁴⁷ В исследовании⁵³ соединение ZrB , однако, обнаружено не было. Растворимость ZrB_2 в карбиде ZrC_y увеличивается с ростом концентрации структурных вакансий в углеродной подрешетке карбида.

Система Hf–B–C. Фазовая диаграмма тройной системы Hf–B–C впервые была построена авторами работы⁵³. Она оказалась весьма сходной с диаграммой состояния системы Ti–B–C. В системе Hf–B–C имеются псевдобинарные равновесия HfB – HfC_y , HfB_2 – HfC_y , HfB_2 –C и HfB_2 – B_4C . В псевдобинарных разрезах HfB_2 – HfC_y , HfB_2 –C и HfB_2 – B_4C образуются простые эвтектики при температурах 3410, 2790 и 2600 К соответственно. Растворимость HfB_2 в HfC_y растет при увеличении дефектности углеродной подрешетки карбида.

Общей особенностью взаимодействия бора с карбидами титана, циркония и гафния является образование ограниченных борокарбидных твердых растворов MB_xC_{1-x} . Растворимость бора в карбидах увеличивается в последовательности $TiC_y \rightarrow ZrC_y \rightarrow HfC_y$ и при уменьшении содержания углерода. В карбиде гафния может растворяться до 6 ат. % бора.

В борокарбидных системах титана, циркония и гафния тройные соединения отсутствуют.^{47–50, 53–55}

Система Th–B–C. В этой системе имеются только двойные карбиды ThC , ThC_2 , B_4C и бориды ThB_4 и ThB_6 . В тройной системе Th–B–C имеются четыре псевдобинарных фазовых равновесия ThC – ThB_4 , ThC_2 – ThB_6 , ThB_6 –C и ThB_6 – B_4C (см.47). В экспериментальных исследованиях обнаружено, что в этой системе (в отличие от борокарбидных систем титана, циркония, гафния) образуются четыре тройных соединения $Th_3B_2C_3$, $ThBC$, ThB_2C и $ThBC_2$ (табл. 4). Все они имеют области гомогенности, причем область гомогенности $ThBC$ достаточно велика. В работе⁵⁶ построена диаграмма состояния системы Th–B–C. На ней обнаружены пять тройных соединений $ThBC$, ThB_2C , $ThBC_2$, Th_2BC и Th_2BC_2 (тройной моноклинный борокарбид тория

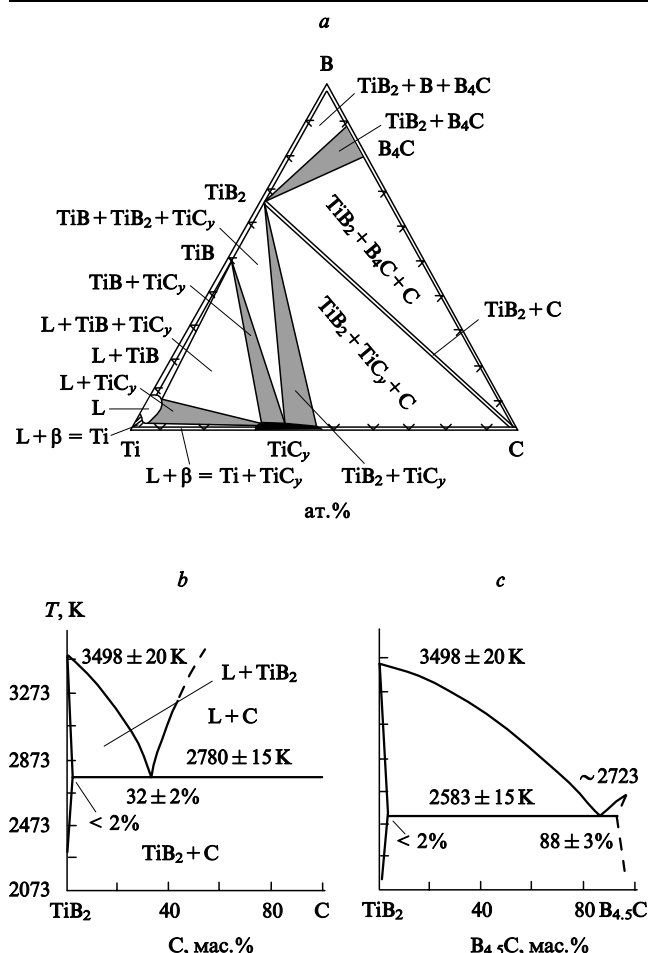


Рис. 4. Диаграмма состояния тройной системы Ti–B–C и ее псевдобинарные разрезы.^{49, 50}

а — изотермическое сечение системы Ti–B–C при 1873 К (темным выделены однофазные области гомогенности); б — политермический псевдобинарный разрез TiB_2 –C; в — политермический псевдобинарный разрез TiB_2 – $B_{4.5}C$.

Таблица 4. Некоторые тройные соединения в борокарбидных системах переходных металлов IV и VI–VIII групп

Соединение	Симметрия и тип структуры	Пространственная группа	Z	Параметры элементарной ячейки, нм			Ссылки
				a	b	c	
ThBC	Тетрагональная	$P4_122$	8	0.3762	—	2.5246	56, 57
Th ₃ B ₂ C ₃	Моноклинная	$P2_1/m$	1	0.3703	0.9146	0.3773 ^a	58
ThB ₂ C	Гексагональная	$P6/mmm$	3	0.3868	—	0.3810	56
ThB ₂ C	Тригональная (ромбоэдрическая)	$R\bar{3}m$	9	0.6676	—	1.1376	59
ThBC ₂	—	—	—	—	—	—	56
Cr ₇ BC ₄	Ромбическая, заполненная структура типа Re ₃ B	$Cmcm$	4	0.2870	0.9260	0.6982	60
Cr ₃ (B _{0.44} C _{0.56})C _{0.85}	То же	$Cmcm$	4	0.2857	0.9233	0.6967	61
Mo ₂ BC	Ромбическая	$Cmcm$	4	0.3086	1.735	0.3047	62
UBC	Моноклинная	$C2_1/m$	4	0.3591	1.195	0.3372	57
UBC	Ромбическая	$Cmcm$	4	0.3591	1.195	0.3372	63
UBC	»	$Cmcm$	4	0.3591	1.1985	0.3348	64
UB ₂ C	Тригональная, тип ThB ₂ C (высокотемпературная модификация)	$R\bar{3}m$	9	0.6535	—	1.0781	64
U ₅ B ₂ C ₇	Тетрагональная, тип La ₅ B ₂ C ₆ (?)	—	—	—	—	—	64
Mn ₂₃ C ₃ B ₃	Кубическая, тип Cr ₂₃ C ₆ (D8 ₄), твердый раствор бора в Mn ₂₃ C ₆	$Fm\bar{3}m$	4	1.071	—	—	65
Mn ₇ BC ₂	Ромбическая, твердый раствор бора в Mn ₇ C ₃	$Pnma$	4	0.4521	0.6986	1.2099	31
Fe ₂₃ C ₃ B ₃	Кубическая, тип Cr ₂₃ C ₆ (D8 ₄)	$Fm\bar{3}m$	4	1.0594	—	—	67
Fe ₃ (B,C) (Fe ₃ C _{0.2} B _{0.8})	Ромбическая, тип цементита Fe ₃ C (D0 ₁₁)	$Pnma$	4	—	—	—	68
Co ₁₁ B ₂ C	Кубическая, тип Cr ₂₃ C ₆ (D8 ₄)	$Fm\bar{3}m$	8	1.047	—	—	69

^a В элементарной ячейке $\beta = 100.06^\circ$.

Th₃B₂C₂ (см.⁵⁸) на диаграмме не учтен). Соединения ThBC и ThB₂C плавятся конгруэнтно при 2370 и 2310 К соответственно.

Характерной особенностью системы Th–B–C является почти полное отсутствие растворимости углерода в бориде и бора в карбидах.

3. Борокарбиды переходных металлов V–VIII групп

Тройные системы переходных металлов V группы с бором и углеродом отличаются от аналогичных систем переходных металлов IV группы тем, что в них появляются новые двойные боридные соединения — M₃B₄ и M₃B₂. Тройных борокарбидных соединений переходных металлов V группы в системах M^V–B–C не обнаружено.

Хром, молибден и уран образуют с бором и углеродом борокарбиды, а в системе W–B–C каких-либо тройных соединений не найдено.

Система V–B–C. Диаграмма состояния системы V–B–C построена авторами работы⁶⁹. В этой системе все карбиды и бориды находятся в равновесии друг с другом: V₂C_y–V₃B₂, V₂C_y–VB, VC_y–VB, VC_y–V₃B₄, VC_y–VB₂, VB₂–B₄C. Имеется также псевдобинарное равновесие VB₂–C. Растворимость бора в карбидах ванадия мала, но несколько больше, чем растворимость углерода в бориде ванадия.

Система Nb–B–C. Для этой системы характерны такие же фазовые равновесия, как и для системы V–B–C (см.⁶⁹).

Псевдобинарный разрез NbC_y–NbB₂ является эвтектическим с температурой эвтектики ~2900 К. Растворимость бора в карбиде NbC_y увеличивается при уменьшении y и может достигать 5 ат.%. Твердость карбида ниобия NbC_y при растворении бора заметно растет.

Система Ta–B–C. В этой системе наряду с боридами TaB₂, Ta₃B₄ и TaB, характерными и для систем V–B–C и Nb–B–C, могут существовать бориды Ta₂B и Ta₃B (см.⁴⁷). Позднее существование борида Ta₂B было подтверждено, а кроме того был обнаружен борид Ta₃B₂. Существование борида Ta₃B не подтвердилось. В отличие от фазовых диаграмм V–B–C и Nb–B–C в системе Ta–B–C имеется еще одно псевдобинарное равновесие Ta₂C_y–Ta₂B. Псевдобинарный разрез TaC_y–TaB₂ имеет эвтектику при температуре ~3000 К. Растворимость бора в TaC_y увеличивается при повышении концентрации вакансий углерода и может достигать 6 ат.%. Растворимость углерода в TaB₂ не более 2 ат.%. Растворение бора в карбиде TaC_y приводит к заметному росту микротвердости.

Система Cr–B–C. В карбидах хрома, в отличие от карбидов других переходных металлов, может растворяться значительное количество бора. Это обусловлено существенными различиями кристаллических структур карбидов хрома, с одной стороны, и карбидов прочих переходных металлов, с другой. Так, при температуре 1723 К в карбиде Cr₂₃C₆ около 30% всего углерода может быть замещено бором, в карбиде Cr₇C₃ — около 36%, в карбиде Cr₃C₂ — около 5%.²⁹ Диаграмма состояния тройной системы

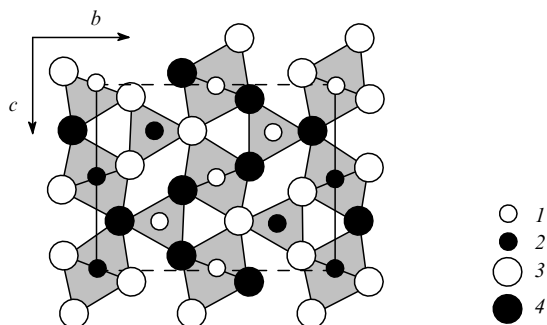


Рис. 5. Проекция вдоль оси [001] кристаллической структуры типа Re_3B (пр.гр. Cmcm).

1, 2 — атомы неметалла, расположенные на высоте $x = 0$ и $x = 1/2$ соответственно; 3, 4 — атомы металла, расположенные на высоте $x = 0$ и $x = 1/2$ соответственно.

$\text{Cr}-\text{B}-\text{C}$ построена в работе⁷⁰; однако фазовые соотношения в области, богатой бором и углеродом, изучены мало. Хром образует с бором и углеродом четыре тройные фазы: твердые растворы $\text{Cr}_3(\text{B},\text{C})_2$, $\text{Cr}_7(\text{B},\text{C})_3$, $\text{Cr}_{23}(\text{B},\text{C})_6$ и соединение Cr_7BC_4 (см. табл. 4).

В борокарбиде Cr_7BC_4 атомы бора и часть атомов углерода заполняют тригональные призматические междоузлия, остальные размещаются в октаэдрических пустотах металлической подрешетки.⁶⁰ Это соединение устойчиво в области температур 1820–1980 К. Нейтронографическое исследование показало, что борокарбид Cr_7BC_4 имеет заполненную структуру типа Re_3B (пр.гр. Cmcm) (рис. 5), присущую и другим тройным соединениям (например, алюминидонитридам циркония и гафния).⁶¹ В борокарбиде Cr_7BC_4 со структурой типа Re_3B атомы углерода в позициях 4(b) заполняют 85% октаэдрических междоузлий, а остальные атомы углерода вместе с атомами бора делят позиции 4(c) в центрах тригональных призм. Таким образом, более точная структурная формула этого соединения имеет вид $\text{Cr}_3(\text{B}_{0.44}\text{C}_{0.56})\text{C}_{0.85}$.

Система $\text{Mo}-\text{B}-\text{C}$. Первая оценка возможных фазовых равновесий в системе $\text{Mo}-\text{B}-\text{C}$ была выполнена с помощью термодинамического расчета⁴⁷. Согласно этой оценке в системе имеются шесть псевдобинарных фазовых равновесий и отсутствуют тройные соединения. Позже в работе⁶⁹ фазовая диаграмма $\text{Mo}-\text{B}-\text{C}$ была существенно уточнена.

В этой системе имеется одно тройное соединение Mo_2BC с небольшой областью гомогенности и ромбической (пр.гр. Cmcm) структурой собственного типа (см. табл. 4), характерной для ряда других обсуждаемых в этой работе тройных соединений. Структура Mo_2BC является комбинацией боридной и карбидной подрешеток (рис. 6). Атомы углерода расположены в центрах октаэдров, образованных атомами молибдена. Октаэдры SMo_6 соединяются между собой восемью ребрами и образуют двойные октаэдрические слои. Между октаэдрическими слоями в Mo_2BC располагаются атомы бора, связанные в зигзагообразные цепочки. Каждый атом бора находится в центре тригональной призмы, вершинами которой служат атомы молибдена. Такое распределение атомов бора характерно и типично для моноборидов переходных металлов. Это дает основание рассматривать борокарбид Mo_2BC как производное от $\beta\text{-MoB}$, в котором октаэдрические междоузлия подрешетки молибдена заняты атомами углерода.

При 1573 К в системе $\text{Mo}-\text{B}-\text{C}$ существуют три бориды Mo_2B , MoB и Mo_2B_5 , карбид молибдена Mo_2C и карбид бора B_4C , а также тройное соединение Mo_2BC , между которыми имеются равновесия $\text{Mo}_2\text{B}-\text{Mo}_2\text{C}$, $\text{MoB}-\text{Mo}_2\text{C}$, $\text{MoB}-\text{Mo}_2\text{BC}$, $\text{MoB}-\text{C}$, $\text{Mo}_2\text{BC}-\text{Mo}_2\text{C}$, $\text{Mo}_2\text{BC}-\text{C}$,

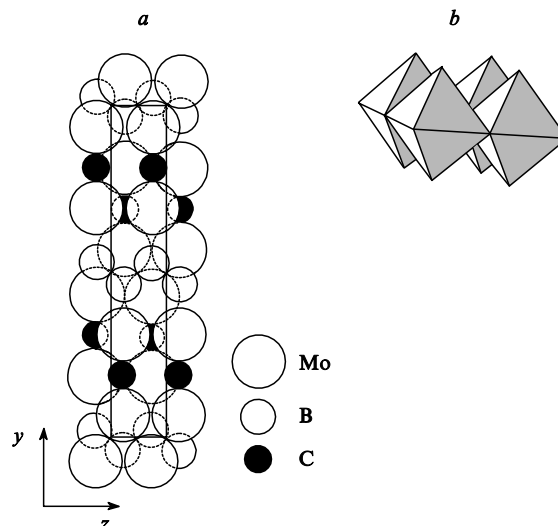


Рис. 6. Кристаллическая структура Mo_2BC (пр.гр. Cmcm).

a — проекция вдоль оси [100] (атомы, видимые полностью, находятся на высоте $x = 0$; атомы, видимые частично, расположены на высоте $x = 1/2$); b — параллельный плоскости (010) слой октаэдров SMo_6 , соединенных ребрами; в Mo_2BC эти слои соединены по два так, что каждый октаэдр связан с соседними восемью ребрами.

$\text{Mo}_2\text{B}_5-\text{B}_4\text{C}$ и $\text{Mo}_2\text{B}_5-\text{C}$. При 2073 К равновесие $\text{Mo}_2\text{B}_5-\text{C}$ исчезает, так как появляется борид MoB_2 и возникает равновесие MoB_2-C ; кроме того, наряду с карбидом Mo_2C появляется карбид Mo_3C_2 , причем и в том и в другом карбиде растворяются 1–2 ат. % бора. Бор стабилизирует высокотемпературные карбидные фазы молибдена. Псевдобинарные разрезы MoB_2-C и $\text{MoB}-\text{C}$ являются эвтектическими.

Система $\text{W}-\text{B}-\text{C}$. Данная система содержит только двойные карбиды W_2C , WC и бориды вольфрама W_2B , WB , W_2B_5 и карбид бора B_4C .⁴⁷ Обнаружены также бориды вольфрама WB_{12} (см. табл. 69) и WB_4 (см. табл. 49, 50). Более вероятно существование боридов WB_4 . Шесть псевдобинарных разрезов $\text{W}_2\text{B}-\text{W}_2\text{C}$, $\text{W}_2\text{B}-\text{WC}$, $\text{WB}-\text{WC}$, $\text{WB}-\text{C}$, $\text{W}_2\text{B}_5-\text{C}$ и $\text{W}_2\text{B}_5-\text{B}_4\text{C}$ содержат простые эвтектики с температурами 2640, 2560, 2600, 2630, 2550 и 2500 К соответственно.⁴⁹ Псевдобинарное сечение $\text{WB}_4-\text{B}_4\text{C}$, по-видимому, также является эвтектическим.

Система $\text{U}-\text{B}-\text{C}$. Фазовые равновесия в этой системе изучали авторы работ^{63, 64}. Первоначально полагали,⁶³ что в системе $\text{U}-\text{B}-\text{C}$ имеется одно тройное соединение UBC (см. табл. 4) с протяженной областью гомогенности, которое при 1573 К находится в равновесии с UC , UC_2 , C , UB_2 и UB_4 . Помимо этого имеются псевдобинарные равновесия $\text{UC}-\text{UB}_2$, UB_4-C , $\text{UB}_4-\text{B}_4\text{C}$ и $\text{UB}_{12}-\text{B}_4\text{C}$. Тройной борокарбид UBC лежит на псевдобинарном разрезе UC_2-UB_2 . Распределение атомов углерода и бора в этой ромбической фазе является промежуточным между их распределением в тетрагональном карбиде UC_2 и гексагональном бориде UB_2 .

Позднее при изучении системы $\text{U}-\text{B}-\text{C}$ помимо борокарбида UBC были обнаружены еще два тройных соединения — UB_2C и $\text{U}_5\text{B}_2\text{C}_7$ (см. табл. 4). Изотермическое сечение системы $\text{U}-\text{B}-\text{C}$ при температуре 1873 К и давлении аргона $1 \cdot 10^5$ Па построено в работе⁶⁴. Фазовые равновесия при 1273, 1673, 1873 и 2073 К практически одинаковы. Высокотемпературная модификация UB_2C имеет структуру типа ThB_2C и обладает узкой областью гомогенности; с ростом содержания углерода объем элементарной ячейки UB_2C немного уменьшается. При температуре ниже 1900 К образуется низкотемпературная модификация UB_2C с неизвестной структурой. Соединение $\text{U}_5\text{B}_2\text{C}_7$ является, по-видимому, тетрагональным и по структуре близко к $\text{La}_5\text{B}_2\text{C}_6$ (см. табл. 42).

Температуры конгруэнтного плавления UBC и UB_2C равны 2420 ± 25 и 2550 ± 30 К соответственно. Борокарбид UB_2C находится в равновесии с UBC, UB_4 , и C, а $U_5B_2C_7$ — в равновесии с UBC, UC и UC_2 .

Система Mn–B–C. Из тройных систем, образуемых бором и углеродом с марганцем, технецием и рением, неплохо изучена только система Mn–B–C. Изотермический разрез богатой марганцем части фазовой диаграммы этой системы при 1073 К построен авторами работы⁶⁵. При 1073 К образующийся в результате растворения бора в кубическом карбиде $Mn_{23}C_6$ борокарбид имеет состав $Mn_{23}C_{4.6B_{1.4}}$ ($a = 1.064$ нм), а при 1273 К — $Mn_{23}C_3B_3$. В результате растворения бора в карбиде Mn_7C_3 при 1273 К образуется тройная фаза Mn_7BC_2 (см. табл. 4).^{65, 66} При 1273 К борид Mn_4B находится в равновесии с $Mn_{23}B_3C_3$ и Mn_7BC_2 , MnB — в равновесии с Mn_7BC_2 и C, кроме того имеются еще два равновесия Mn_3B_4 –C и Mn_3B_4 – B_4C (см.⁷¹).

Борокарбид $Mn_{23}C_3B_3$ имеет структуру типа $Cr_{23}C_6$, типичную также для борокарбидов железа $Fe_{23}B_3C_3$ и кобальта $Co_{11}B_2C$ и некоторых других тройных соединений.

Элементарная ячейка карбида $Cr_{23}C_6$ и борокарбидов $Mn_{23}C_3B_3$ и $Fe_{23}B_3C_3$ (пр.гр. $Fm\bar{3}m$) представляет собой куб и включает 4 формульные единицы, т.е. 92 атома металла и 24 неметаллических атома. Каждый атом металла, находящийся в вершине куба, окружен 12 атомами металла, образующими кубооктаэдр. Такие же кубооктаэдры из 12 атомов металла окружают центр каждой грани куба. Восемь атомов металла занимают позиции 8(c) и эквивалентные им, остальные атомы металла занимают позиции 32(f), образуя простые кубы, окружающие середину каждого ребра элементарной ячейки. Каждый неметаллический атом в соединениях со структурой типа $Cr_{23}C_6$ окружен восемью атомами металла, расположенными в вершинах четырехугольной антипризмы.

Среди тройных систем бора и углерода с переходными металлами VIII группы подробно изучена только система Fe–B–C. В системе Co–B–C найдено тройное соединение $Co_{11}B_2C$ (см. табл. 4).⁶⁹

Система Fe–B–C. Железо образует карбид Fe_3C (цементит) и бориды Fe_2B и FeB . В карбиде Fe_3C до 80 ат.% углерода может быть замещено бором; углерод в заметных количествах растворяется в обоих бориде. В этой системе найдены два тройных соединения — $Fe_{23}C_3B_3$ и $Fe_3(B,C)$ (см. табл. 4). Бор, введенный в цементит Fe_3C , может замещать не только атомы углерода, но и железа, причем атомы бора распределяются преимущественно по кристаллографическим плоскостям цементита.⁶⁸ Наиболее полно изучен борокарбид $Fe_{23}C_3B_3$ (τ-фаза), имеющий достаточно протяженную область гомогенности по углероду и бору. Борокарбид $Fe_{23}C_3B_3$ плавится конгруэнтно. С ростом температуры область гомогенности τ-фазы уменьшается и при 1240 К τ-фаза разлагается на γ-фазу (аустенит) и $Fe_3(B,C)$.^{72, 73}

III. Тройные боронитридные системы M–B–N

Боронитридные системы переходных металлов в значительной степени аналогичны борокарбидным системам. Длительное время в системах M–B–N не удавалось обнаружить какие-либо тройные соединения, однако начиная с 1983 г., было найдено несколько боронитридов редкоземельных металлов группы лантана, а также тройное соединение в системе Nb–B–N (табл. 5). Анализ исследований фазовых равновесий в тройных системах M–B–N можно найти в работах^{80–83}.

При изучении тройных систем редкоземельных металлов с бором и азотом авторы статьи⁷⁴ обнаружили семейство новых тройных боронитридов лантана, церия, празеодима и неодама $M_3B_2N_4$ с ромбической структурой типа W_2CoB_2 . В

Таблица 5. Некоторые тройные соединения в боронитридных системах переходных металлов.

Соединение	Симметрия и тип структуры	Пространственная группа	Z	Параметры элементарной ячейки, нм			Ссылки
				a	b	c	
$La_3B_2N_4$	Ромбическая, заполненная структура типа W_2CoB_2	$Immm$	2	0.3634	0.6414	1.0974	74
$Ce_3B_2N_4$	То же	$Immm$	2	0.3565	0.6316	1.0713	74
$Ce_{15}B_8N_{25}$	Тригональная (ромбоэдрическая)	$R\bar{3}c$	2	1.0946 ^a	—	—	75
$Pr_3B_2N_4$	Ромбическая, заполненная структура типа W_2CoB_2	$Immm$	2	0.3540	0.6310	1.0795	74
$PrBN_2$	Тригональная (ромбоэдрическая)	$R3c$	18	1.2114	—	0.7013	76
$Nd_3B_2N_4$	Ромбическая, заполненная структура типа W_2CoB_2	$Immm$	2	0.3520	0.6278	1.0756	74
$NdBN_2$	Тригональная (ромбоэдрическая)	$R3c$	18	—	—	—	76
$NdBN_2$	Моноклинная	$P2_1/m$ или $P2_1/c$	10	0.6950	1.2077	0.5856 ^b	77
$SmBN_2$	»	$P2_1/m$ или $P2_1/c$	10	0.6897	1.1928	0.5783 ^c	77
$SmBN_2$	Тригональная (ромбоэдрическая)	$R3c$	18	—	—	—	76
$GdBN_2$	То же	$R3c$	18	—	—	—	76
Nb_2BN	Ромбическая	$Cmcm$	4	0.3172	1.7841	0.3114	78, 79
$Nb_{2-x}V_xBN$	»	$Cmcm$	4	0.3172	1.7841	0.3113	78
$Nb_{2-x}Ta_xBN$	»	$Cmcm$	4	0.3171	1.7846	0.3114	78

^a В элементарной ячейке $\alpha = 82.96^\circ$. ^b В элементарной ячейке $\beta = 99.32^\circ$. ^c В элементарной ячейке $\beta = 99.84^\circ$.

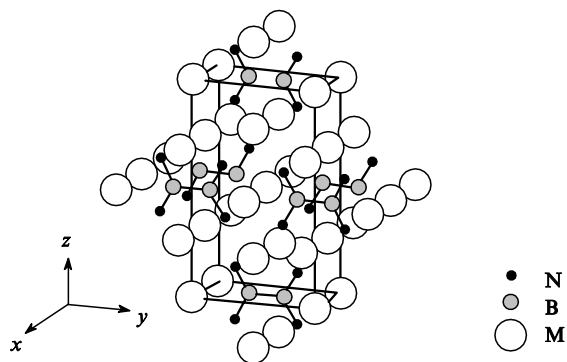


Рис. 7. Ромбическая структура боронитридов редкоземельных металлов $M_3B_2N_4$ ($M = La, Ce, Pr, Nd$) типа $(W_2Co)B_2\Box_4$ (пр.гр. $Immm$).⁷⁴

системах $M-B-N$ ($M = Sc, Y, Gd \rightarrow Lu$) тройные фазы $M_3B_2N_4$ не образуются. Боронитрид $Nd_3B_2N_4$ неустойчив при температуре выше 1673 К. Структуру боронитридов $M_3B_2N_4$ можно рассматривать как вариант заполненной структуры $(W_2Co)B_2\Box_4$. Атомы бора в этой структуре располагаются в тригональных призмах из шести атомов металла и образуют пары $B-B$; кроме того, каждый атом бора образует связи с двумя атомами азота (рис. 7). В свою очередь, атомы азота в $M_3B_2N_4$ занимают позиции $8(I)$, которые в $(W_2Co)B_2\Box_4$ вакантны. Иначе говоря, атомы азота располагаются в искаженных октаэдрических междоузлиях и находятся в окружении пяти атомов металла (атомы M занимают вершины прямоугольной пирамиды) и одного атома бора, т.е. NM_5B . Прямых взаимодействий $N-N$ в структуре боронитридов $M_3B_2N_4$ нет.

В системах $M-B-N$ ($M = Pr, Nd, Sm, Gd$) обнаружены однотипные тройные соединения MBN_2 (см. табл. 5). Боронитрид $GdBN_2$ устойчив только при $T > 1763$ К.⁷⁶ В системе $Ce-B-N$ найден боронитрид $Ce_{15}B_8N_{25}$ (см.⁷⁵). Скандий, иттрий и металлы лантановой группы от Tb до Lu соединения MBN_2 не образуют.⁸¹ В системах $M-B-N$ ($M = Tb \rightarrow Lu, Y$) нитрид бора BN находится в равновесии с нитридом металла MN и всеми имеющимися боридами, начиная с MB_4 и кончая MB_{66} , а MN сосуществует с боридами MB_2 и MB_4 ; в системе $Sc-B-N$ имеются только два борида ScB_2 и ScB_{12} , в равновесии с которыми находится BN , а ScN — в равновесии с ScB и BN .⁶³ Взаимная растворимость нитрида бора, боридов и нитридов редкоземельных металлов крайне ограничена.⁸¹

Система $Ti-B-N$. Изучение фазовых равновесий в тройных системах переходных металлов IV группы с бором и азотом показало, что тройных соединений в этих системах не обнаружено. Согласно термодинамическим данным⁴⁷ в системе $Ti-B-N$ возможны шесть псевдобинарных равновесий: TiN_y-Ti_2B , TiN_y-TiB , TiN_y-TiB_2 , TiB_2-N , TiB_2-BN и Ti_2B_5-BN . Надежные экспериментальные данные, подтверждающие существование боридов Ti_2B и Ti_2B_5 , отсутствуют. Фазовая диаграмма системы $Ti-B-N$ построена авторами работы⁴⁸. В системе $Ti-B-N$ имеются четыре двойных соединения TiB , TiB_2 , TiN_y и BN ; тройные соединения отсутствуют. Нитрид титана TiN_y находится в равновесии с боридами TiB и TiB_2 и с нитридом бора BN . Низший борид TiB находится в равновесии с твердым раствором азота в $\alpha-Ti$, а высший борид TiB_2 — в равновесии с BN . Растворимость бора в нитриде титана мала, но больше, чем в карбиде TiC_y . При отклонении состава нитрида TiN_y от стехиометрического растворимость бора в нем увеличивается. Растворимость азота в бориде титана пренебрежимо мала. Равновесие TiN_y-BN при давлении азота

0.05 МПа может существовать только до 1900 К, а при $T > 1900$ К борид TiB_2 находится в равновесии с азотом.⁴⁷

Система $Zr-B-N$. Фазовые равновесия в этой системе изучали в работах^{47, 54, 84}. Авторы статьи⁴⁷ предполагали существование трех боридов циркония ZrB , ZrB_2 и ZrB_{12} , поэтому в системе $Zr-B-N$ рассматривались пять возможных псевдобинарных равновесий ZrN_y-ZrB , ZrN_y-ZrB_2 , ZrB_2-N , ZrB_2-BN и $ZrB_{12}-BN$. Основной боридной фазой циркония является ZrB_2 . В этой системе существуют четыре псевдобинарных равновесия: диборид циркония находится в равновесии с твердым раствором азота и бора в $\alpha-Zr$, с нитридами ZrN_y и BN ; нитрид ZrN_y находится в равновесии с BN . Последнее равновесие может существовать при давлении азота 0.05 МПа (0.5 атм) до температуры 1820 К; при $T > 1820$ К диборид циркония ZrB_2 находится в равновесии с азотом.⁴⁷ Растворимость бора в нитриде циркония ZrN_y значительно выше, чем в TiN_y , и увеличивается от 8 до 25 ат. % при изменении состава нитрида циркония от $ZrN_{1.00}$ до $ZrN_{0.55}$.

Система $Hf-B-N$. На диаграмме состояния тройной системы $Hf-B-N$ бориды HfB и HfB_2 находятся в равновесии с твердым раствором азота и бора в $\alpha-Hf$, имеются равновесия HfB_2-HfN_y , HfB_2-BN и HfB_2-N (последнее существует при давлении азота больше 0.1 МПа (1 атм)).⁸⁴ Растворимость бора в нитриде HfN_y на нижней границе

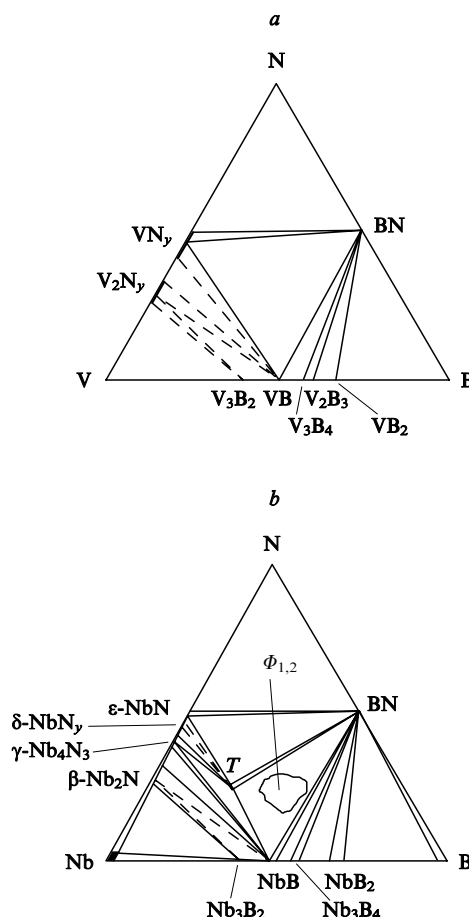


Рис. 8. Изотермические сечения тройных систем $M-B-N$ ($M = V, Nb$) при 1473 К.

a — система $V-B-N$ при давлении азота $1 \cdot 10^5$ Па (темным выделены однофазные области гомогенности);⁸⁵ b — система $Nb-B-N$ при давлении аргона $1 \cdot 10^5$ Па ($T = Nb_2BN$, $\Phi_{1,2}$ — обозначение двух (или более) неизвестных тройных фаз, наблюдавшихся в области $BN + Nb_2BN + NbB$).⁷⁹

области гомогенности достигает 45–50 ат.%. Растворимость азота в HfB и HfB_2 мала, но больше, чем в бориде титана и циркония.

Система V–B–N. Фазовые равновесия в тройной системе V–B–N изучены в работе⁸⁵ (рис. 8,а). Тройных соединений в этой системе нет, двойных соединений — восемь: пять боридов (V_3B_2 , VB , V_3B_4 , V_2B_3 и VB_2), два нитрида ванадия (V_2N_3 и VN_3) и один нитрид бора (BN). При давлении азота 0.1 МПа (1 атм) в системе V–B–N в зависимости от температуры возможны восемь псевдобинарных равновесий: VB–BN , $\text{V}_3\text{B}_2\text{–V}_2\text{N}_3$, $\text{VB–V}_2\text{N}_3$, VB–VN_3 , $\text{V}_3\text{B}_4\text{–BN}$, $\text{V}_2\text{B}_3\text{–BN}$, $\text{VB}_2\text{–BN}$ и $\text{VN}_3\text{–BN}$. Центральное трехфазное поле VB+BN+VN_3 существует при $T < 2010$ К, поле $\text{VB+BN+V}_3\text{B}_4$ — при $T < 2180$ К, поля $\text{V}_3\text{B}_4\text{+BN+V}_2\text{B}_3$ и $\text{V}_2\text{B}_3\text{+BN+VB}_2$ — при $T < 2290$ К.⁸⁴ Растворимость бора в нитридах ванадия и азота в бориде ванадия практически отсутствует.

Система Nb–B–N. Фазовые равновесия в этой системе изучали авторы статей^{78, 79, 86}. Система Nb–B–N единственная из боронитридных систем переходных металлов V–VIII групп, в которой обнаружены тройные соединения. В работе⁷⁹ построено изотермическое сечение системы Nb–B–N при температуре 1473 К и давлении аргона $1 \cdot 10^5$ Па (рис. 8,б). Фазовые равновесия в этой системе характеризуются наличием трех тройных соединений, из которых Nb_2BN образуется наиболее легко (при 1473 К). Два других тройных соединения наблюдались в области $\text{NbB–Nb}_2\text{BN–BN}$. Боронитрид Nb_2BN находится в равновесии с $\epsilon\text{-NbN}$, $\delta\text{-NbN}$, $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_3$, BN и NbB ; кроме того, нитрид ниобия $\beta\text{-Nb}_2\text{N}$ сосуществует с Nb_3B_2 и NbB , а $\gamma\text{-Nb}_4\text{N}_3$ — с боридом NbB , а нитрид бора находится в равновесии с $\epsilon\text{-NbN}$, Nb_3B_4 и NbB_2 .

Авторы работ^{78, 79} сумели определить кристаллическую структуру только одного тройного соединения $\text{Nb}_2\text{BN}_{1-x}$. Это соединение обладает очень узкой областью гомогенности и имеет ромбическую структуру типа Mo_2BC (пр.гр. Cmcn).⁷⁸ Структура боронитрида Nb_2BN представлена на рис. 9. Атомы бора находятся в центрах тригональных призм, образованных шестью атомами ниобия, седьмой атом ниобия расположен в центре одной из квадратных граней призмы. Атомы азота в Nb_2BN занимают октаэдрические междоузлия подрешетки ниобия. Атомы бора соединены в зигзагообразные цепочки, параллельные оси c ; связи N–N и N–B отсутствуют. Аналогичные соединения V_2BN и Ta_2BN не удалось получить даже с помощью термобарической обработки (давление $65 \cdot 10^8$ Па, температура 1273 К). Боронитрид Nb_2BN образует с V и Ta ограниченные твердые растворы $\text{Nb}_{2-x}\text{V}_x\text{BN}$ ($x \approx 0.1$) и $\text{Nb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{BN}$ ($x \approx 0.2$). Замещение ниобия ванадием или танталом сопровождается незначительным уменьшением объема элементарной ячейки.

Система Ta–B–N. В этой системе растворимость бора в нитридах и азота в бориде отсутствует.⁸⁶

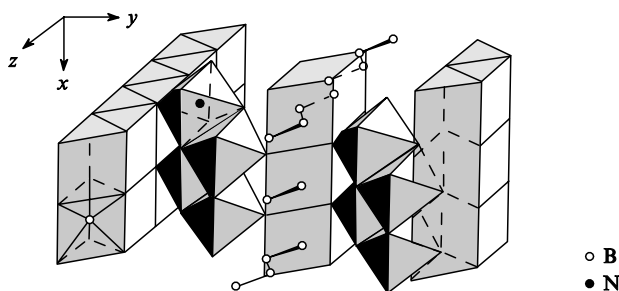


Рис. 9. Кристаллическая структура Nb_2BN (тип Mo_2BC , пр.гр. Cmcn).⁷⁸

Система Cr–B–N. Фазовые равновесия в тройных системах переходных металлов VI–VIII групп с бором и азотом изучены довольно слабо. В системе Cr–B–N существуют восемь псевдобинарных равновесий:⁴⁷ $\text{Cr}_4\text{B–N}$, $\text{Cr}_2\text{B–N}$, $\text{Cr}_5\text{B}_3\text{–N}$, CrB–N , $\text{Cr}_3\text{B}_4\text{–N}$, $\text{CrB}_2\text{–N}$, $\text{CrB}_2\text{–BN}$, $\text{Cr}_2\text{B}_5\text{–BN}$. Кроме этого, при давлении азота 0.05 МПа возможны еще три псевдобинарных равновесия: при температуре до 1300 К может существовать равновесие CrN–BN , при 1300–1500 К — равновесие $\text{Cr}_2\text{N–BN}$, при 1500–2000 К — равновесие Cr–BN . Экспериментально подтверждено отсутствие в системе Cr–B–N тройных соединений и обнаружено наличие еще одного нитрида хрома Cr_3N (см.⁸⁷). Позднее было показано, что при 1873 К и давлении азота 0.1 МПа в системе Cr–B–N наблюдаются псевдобинарные равновесия $\text{Cr}_2\text{B–Cr}_2\text{N}$, $\text{Cr}_2\text{B–N}$, $\text{Cr}_5\text{B}_3\text{–N}$ и $\text{Cr}_5\text{B}_3\text{–BN}$ (см.²⁹).

Система W–B–N. В этой системе при давлении азота 0.05 МПа бориды вольфрама W_2B (при $T > 1600$ К), WB и W_2B_5 находятся в равновесии с азотом; имеется также псевдобинарное равновесие $\text{W}_2\text{B}_5\text{–BN}$ (см.⁴⁷). При этом же давлении азота возможны равновесия $\text{W}_2\text{B–BN}$ и WB–BN , а также W–BN (при $T < 1600$ К). В системе W–B–N имеются только двойные соединения.⁸⁷ Бор практически не растворим в нитридах вольфрама, а азот — в бориде вольфрама.

Система Fe–B–N. Исследования^{87, 88} фазовых равновесий в системе Fe–B–N показали наличие двойных соединений Fe_2B , FeB , Fe_2N (ζ), Fe_3N (ϵ), Fe_4N (γ') и BN . Растворимость азота в бориде железа, бора в нитридах железа отсутствует.

IV. Фазовые соотношения в Si-содержащих системах M–B–Si, M–Si–C и M–Si–N

1. Общие типы структур тройных Si-содержащих соединений

Тройные системы переходных металлов с бором и кремнием представляют интерес как огнеупорные материалы, устойчивые к окислению при высоких температурах. Близость структур силицидов и боридов обуславливает возможность их взаимной растворимости и образования тройных соединений. Фазовые равновесия в системах M–B–Si изучались в работах^{89–100}.

Исследование легирования тугоплавких силицидов бором, углеродом, азотом и кислородом⁸⁹ и последующие работы^{90–92} показали, что во всех системах M–Si–X (M — переходный металл, X = B, C, N, O) на основе силицидов M_5Si_3 образуются тройные фазы $\text{M}_5\text{Si}_3\text{X}$ или $\text{M}_5\text{Si}_3\text{X}_2$ с гексагональной структурой типа Mn_5Si_3 (D_{8h}) и/или $\text{M}_5\text{Si}_3\text{X}_2$ (тип Cr_5B_3 ($\alpha\text{-Nb}_5\text{Si}_3$) (T_2 — D_{8h})) и $\text{M}_5\text{Si}_2\text{X}$ (тип W_5Si_3 ($\beta\text{-Nb}_5\text{Si}_3$) (T_1 — D_{8h})).

Гексагональная заполненная структура типа Mn_5Si_3 (структурный тип D_{8h} , пр.гр. $P6_3/mcm$) (рис. 10) характерна для многих силикоборидов, карбосилицидов и силиконитридов $\text{M}_5\text{Si}_3\text{X}$ переходных металлов, а также для алюмокарбидов и алюмонитридов. По-видимому, это самая распространенная структура тройных соединений в рассматриваемых системах M–X–X'. Ее элементарная ячейка включает две формульные единицы $\text{M}_5\text{Si}_3\text{X}$. В этой структуре атомы переходного металла M занимают позиции 4(d) и 6(g). Атомы кремния также занимают позиции 6(g), но с другими координатами, и располагаются внутри искаженных тригональных призм, образованных двумя атомами металла в позициях (d) и четырьмя атомами металла в позициях (g). Атомы M, занимающие позиции 6(g), образуют октаэдры, внутри которых в позициях 2(b) могут размещаться атомы неметалла X (C, N, O) (см. рис. 10). Каждый октаэдр XM_6 соединяется с двумя соседними октаэдрами противоположными гранями, в результате чего вдоль оси c образуются

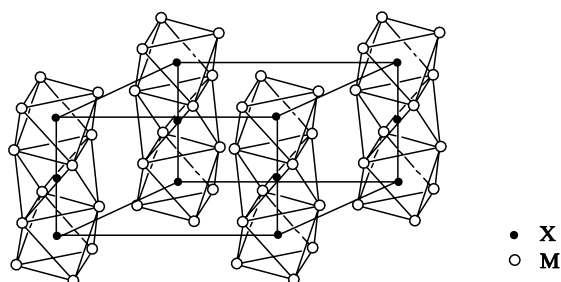


Рис. 10. Заполненная кристаллическая структура типа Mn_5Si_3 (D_{8g}) тройных соединений M_5Si_3X (пр.гр. $P6_3/mcm$). Показаны только атомы переходного металла M в позициях 6(g) и неметаллические атомы внедрения X в позициях 2(b), образующие октаэдры XM_6 . Октаэдры XM_6 соединены между собой двумя гранями и образуют колонки, направленные вдоль оси [001].

параллельные цепочки октаэдров. Важной особенностью фаз со структурой типа D_{8g} является наличие широкой области гомогенности, так как атомы внедрения могут заполнять не все, а только часть октаэдров.

Тетрагональные фазы M_5Si_2X типа W_5Si_3 (β - Nb_5Si_3 , структурный тип D_{8m} (T_1)) и M_5SiX_2 типа Cr_5B_3 (α - Nb_5Si_3 , структурный тип D_{8l} (T_2)) относятся к одной и той же пространственной группе $I4/mcm$ (D_{4h}^{18}) и очень сходны по структуре. Их элементарные ячейки включают по 4 формульные единицы, т.е. 20 атомов металла и 12 атомов неметалла. Для структуры этих фаз характерно обособление атомов кремния, занимающих позиции 8(h), и образование ими локализованных пар атомов Si–Si. Образование таких фаз можно рассматривать как результат замещения кремния в силицидах M_5Si_3 атомами X.

Интересно, что тетрагональные силициды M_5Si_3 очень чувствительны к примесям неметаллических атомов C, B, N, и O, при их введении происходит переход к тройным фазам со структурой типа Mn_5Si_3 (D_{8g}). При таком превращении атомы неметалла X входят в октаэдрические междоузлия подрешетки металла, а вытесняемые атомы кремния занимают места в узлах подрешетки металла. В тетрагональных силикоборидах M_5Si_2B (T_1) атомы бора занимают вакантные позиции в подрешетке кремния, а атомы кремния частично замещают атомы металла в металлической подрешетке.

Фазы со структурой типа D_{8g} наиболее эффективно стабилизируются углеродом, несколько менее эффективно — бором, очень слабо — азотом и совсем не стабилизируются кислородом.

2. Тройные силикоборидные системы M–B–Si

Тройные фазы, образующиеся в системах M–B–Si приведены в табл. 6. Для бора характерна заметная первоначальная растворимость во всех фазах M_5Si_3 , имеющих структуры D_{8g} , D_{8m} и D_{8l} . В чистых силицидах добавка бора приводит к расширению решетки D_{8g} вследствие внедрения бора в незаполненные узлы подрешетки кремния и к сжатию решеток T_1 и T_2 в результате непосредственного замещения атомов кремния бором.

Система Ti–B–Si. В этой системе имеются четыре бориды титана Ti_2B , TiB , TiB_2 и Ti_2B_5 и три силицида титана Ti_5Si_3 , $TiSi$ и $TiSi_2$ (см.⁸). Надежные экспериментальные данные о температурно-концентрационных интервалах существования боридов Ti_2B и Ti_2B_5 отсутствуют. По-видимому, в системе Ti–B–Si существуют псевдобинарные равновесия TiB – $TiSi$, TiB_2 – $TiSi_2$, TiB_2 –Si (или Ti_2B_5 –Si). Весьма вероятно также наличие тройного гексагонального силикоборида Ti_5Si_3B , образующегося из Ti_5Si_3 в результате

Таблица 6. Некоторые тройные соединения в силикоборидных системах переходных металлов IV – VIII групп.^{89–100}

Соединение	Симметрия	Тип структуры ^a	Параметры элементарной ячейки, нм		
			a	b	c
$Ti_5Si_3(B)$	Гексагональная	D_{8g}	—	—	—
$Zr_5Si_3(B)$	»	D_{8g}	0.7788	—	0.5558
$Hf_5Si_3(B)$	»	D_{8g}	0.789	—	0.556
$V_5Si_3B_{0.45}$	»	D_{8g}	0.718	—	0.489
V_5SiB_2	Тетрагональная	$D_{8l}(T_2)$	0.581	—	1.079
$Nb_5Si_3B_2$	Гексагональная	D_{8g}	0.754	—	0.525
$Ta_5Si_3B_2$	»	D_{8g}	0.747	—	0.523
Cr_5Si_3B	»	D_{8g}	0.706	—	0.473
Mo_5SiB_2	Тетрагональная	$D_{8l}(T_2)$	0.601	—	1.103
$W_5(Si,B)_3$	»	$D_{8l}(T_2)$	0.6047	—	1.009
Mn_5SiB_2	»	$D_{8l}(T_2)$	0.561	—	1.044
Fe_5SiB_2	»	$D_{8l}(T_2)$	0.554	—	1.032
$Fe_3Si_{0.2}B_{0.8}$	Ромбическая	D_{011}	0.446	0.536	0.666
$Fe_{4.8}Si_2B$	Тетрагональная	$D_{8m}(T_1)$	0.882	—	0.434
$Co_{4.7}Si_2B$	»	$D_{8m}(T_1)$	0.862	—	0.425
Ni_6Si_2B	Гексагональная	C_{22}	0.6105	—	0.2895

^a D_{8g} — заполненная структура типа Mn_5Si_3 (пр.гр. $P6_3/mcm$), $Z = 2$; $D_{8l}(T_2)$ — структура типа Cr_5B_3 – α - Nb_5Si_3 (пр.гр. $I4/mcm$), $Z = 4$; D_{011} — структура типа Fe_3C (пр.гр. $Pnma$), $Z = 4$; $D_{8m}(T_1)$ — структура типа W_5Si_3 – β - Nb_5Si_3 (пр.гр. $I4/mcm$), $Z = 4$; C_{22} — структура типа Fe_2P (пр.гр. $P\bar{6}2m$), $Z = 3$.

незначительного замещения ($\sim 1 \div 2$ ат.%) атомов кремния бором.

Система Zr–B–Si. На диаграмме состояния тройной системы Zr–B–Si (рис. 11) показано восемь двойных соединений циркония:⁹³ три борида ZrB , ZrB_2 , ZrB_{12} и пять силицидов Zr_2Si , Zr_5Si_3 (Zr_3Si_2), Zr_4Si_3 , $ZrSi$ и $ZrSi_2$. Наличие борида ZrB при 1623 К сомнительно, так как он может существовать в узком температурном интервале и разлагается уже при 1500 К. Кроме того, на диаграмме не указаны бориды кремния SiB_3 , SiB_4 и SiB_6 . В дибориде циркония ZrB_2 до 20 ат.% бора может замещать кремний, т.е. образуется ограниченный твердый раствор $ZrSi_2$ в ZrB_2 – $Zr(B,Si)_2$. Важной особенностью системы Zr–B–Si является наличие тройного гексагонального соединения $Zr_5Si_3(B)$, содержащего от 5 до 8 ат.% бора. На фазовой диаграмме этой системы (см. рис. 11) показаны десять псевдобинарных равновесий: $Zr(B,Si)_2$ –Zr, $Zr(B,Si)_2$ – $ZrSi$, $Zr(B,Si)_2$ – $Zr_5Si_3(B)$, $Zr(B,Si)_2$ – $ZrSi_2$, $Zr(B,Si)_2$ –Si, $Zr_5Si_3(B)$ –Zr, $Zr_5Si_3(B)$ – Zr_2Si , $Zr_5Si_3(B)$ – Zr_3Si_2 , $Zr_5Si_3(B)$ – Zr_4Si_3 и $Zr_5Si_3(B)$ – $ZrSi$. По-видимому, существуют еще три псевдобинарных равновесия $Zr(B,Si)_2$ с боридами кремния SiB_3 , SiB_4 и SiB_6 .

Система Hf–B–Si. В системе имеются бориды HfB , HfB_2 и силициды Hf_5Si_3 , $HfSi$ и $HfSi_2$, а также соединение $Hf_5Si_3(B)$ с небольшим (2–3 ат.%) содержанием бора, замещающего кремний.⁸

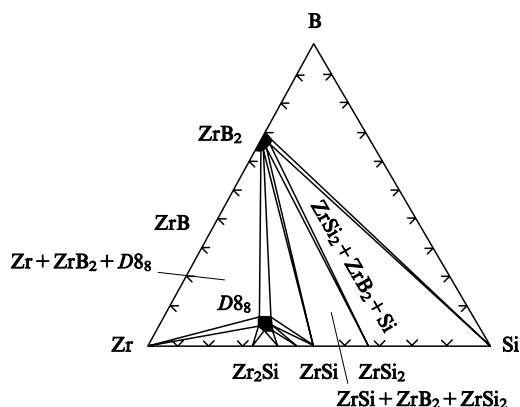


Рис. 11. Изотермическое сечение системы Zr–B–Si при 1623 K (темным выделены однофазные области гомогенности).⁹³

Система V–B–Si. Исследования^{90,91} посвящены изучению тройной системы V–B–Si. Авторы работы⁹⁰ предложили схему триангуляции V-угла (V–VB–VSi) диаграммы состояния системы V–B–Si, в которой имеются два тройных соединения: $V_5Si_3B_{0.45}$ с гексагональной решеткой и V_5SiB_2 (тип T_2) с тетрагональной решеткой (см. табл. 6). Первое из этих соединений имеет структурный тип $D8_8$ и образуется в результате частичного замещения атомов кремния в силициде V_5Si_3 атомами бора. В системе существуют шесть псевдобинарных равновесий: V_2B – V_5SiB_2 , VB – V_5SiB_2 , V_3Si – V_5SiB_2 , $V_5Si_3B_{0.45}$ – V_5SiB_2 , V_3Si – $V_5Si_3B_{0.45}$ и V_5Si_3 – $V_5Si_3B_{0.45}$ — и можно ожидать, что обнаружатся еще шесть псевдобинарных равновесий — VB – $V_5Si_3B_{0.45}$, VSi_2 – $V_5Si_3B_{0.45}$, VB – VSi_2 , V_3B_4 – VSi_2 , VB_2 – VSi_2 и VB_2 –Si.

Система Nb–B–Si. Диаграмма состояния системы Nb–B–Si изучена достаточно подробно.⁹² В этой системе имеется десять двойных соединений (бориды ниобия — Nb_3B_2 , NbB , Nb_3B_4 , NbB_2 , силициды ниобия — Nb_4Si , Nb_5Si_3 , $NbSi_2$ и бориды кремния — SiB_3 , SiB_4 и SiB_6) и два тройных соединения, образующихся на основе Nb_5Si_3 , а именно Nb_5Si_3B со структурой типа $D8_8$ и Nb_5SiB_2 со структурой типа $D8_7$. Оба тройных соединения имеют довольно протяженные области гомогенности, причем неметаллическая подрешетка этих силикоборидов может наряду с атомами бора и кремния содержать значительное число вакансий. В бориде NbB_2 , имеющем область гомогенности, может растворяться до 2 ат.% кремния.

Система Ta–B–Si. Фазовая диаграмма состояния тройной системы Ta–B–Si изучена в работах^{90,94}. Она в значительной степени подобна диаграмме системы Nb–B–Si, но отличается от нее большим числом двойных (двенадцать) и тройных (три) соединений. Две тройные фазы (типа $D8_8$ и T_2) образуются на основе силицида Ta_5Si_3 , еще одна тройная фаза — на основе Ta_2Si .

Система Cr–B–Si. Эта система содержит шесть боридов хрома, четыре силицида хрома и две тройные фазы со структурами $D8_8$ и T_1 ; фаза со структурой T_2 является ограниченным твердым раствором кремния в бориде Cr_5Si_3 (см.⁹⁵). Тройная фаза Cr_5Si_3B (тип $D8_8$) (см. табл. 6) практически не имеет области гомогенности.

Система Mo–B–Si. Фазовые равновесия в этой системе (рис. 12,а) исследованы в работах^{91,96,97}. Диаграмма состояния системы Mo–B–Si проще аналогичной диаграммы системы с хромом, так как содержит меньше двойных соединений. Имеются две тройные фазы со структурами типа T_1 и T_2 , а тройной фазы со структурой типа $D8_8$ уже нет. Показано, что кремний не растворяется в бориде молибдена Mo_2B , MoB , Mo_2B_5 , а бор — в $MoSi_2$ (см.⁹⁷).

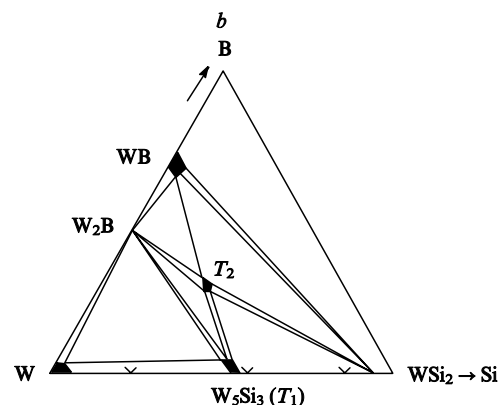
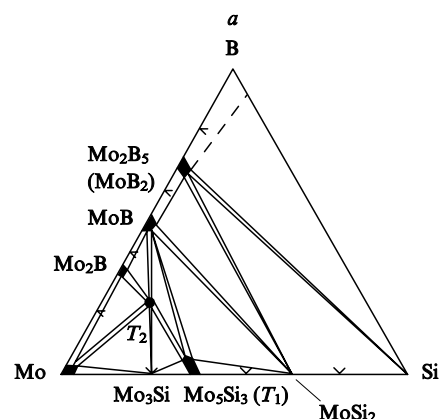


Рис. 12. Изотермические сечения системы Mo–B–Si (а) при 1873 K и системы W–B–Si (б) при 2073 K; темным выделены однофазные области гомогенности.⁹¹

Система W–B–Si. В системе W–B–Si имеются две тройные фазы — $W_{10}Si_3B_3$ ($W_5(Si,B)_3$) со структурой типа T_2 и W_5Si_2B со структурой типа T_1 (рис. 12,б).⁹¹

Система Mn–B–Si. В системе Mn–B–Si обнаружено тройное соединение Mn_5SiB_2 с тетрагональной структурой типа T_2 (см. табл. 6), находящееся в равновесии с гексагональным силицидом Mn_5Si_3 (см.⁹⁹).

Система Fe–B–Si. Фазовые равновесия в тройной системе Fe–B–Si подробно изучены в Fe-угле диаграммы состояния.^{98,99} В этой системе обнаружены четыре тройные фазы: Fe_5SiB_2 со структурой типа T_2 и с небольшой областью гомогенности, образующейся при взаимном замещении $B \leftrightarrow Si$; $Fe_{4.8}Si_2B$ со структурой типа T_1 ; $Fe_3(Si,B)$ (по составу отвечающая $Fe_3Si_{0.2}B_{0.8}$) со структурой цементита Fe_3C и с небольшой областью гомогенности; $Fe_2(Si,B)$ (по составу отвечающая $Fe_2Si_{0.4}B_{0.6}$) с неизвестной структурой (рис. 13). Найдено, что в Fe_5Si_3 может растворяться небольшое количество бора. Остальные двойные бориды и силициды железа совершенно не растворимы друг в друге.

Система Co–B–Si. В системе имеется только одна тройная фаза $Co_{4.7}Si_2B$ со структурой типа T_1 и с небольшой областью гомогенности. В равновесии с ней находятся бориды кобальта CoB , Co_2B и силициды кобальта $CoSi$ и Co_2Si ; кроме того, имеются еще псевдобинарные равновесия CoB – $CoSi$ и Co_2B – Co_2Si (см.⁹⁸).

Система Ni–B–Si. В этой системе обнаружено тройное соединение Ni_6Si_2B с гексагональной структурой типа $C22$, изоморфное фосфидам Mn_2P , Fe_2P и Ni_2P (см. табл. 6).

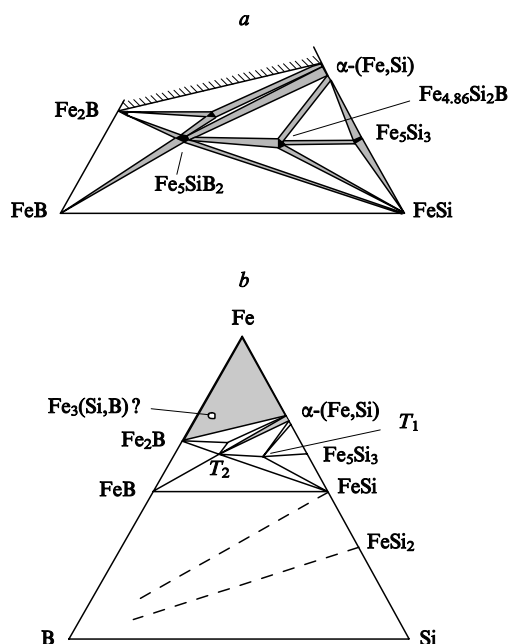


Рис. 13. Диаграмма состояния и изотермическое сечение системы Fe–B–Si при 1273 К; темным выделены однофазные области, заштрихованы двухфазные области.⁹⁹
 а — сечение в области силикоборидов с содержанием железа от 50 до 70 ат.%; б — контуры диаграммы состояния всей тройной системы Fe–B–Si.

3. Тройные карбосилицидные системы М–Si–C

Атомный радиус углерода невелик (~ 0.077 нм), поэтому в соединениях с переходными металлами углерод всегда выступает как элемент внедрения и размещается в междоузлиях подрешетки металла. Кремний, являющийся аналогом углерода в периодической системе, имеет значительно больший атомный радиус ~ 0.117 нм. В соединениях с переходными металлами IV и V групп, атомы которых имеют достаточно большой размер, кремний может выступать как элемент внедрения; силициды других переходных металлов занимают промежуточное положение между соединениями внедрения и интерметаллидами. Таким образом, кремний может входить в металлическую решетку или как элемент внедрения, или как элемент замещения. Эта же двойственность кремния проявляется в карбосилицидах переходных металлов.

Для большинства систем М–Si–C характерно образование тройных гексагональных фаз типа $M_5Si_3(C)$, подобных силикоборидным тройным фазам $M_5Si_3(B)$ с заполненной структурой типа Mn_5Si_3 (D_{8h}). Основные тройные карбосилицидные фазы приведены в табл. 7. Обзоры по фазовым диаграммам ряда тройных систем М–Si–C можно найти в работах^{101–103}.

а. Карбосилициды переходных металлов IV–VI групп

Система Ti–Si–C. Кинетику и термодинамику реакций силицидов титана с углеродом впервые изучили авторы работы⁹⁰. По их данным карбид титана TiC_x находится в равновесии с карбидом кремния SiC и силицидами титана Ti_5Si_3 , $TiSi$ и $TiSi_2$, а SiC — в равновесии с $TiSi_2$. Показано,⁸⁹ что добавка углерода стабилизирует гексагональную фазу Ti_5Si_3 и приводит к образованию тройной фазы $Ti_5Si_3C_x$, содержащей (по данным работы¹⁰¹) до 11 ат.% углерода. Фаза Ti_5Si_3C относится к группе тройных силикоборидов и карбосилицидов M_5Si_3X с гексагональной структурой типа

Таблица 7. Некоторые тройные соединения в карбосилицидных системах переходных металлов IV–VIII групп.

Соединение	Параметры элементарной ячейки, нм			Ссылки
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
$Ti_5Si_3C_x$	—	—	—	89, 101–103
Ti_3SiC_2 ^a	0.3064–0.3068	—	1.7646–1.7669	104–106
$Zr_5Si_3C_x$	0.7914–0.7909	—	0.5559–0.5579	89, 107
$V_5Si_3C_x$	0.7135	—	0.4842	107
$Nb_5Si_3C_x$	0.7536	—	0.5249	107
$Ta_{4.8}Si_3C_{0.5}$	0.7494	—	0.5242	108
$Cr_{5-x}Si_{3-y}C_{x+y}$	0.6993	—	0.4726	109
$Cr_{5\pm 0.2}Si_{3\pm 0.1}C_x$ ($0.25 < x < 1.05$)	0.6980–0.6983	—	0.4726–0.4737	110
$Mo_{5-x}Si_{3-y}C_{x+y}$	0.7285	—	0.5030	109
$Mo_{4.8}Si_3C_{0.6}$	0.7286	—	0.5046	111
Mo_5Si_3C	0.7303	—	0.5057	112
$W_{5-x}Si_{3-y}R$ ^b	0.7205	—	0.4850	109
$U_3Si_2C_3$ ^c	0.3598	0.3535	1.896	113, 114
$U_{20}Si_{16}C_3$ ^c	1.0385	—	0.8013	113, 115
$U_3Si_2C_x$ ^c	0.7306	—	0.3901–0.3942	116
$Mn_5Si_3C_x$	0.6915	—	0.4823	117
Mn_8Si_2C	—	—	—	117
Mn_5SiC	—	—	—	117

Примечание. Все приведенные в таблице тройные соединения, исключая Mn_8Si_2C и Mn_5SiC (структура которых неизвестна), Ti_3SiC_2 и тройные фазы урана, имеют гексагональную заполненную структуру типа Mn_5Si_3 (D_{8h}) с пространственной группой $P6_3/mcm$, $Z = 2$.

^a Соединение имеет гексагональную структуру и принадлежит к пространственной группе $P6_3/mmc$, $Z = 2$.

^b $R = (C, N, O)_{x+y}$.

^c $U_3Si_2C_3$ имеет ромбическую симметрию, $Z = 2$; $U_{20}Si_{16}C_3$ имеет гексагональную симметрию, $Z = 1$; $U_3Si_2C_x$ — тетрагональный (пр.гр. $P4/mbm$) твердый раствор углерода в U_3Si_2 , $Z = 2$.

D_{8h} . В системе Ti–Si–C существует еще одно тройное соединение Ti_3SiC_2 с гексагональной структурой (пр.гр. $P6_3/mmc$) (рис. 14).^{101–103} В этом соединении атомы углерода занимают октаэдрические пустоты в октаэдрах, образуемых атомами титана. Каждый октаэдр CTi_6 соединяется с соседними октаэдрами девятью ребрами таким образом, что один октаэдрический слой накладывается на другой (см. рис. 14, б). Половина всех атомов титана находится в середине двойного октаэдрического слоя и каждый из этих атомов принадлежит шести октаэдрам одновременно. Остальные атомы титана находятся на верхней и нижней поверхностях двойного октаэдрического слоя и каждый из них принадлежит трем соседним октаэдрам. Химическая формула двойного октаэдрического слоя Ti_3C_2 . Октаэдрические слои содержат закрытые и открытые тетрагональные междоузлия, причем открытые тетрагональные пустоты одного двойного октаэдрического слоя расположены над такими же пустотами другого двойного октаэдрического слоя. Атомы кремния размещаются посередине между центрами тетраэдрических пустот соседних двойных октаэдрических слоев и тоже образуют слой.

Карбосилицид Ti_3SiC_2 находится в равновесии с карбидами TiC_x и SiC , дисилицидом $TiSi_2$ и тройной фазой Ti_5Si_3C .

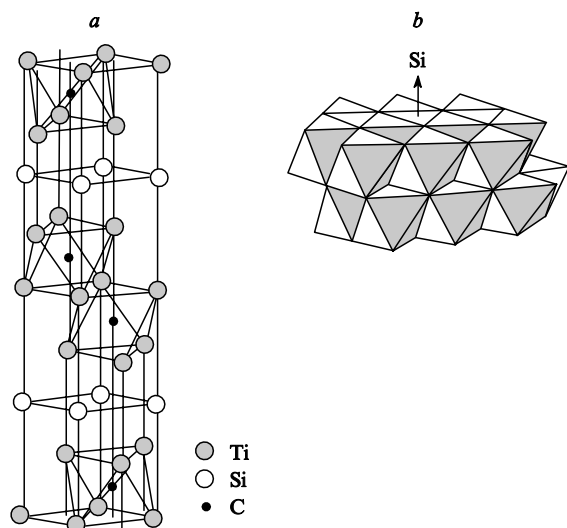


Рис. 14. Кристаллическая структура карбосилицида титана Ti_3SiC_2 . *a* — элементарная ячейка (пр.гр. $P6_3/mmc$) с выделенными октаэдрами CTi_6 ; *b* — двойной слой октаэдров CTi_6 , соединенных между собой девятью ребрами; атомы кремния располагаются над центрами открытых тетраэдрических пустот.

Фазовые равновесия в системе $\text{Ti}-\text{Si}-\text{C}$ при 1373 и 1523 К изучались в работах ^{118, 119}. В работе ¹²⁰ тройные соединения и многофазные материалы, присутствующие в системе $\text{Ti}-\text{Si}-\text{C}$, изучены с помощью оже-спектроскопии. Изотермические сечения системы $\text{Ti}-\text{Si}-\text{C}$ при 1473 (см.¹²¹) и 1523 К (см.^{118, 119}) очень близки. При более низкой температуре 1373 К появляется силицид титана Ti_3Si , находящийся в равновесии с $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{C}$ и твердым раствором Si и C в $\beta\text{-Ti}$.

Схематическая фазовая диаграмма системы $\text{Ti}-\text{Si}-\text{C}$, не учитывающая реально существующих тройных фаз, приведена в статье ¹²².

Совместимость фаз в системе $\text{Ti}-\text{Si}-\text{C}$ при температуре 1473–1773 К в условиях всестороннего сжатия под давлением $(1-2) \cdot 10^8$ Па была изучена авторами работы ¹²³. При высоком давлении силицид Ti_3Si становится устойчивым и растворяет до 9 ат. % углерода (в отсутствие внешнего давления Ti_3Si при тех же температурах разлагается на TiC_y , Ti_5Si_3 и твердый раствор кремния и углерода в титане). Интересно, что при высоком давлении углерод не растворяется в силициде Ti_5Si_3 , хотя в обычных условиях растворимость углерода в нем достигает 11 ат. %.

Система $\text{Zr}-\text{Si}-\text{C}$. Первая схема триангуляции фазовой диаграммы тройной системы $\text{Zr}-\text{Si}-\text{C}$ была предложена в работе ¹⁰⁸. Согласно данным исследования ⁸⁹ в силициде Zr_5Si_3 растворяется значительное количество углерода и образуется тройная фаза $\text{Zr}_5\text{Si}_3\text{C}_x$. В системе $\text{Zr}-\text{Si}-\text{C}$ имеются семь двойных соединений (карбиды ZrC_y и SiC , силициды Zr_2Si , $\text{Zr}_5\text{Si}_3(\text{Zr}_3\text{Si}_2)$, Zr_5Si_4 , ZrSi и ZrSi_2) и одна тройная фаза $\text{Zr}_5\text{Si}_3\text{C}_x$. Карбид кремния находится в равновесии с ZrC_y , ZrSi_2 и ZrSi , карбид циркония ZrC_y — в равновесии с SiC , ZrSi , Zr_2Si и $\text{Zr}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ (см.¹⁰¹). Псевдобинарные равновесия связывают тройную фазу также с силицидами Zr_2Si , $\text{Zr}_5\text{Si}_3(\text{Zr}_3\text{Si}_2)$, Zr_5Si_4 и ZrSi . Изотермическое сечение тройной системы $\text{Zr}-\text{Si}-\text{C}$ при 1573 К изучено в работе ¹²⁴.

Система $\text{Hf}-\text{Si}-\text{C}$. Согласно данным работ ^{101–103} фазовые диаграммы этой и предыдущей систем аналогичны. Отличия связаны с тем, что карбид гафния HfC_y находится в равновесии с HfSi_2 , поэтому псевдобинарное равновесие $\text{SiC}-\text{HfSi}$ отсутствует. Учитывая данные о стабилизации углеродом гексагональных фаз со структурой типа Mn_5Si_3 ($D8_8$), а также аналогию фазовых диаграмм $\text{Hf}-\text{Si}-\text{C}$ и

$\text{Zr}-\text{Si}-\text{C}$, можно предположить, что в системе $\text{Hf}-\text{Si}-\text{C}$ имеется тройная фаза $\text{Hf}_5\text{Si}_3\text{C}_x$.

Система $\text{V}-\text{Si}-\text{C}$. В двойных системах $\text{V}-\text{C}$, $\text{Nb}-\text{C}$ и $\text{Ta}-\text{C}$ в узком концентрационном и температурном (при $1200 \text{ K} < T < 1800 \text{ K}$) интервалах образуются ромбоэдрические ζ -фазы состава M_4C_3 (см.^{125, 126}). Карбиды $\zeta\text{-M}_4\text{C}_3$ не удается выделить как отдельную самостоятельную фазу, поэтому равновесия с ними в тройных карбосилицидных системах ванадия, ниобия и тантала не обсуждаются.

Ванадий образует с кремнием три силицида — V_3Si , V_5Si_3 и VSi_2 . Благодаря растворимости в V_5Si_3 до 10 ат. % углерода образуется тройная фаза $\text{V}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ (см.^{101, 107}), которая находится в равновесии с карбидами SiC и VC_y и силицидами V_5Si_3 и VSi_2 . Помимо этого в системе $\text{V}-\text{Si}-\text{C}$ имеются еще пять псевдобинарных равновесий: $\text{SiC}-\text{VSi}_2$, $\text{SiC}-\text{VC}_y$, $\text{VC}_y-\text{V}_5\text{Si}_3$, $\text{V}_2\text{C}_y-\text{V}_5\text{Si}_3$ и $\text{V}_2\text{C}_y-\text{V}_3\text{Si}$. Фазовые диаграммы тройной системы $\text{V}-\text{Si}-\text{C}$ приведены в работах ^{122, 127}.

Система $\text{Nb}-\text{Si}-\text{C}$. В системе $\text{Nb}-\text{Si}-\text{C}$ карбид NbC_y находится в равновесии с двумя силицидами NbSi_2 и Nb_5Si_3 и с карбидом кремния SiC (см.^{101, 108}), а также с тройной фазой $\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ (см.¹⁰⁷). Количество углерода, растворенного в фазе $\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{C}_x$, по-видимому, меньше, чем в аналогичной фазе $\text{V}_5\text{Si}_3\text{C}_x$. Тройная фаза $\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ находится в равновесии с NbC_y и с силицидами ниобия NbSi_2 и Nb_5Si_3 , а карбиды SiC и Nb_2C_y находятся в равновесии с NbSi_2 и Nb_5Si_3 соответственно. Фазовая диаграмма тройной системы $\text{Nb}-\text{Si}-\text{C}$ построена в работе ¹²¹.

Система $\text{Ta}-\text{Si}-\text{C}$. Фазовые равновесия в этой системе изучались неоднократно.^{89, 101, 108, 127} Изотермические сечения фазовой диаграммы системы $\text{Ta}-\text{Si}-\text{C}$ при температурах 1273 (см.¹²⁷), 1823 (см.⁸⁹) и 1873 К (см.⁸⁹) практически идентичны. Все исследователи отмечают существование в этой системе тройной фазы $\text{Ta}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ ($\text{Ta}_{4.8}\text{Si}_3\text{C}_{0.5}$) с гексагональной заполненной структурой типа Mn_5Si_3 ($D8_8$).¹⁰⁸ Эта фаза изоморфна стабилизированному углеродом гексагональному силициду Ta_5Si_3 (чистый силицид Ta_5Si_3 имеет тетрагональную структуру) и образует с ним непрерывный ряд твердых растворов. Фаза $\text{Ta}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ находится в равновесии с карбидами TaC_y , Ta_2C_y и силицидами Ta_2Si , Ta_5Si_3 и TaSi_2 . В системе имеются еще пять псевдобинарных равновесий: $\text{SiC}-\text{TaSi}_2$, $\text{SiC}-\text{TaC}_y$, $\text{TaC}_y-\text{TaSi}_2$, $\text{Ta}_2\text{C}_y-\text{Ta}_2\text{Si}$ и $\text{Ta}_2\text{C}_y-\text{Ta}_3\text{Si}$.

Система $\text{Cr}-\text{Si}-\text{C}$. В этой системе при 1673 К существуют восемь двойных соединений (SiC , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 , CrSi_2 , CrSi , Cr_5Si_3 и Cr_3Si),¹¹⁰ тройная фаза $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}_x$, обладающая областью гомогенности,^{109, 110} твердый раствор кремния в хrome $\text{Cr}(\text{Si})$ и твердый раствор замещения кремния углеродом на основе силицида Cr_5Si_3 . Тройная фаза $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ имеет гексагональную структуру типа $D8_8$ и находится в равновесии с карбидами кремния SiC и хрома Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , силицидами хрома CrSi , Cr_5Si_3 , а также твердым раствором замещения на основе Cr_3Si . Твердый раствор на основе Cr_3Si находится в равновесии с карбидами Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6 и твердым раствором кремния в хrome $\text{Cr}(\text{Si})$. Кроме того, имеются еще четыре равновесия: $\text{SiC}-\text{CrSi}_2$, $\text{SiC}-\text{CrSi}$, $\text{SiC}-\text{Cr}_3\text{C}_2$ и $\text{Cr}_{23}\text{C}_6-\text{Cr}(\text{Si})$. Диаграмма фазовых равновесий в системе $\text{Cr}-\text{Si}-\text{C}$ приведена в работе ¹²².

Авторы исследования ¹⁰⁹ полагали, что образование тройной фазы $\text{Cr}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ происходит в результате замещения углеродом атомов хрома и кремния. Однако позже было показано,¹¹⁰ что параметры и объем элементарной ячейки тройной фазы $\text{Cr}_{5 \pm 0.2}\text{Si}_{3 \pm 0.1}\text{C}_x$ ($0.25 < x < 1.05$) увеличиваются с ростом x . Это означает, что углерод не замещает атом Cr или Si, как считали в работе ¹⁰⁹, а располагается в незаполненных октаэдрических междоузлиях структуры типа $D8_8$ данного соединения. О заполнении атомами углерода октаэдрических междоузлий металлической подрешетки фаз $\text{M}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ со структурой типа $D8_8$ свидетельствуют также данные статьи ¹¹¹.

Система Mo–Si–C. Первый вариант фазовой диаграммы состояния тройной системы Mo–Si–C был предложен в работе¹⁰⁸. Эта диаграмма достаточно правильно отражает все особенности рассматриваемой системы, включая существование устойчивого тройного гексагонального соединения, для которого был предложен состав $\text{Mo}_4\text{Si}_3\text{C}$, с большой областью гомогенности и с температурой конгруэнтного плавления ~ 2340 К. Тройное соединение находится в равновесии с углеродом, карбидами SiC, MoC_x (Mo_3C_2), Mo_2C и силицидами MoSi_2 и Mo_5Si_3 (Mo_3Si_2); карбид кремния SiC находится в равновесии с MoSi_2 , а карбид молибдена Mo_2C — в равновесии с Mo_5Si_3 (Mo_3C_2) и Mo_3Si (см.¹²⁸).

В работе¹¹² было показано, что тройной карбосилицид молибдена имеет стехиометрический состав $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ и относится к общему для систем M–Si–X (X — В, С, N) типу тройных гексагональных фаз $\text{M}_5\text{Si}_3\text{X}$; область гомогенности $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}$ значительно меньше, чем указанная в работе¹²⁸. В работе¹¹² приведено изотермическое сечение системы Mo–Si–C при 1473 К. Согласно данным исследования¹¹² при 1473 К карбид кремния SiC находится в равновесии с Mo_5Si_3 , а псевдобинарное равновесие MoSi_2 – $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ отсутствует.

Причина расхождения результатов работ^{112, 128} по этим псевдобинарным равновесиям может быть выяснена в процессе дополнительных исследований фазовых соотношений в системе Mo–Si–C. Изотермическое сечение системы Mo–Si–C при 1873 К (см.¹²⁸) практически совпадает с сечением при 1673 К, предложенным в работе⁸⁵.

Предполагалось,¹⁰⁹ что в тройном карбосилициде молибдена $\text{Mo}_{5-x}\text{Si}_{3-y}\text{C}_{x+y}$ атомы углерода замещают атомы молибдена и кремния, однако авторы статьи¹¹¹ показали, что такое замещение отсутствует и в $\text{Mo}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ атомы углерода располагаются в октаэдрических междоузлиях, образованных атомами молибдена.

Система W–Si–C. В системе W–Si–C нет тройных соединений,¹⁰⁸ однако при наличии небольшого количества азота или кислорода возникает квазитройная гексагональная фаза $\text{W}_{5-x}\text{Si}_{3-y}(\text{C}, \text{N}, \text{O})_{x+y}$ (см.¹⁰⁹). В отсутствие примесей азота или кислорода в системе W–Si–C при 2073 К существуют псевдобинарные равновесия только между двойными соединениями: SiC– WSi_2 , SiC– W_5Si_3 , SiC–WC, WC– W_5Si_3 и W_2C – W_5Si_3 (см.⁴⁹). Вывод авторов статьи¹⁰⁹ о замещении в тройной фазе атомов вольфрама и кремния атомами внедрения (C, N, O) не верен, так как в соединениях $\text{M}_5\text{Si}_3\text{X}$ со структурой типа D_{8h} атомы углерода и азота ведут себя как элементы внедрения и размещаются в октаэдрических междоузлиях, образованных атомами металла.^{110, 111}

Система U–Si–C. Фазовые равновесия в этой системе при 1000–1773 К в атмосфере аргона были изучены в работе¹¹³. В системе U–Si–C наблюдали два тройных соединения — $\text{U}_3\text{Si}_2\text{C}_3$ и $\text{U}_{20}\text{Si}_{16}\text{C}_3$ с ромбической и гексагональной кристаллической решетками соответственно (см. табл. 7).^{114, 115} Исследования^{113, 116} показали также, что в силициде U_3Si_2 растворяет до 4 ат.% углерода, образуя твердый раствор внедрения $\text{U}_3\text{Si}_2\text{C}_x$. В системе U–Si–C при 1100 К (рис. 15) тройное соединение $\text{U}_3\text{Si}_2\text{C}_3$ находится в равновесии с UC, SiC и U_3Si_5 ; карбид кремния SiC — с U_2C_3 , UC, U_3Si_5 , USi_2 и USi_3 ; карбид урана UC сосуществует с U_3Si , $\text{U}_3\text{Si}_2\text{C}_x$, $\text{U}_{20}\text{Si}_{16}\text{C}_3$ и U_3Si_5 ; карбосилицид $\text{U}_{20}\text{Si}_{16}\text{C}_3$ — с $\text{U}_3\text{Si}_2\text{C}_x$, USi и U_3Si_5 , а U_3Si — с $\text{U}_3\text{Si}_2\text{C}_x$.

Позже в работе¹¹⁶ были изучены фазовые равновесия в сплавах с большим содержанием урана при 1023–1223 К. При температуре ниже 1090 К фазовые равновесия в области U–UC– USi такие же, как на диаграмме, приведенной на рис. 15, при 1100–1150 К псевдобинарное равновесие UC– U_3Si исчезает и появляется равновесие U– $\text{U}_3\text{Si}_2\text{C}_x$, при температуре выше 1200 К силицид U_3Si и равновесие U_3Si – $\text{U}_3\text{Si}_2\text{C}_x$ не существуют.^{116, 129} Согласно данным работы¹¹⁶, растворимость углерода в U_3Si_2 достигает 4 ат.%. При растворении углерода параметр c элементарной

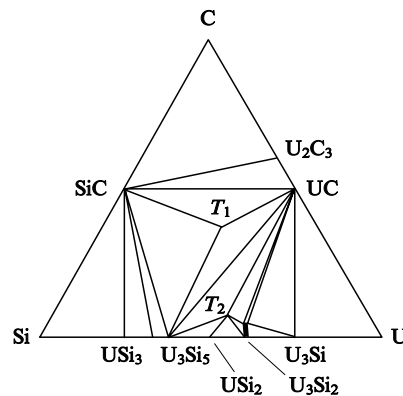


Рис. 15. Изотермическое сечение системы U–Si–C при 1100 К (темным выделена область гомогенности твердого раствора $\text{U}_3\text{Si}_2\text{C}_x$).¹¹³ $T_1 = \text{U}_3\text{Si}_2\text{C}_3$, $T_2 = \text{U}_{20}\text{Si}_{16}\text{C}_3$.

ячейки силицида U_3Si_2 увеличивается на 0.0042 нм, достигая величины 0.3942 нм. Максимальная растворимость углерода в силициде U_3Si при 1083 К составляет 0.15 ат.% (см.¹³⁰).

6. Карбосилициды переходных металлов VII и VIII групп

Система Mn–Si–C. Фазовая диаграмма этой системы (рис. 16,а) помимо восьми двойных соединений содержит тройные фазы $\text{Mn}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ (твердый раствор углерода в Mn_5Si_3), $\text{Mn}_8\text{Si}_2\text{C}$ и Mn_5SiC (см.^{101–103}). Карбид кремния находится в равновесии с силицидами $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ и MnSi и с тройными фазами $\text{Mn}_5\text{Si}_3\text{C}_x$, $\text{Mn}_8\text{Si}_2\text{C}$ и, возможно, с Mn_5SiC . Параметры элементарной ячейки тройной фазы $\text{Mn}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ больше, чем параметры элементарной ячейки силицида Mn_5Si_3 (см.¹⁰⁷); это означает, что углерод размещается в октаэдрических междоузлиях, образуемых атомами марганца. Гексагональная фаза $\text{Mn}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ со структурой типа D_{8h} находится в равновесии с MnSi , Mn_5Si_3 , Mn_3Si , Mn_9Si_2 и $\text{Mn}_8\text{Si}_2\text{C}$; фаза $\text{Mn}_8\text{Si}_2\text{C}$ находится в равновесии с Mn_9Si_2 . Псевдобинарные равновесия с участием тройной фазы Mn_5SiC указаны предположительно. Схема фазовых равновесий в системе Mn–Si–C приведена в работе¹²².

Система Re–Si–C. В системе Re–Si–C тройных фаз нет.^{101–103, 131} Схема триангуляции фазовой диаграммы системы Re–Si–C при 1873 К, предложенная в работе¹³¹, содержит четыре псевдобинарных равновесия карбида кремния SiC с рением и тремя силицидами рения. На рис. 16,б представлено изотермическое сечение этой системы при 1273 К, построенное по данным работ^{101–103}; силициды рения находятся в равновесии с углеродом, а карбид SiC — с дисилицидом ReSi_2 .

Авторы статьи¹¹⁷, исследовавшие фазовые равновесия в системах M–Ga–C и M–Ge–C, частично изучали также системы M–Si–C (M = Mn, Re, Fe). В системе Re–Si–C они обнаружили тройную фазу, содержащую 45 ат.% Re, 40 ат.% Si и 15 ат.% C; структура фазы не была определена. Других подтверждений существования в этой системе тройной фазы нет.

Система Fe–Si–C. Фазовые соотношения в системе Fe–Si–C изучались во многих работах, поскольку они связаны с проблемами производства чугуна, стали, разнообразных сплавов на основе железа, огнеупорных материалов. Равновесные и неравновесные фазовые превращения в системе Fe–C существенно усложняются при добавлении кремния, поскольку размеры атома кремния значительно больше, чем атома углерода.

При замещении кремнием железа ферритный твердый раствор стабилизируется и сужается γ -область (твердый

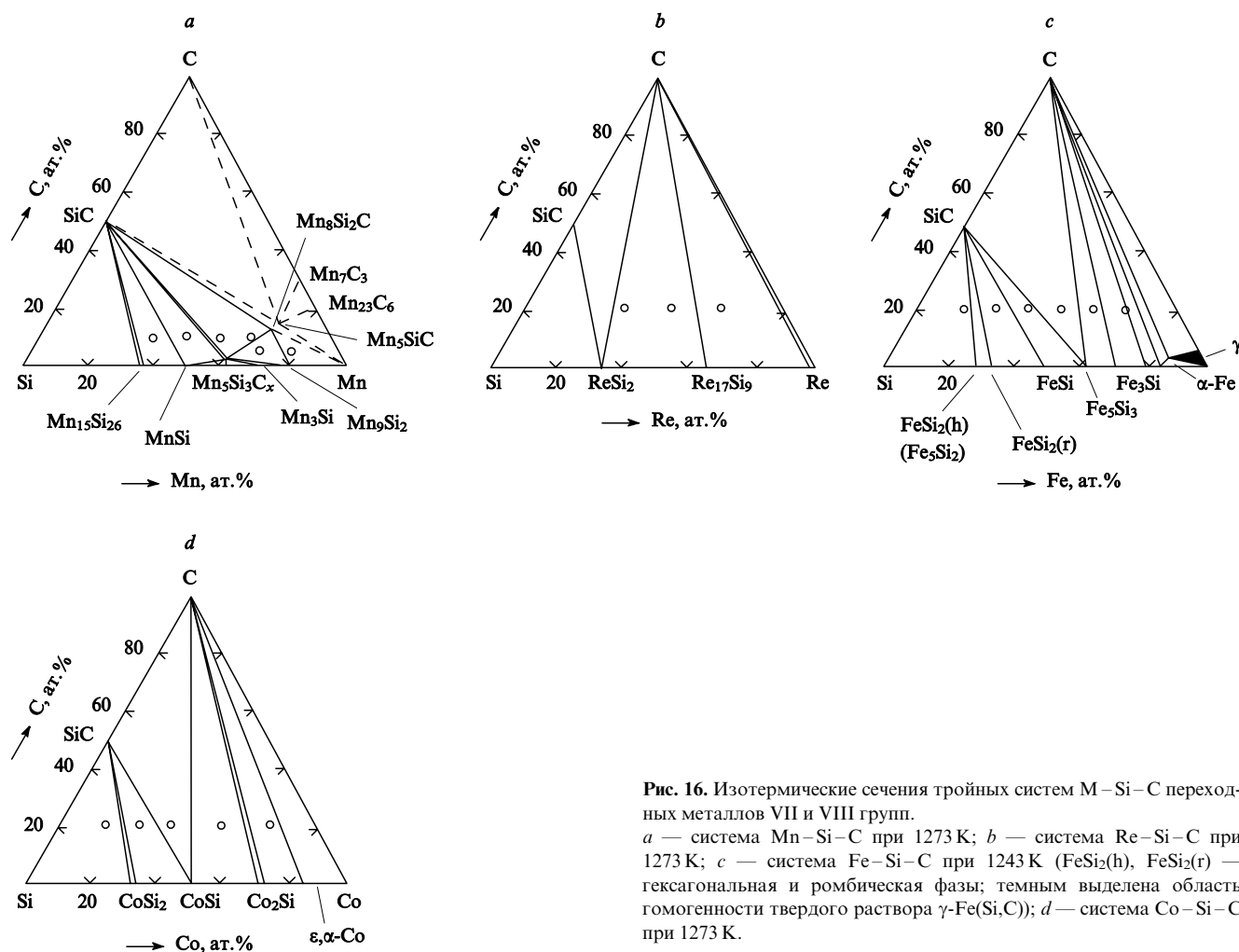


Рис. 16. Изотермические сечения тройных систем М–Si–С переходных металлов VII и VIII групп.

a — система Mn–Si–C при 1273 К; *b* — система Re–Si–C при 1273 К; *c* — система Fe–Si–C при 1243 К (FeSi₂(h), FeSi₂(r) — гексагональная и ромбическая фазы; темным выделена область гомогенности твердого раствора γ-Fe(Si,C)); *d* — система Co–Si–C при 1273 К.

раствор C и Si в Fe). В то же время такое замещение способствует распаду цементита Fe₃C и его графитизации. Стабильная тройная фаза в системе Fe–Si–C, по-видимому, отсутствует. Сообщения о наблюдаемых тройных карбосилицидах железа (например, по данным работы¹¹⁷ в этой системе наблюдали тройную фазу неизвестного состава типа фазы Новотного со структурой D8₈; в работе⁸ упоминается о карбосилициде Fe₁₀Si₂C₃, содержащем около 9 мас.% кремния) относятся, скорее всего, к метастабильной фазе. Возможно даже, что таких метастабильных фаз несколько и кремний в них замещает или железо — (Fe,Si)₃C, или углерод — Fe₃(C,Si). Нельзя исключить также образование тройной метастабильной фазы на основе аустенита.

Последние исследования фазовой диаграммы тройной системы Fe–Si–C при 1123 (см.¹³²) и 1243 К (см.^{101–103}) также не обнаружили устойчивых тройных фаз. В системе Fe–Si–C при температуре ниже 1100 К (температура распада высокотемпературной фазы Fe₅Si₃) карбид кремния находится в равновесии с силицидами FeSi₂, FeSi и Fe₃Si. Выше этой температуры существует равновесный силицид Fe₅Si₃ с гексагональной структурой типа D8₈, а карбид кремния находится в равновесии с дисилицидом FeSi_{2+x}, имеющим область гомогенности, и силицидами FeSi и Fe₅Si₃ (согласно данным работы¹⁰¹ вместо одного равновесия SiC–FeSi_{2+x} существуют два — SiC–Fe₂Si₅ и SiC–FeSi₂(h)). Силициды Fe₅Si₃ и Fe₃Si, а также α-Fe и γ-Fe находятся в равновесии с углеродом. Изотермическое сечение системы Fe–Si–C при 1243 К представлено на рис. 16, *c*. Схема основных фазовых равновесий в этой системе опубликована в работе¹²².

В условиях быстрого охлаждения в системе Fe–Si–C обнаружены две метастабильные кубические фазы неизвестного состава: элементарная ячейка одной из них принадлежит к пространственной группе P4₃32 или P4₃32 и имеет период $a = 0.63$ нм; вторая метастабильная фаза имеет объемно-центрированную кубическую (ОЦК) структуру с периодом $a = 0.89$ нм.¹³³

Система Co–Si–C. В системе Co–Si–C сколько-нибудь устойчивые тройные фазы отсутствуют. Карбид кремния SiC находится в равновесии с силицидами CoSi₂ и CoSi, углерод — с CoSi, Co₂Si и протяженным твердым раствором кремния в кобальте (рис. 16, *d*).^{101–103}

Система Ni–Si–C. Фазовая диаграмма системы Ni–Si–C была исследована и построена при 1123 (см.¹³²) и 1423 К (см.¹³⁴). Тройных соединений в этой системе не обнаружено. При 1123 К карбид кремния SiC находится в равновесии с четырьмя силицидами NiSi₂, NiSi, Ni₃Si₂ и Ni₂Si; Ni₂Si, Ni₅Si₂ (Ni₃₁Si₁₂), Ni₃Si и твердый раствор кремния и углерода в никеле Ni(Si,C) находятся в равновесии с углеродом. При 1423 К трехфазная область SiC–Ni₂Si–C все еще сохраняется. При более высокой температуре силициды Ni₅Si₂ и Ni₃Si уже не существуют и Ni₂Si находится в равновесии непосредственно с твердым раствором Ni(Si,C), а также углеродом и SiC.

При быстром охлаждении в системе Ni–Si–C образуется неравновесная упорядоченная ОЦК-фаза Ni_{67.5}Si_{17.5}C₁₅ с периодом $a = 0.2744$ нм, содержащая 4 ат.% углерода и 15–21 ат.% кремния.¹³⁵

Системы (Ru,Rh,Pd,Os,Ir,Pt)–Si–C. Фазовые равновесия в системах М–Si–C (М = Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) изучены

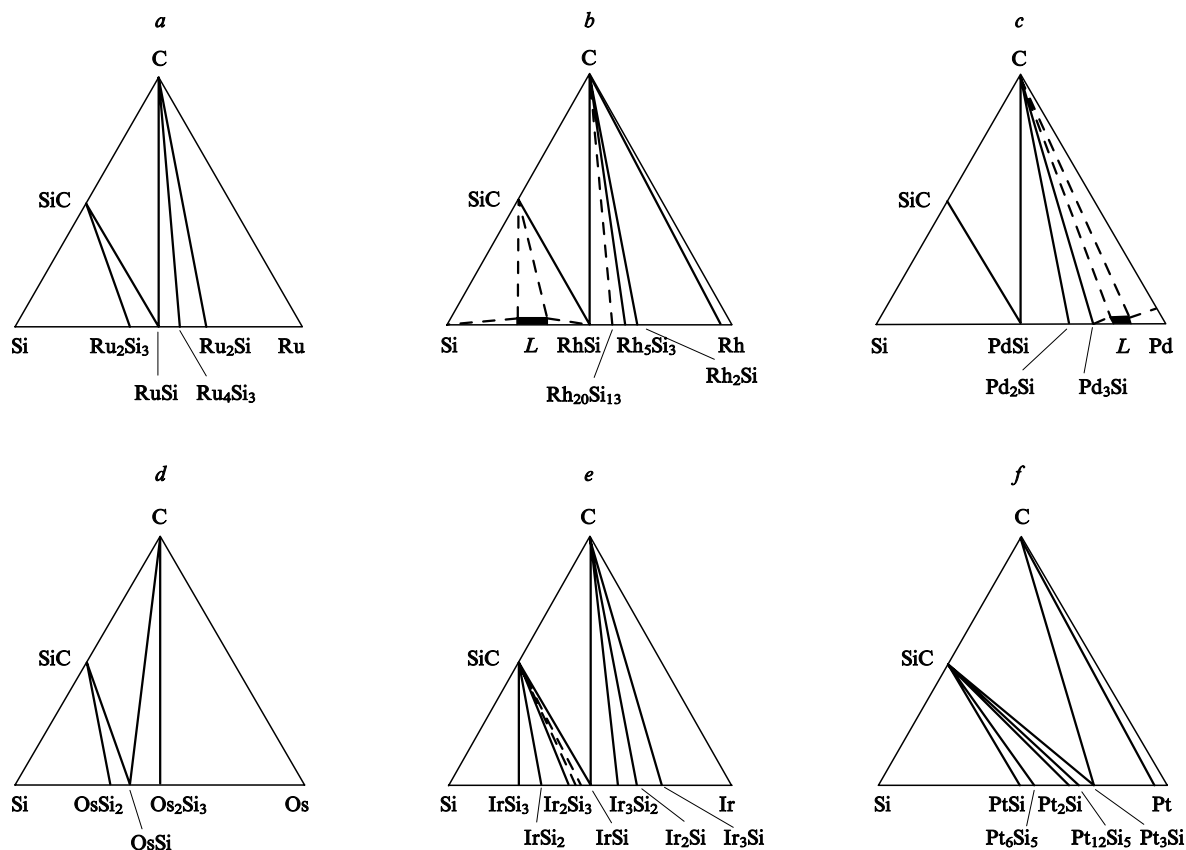


Рис. 17. Диаграммы состояния тройных систем металл платиновой группы – кремний – углерод, темным выделены области существования жидкой фазы.^{103, 131}

авторами статьи¹³¹ и позднее уточнены в работе¹⁰³ (рис. 17). Металлы платиновой группы не образуют карбидов, устойчивые тройные соединения этих металлов с кремнием и углеродом также не существуют, поэтому в системах (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt) – Si – C возможны лишь равновесия между углеродом и карбидом кремния, с одной стороны, и силицидами платиновых металлов, с другой.

В системах Ru – Si – C при 1613, Rh – Si – C при 1443, Pd – Si – C при 1100 и Ir – Si – C при 1613 К существуют трехфазные области SiC – MSi – C. Силициды с наиболее высоким содержанием кремния находятся в равновесии с карбидом кремния SiC, а силициды с большим содержанием металла — в равновесии с углеродом. В системе Rh – Si – C в интервале температур 1770 – 1870 К возможно образование неустойчивой тройной фазы Rh₂SiC, а в системе Pt – Si – C — фазы Pt₃(Si_{2-x}C_x). В последующих работах о таких фазах ничего не сообщалось. Согласно данным статьи¹³⁶ в системе Pt – Si – C при 1073 К карбид кремния SiC находится в равновесии со всеми силицидами платины, а углерод — в равновесии с Pt₃Si, т.е. фазовые равновесия иные, чем по данным работы¹³¹ (см. рис. 17).

4. Тройные силиконитридные системы M – Si – N

Керамика на основе нитрида кремния Si₃N₄ сохраняет высокую твердость, износостойкость и прочность вплоть до высоких температур. Это обеспечивает ее достаточно широкое промышленное применение. Композиционные керамические материалы на основе нитрида кремния обычно содержат также и металлическую составляющую. В связи с этим возникает необходимость изучения фазовых равновесий в тройных системах M – Si – N, образованных переход-

ным металлом M, кремнием и азотом. Обзор исследований тройных систем M – Si – N можно найти в монографии⁸⁰.

В силиконитридных системах M – Si – N, как и в карбосилицидных системах M – Si – C, образуется сравнительно немного тройных фаз; как правило, это фазы M₅Si₃N_x с заполненной структурой типа Mn₅Si₃ (D8₈). Тройные фазы с другой кристаллической структурой присутствуют в силиконитридных системах некоторых редкоземельных металлов и марганца. Структурные характеристики тройных фаз, образующихся в системах M – Si – N, приведены в табл. 8.

а. Силиконитриды переходных металлов III группы

Авторы работы¹⁴⁰ на основе классификации двойных систем M – Si (M = Sc, Y, La → Lu) по составу и кристаллической структуре образующихся силицидов разделили тройные силиконитридные системы M – Si – N на три группы: 1) (La, Ce, Pr, Nd) – Si – N; 2) (Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Y) – Si – N; 3) (Tm, Yb, Lu, Sc) – Si – N. Из каждой группы они выбрали одну тройную систему M – Si – N и изучили фазовые равновесия в ней, предположив, что во всех силиконитридных системах одной группы фазовые равновесия подобны. Это допущение верно лишь в определенных границах: например, в системах Ce – Si – N (первая группа) и Ho – Si – N (вторая группа) авторы не обнаружили тройных соединений, однако в системах La – Si – N и Sm – Si – N, относящихся к этим же группам, найдены тройные соединения LaSi₃N₅ и Sm₃Si₆N₁₁ (см. табл. 8).¹³⁹ Таким образом, полное подобие фазовых равновесий в тройных системах M – Si – N одной группы отсутствует.

Система Sc – Si – N. В работе¹⁴⁰ построены изотермические сечения данной системы при 1073 и 1273 К (рис. 18, а, б). Тройных соединений в системе не найдено. При температуре

Таблица 8. Некоторые тройные фазы в силиконитридных системах переходных металлов III–VII групп.

Соединение	Симметрия и тип структуры	Пространственная группа	Z	Параметры элементарной ячейки, нм			Ссылки
				a	b	c	
LaSi ₃ N ₅	Ромбическая	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	4	0.7838	1.1236	0.4807	137, 138
Sm ₃ Si ₆ N ₁₁	Тетрагональная	—	4	0.9993	—	0.4836	139
Ho ₅ Si ₃ N _x (0 ≤ x ≤ 0.4)	Гексагональная ^a (твердый раствор азота в Ho ₅ Si ₃)	P6 ₃ /mcm	2	0.8356–0.8324	—	0.6273–0.6477	140
Ti ₅ Si ₃ N _x (0 ≤ x ≤ 1.0)	Гексагональная ^a (твердый раствор азота в Ti ₅ Si ₃)	P6 ₃ /mcm	2	—	—	—	119
Zr ₅ Si ₃ N _x (0.1 ≤ x ≤ 0.3)	Гексагональная ^a	P6 ₃ /mcm	2	0.7949	—	0.5573	89, 141
Hf ₅ Si ₃ N _x (x ≤ 0.1)	Гексагональная фаза ^a , стабилизированная азотом	P6 ₃ /mcm	2	0.7801	—	0.5523	141, 142
V ₅ Si ₃ N _x (0.2 ≤ x ≤ 1.0)	Гексагональная ^a	P6 ₃ /mcm	2	0.7121	—	0.4847	89, 141
Nb ₅ Si ₃ N _x (x < 0.3)	»	P6 ₃ /mcm	2	0.7517	—	0.5249–0.5310	89, 108, 141
Ta ₅ Si ₃ N _x (0.3 ≤ x ≤ 1.2)	»	P6 ₃ /mcm	2	0.7501	—	0.5229–0.5246	89, 108, 141
MnSiN ₂	Ромбическая	Pna2 ₁	4	0.5248	0.6511	0.5070	143, 144
MnSiN ₂	»	Pna2 ₁	4	0.5266–0.5268	0.6522–0.6521	0.5074–0.5069	145

^a Гексагональные (пр.гр. P6₃/mcm) фазы M₅Si₃N_x, среди которых есть тройные соединения (M = Zr, Hf, V, Nb, Ta) и твердые растворы (M = Ho, Ti), имеют заполненную структуру типа Mn₅Si₃ (D8₈), Z = 2.

1073 К устойчивы только два силицида скандия — ScSi и Sc₅Si₃. Силициды скандия, кремний и нитрид кремния Si₃N₄ находятся в равновесии с нитридом скандия ScN. При 1273 К появляется еще один стабильный силицид ScSi_{2–x} (Sc₃Si₅), который находится в равновесии с нитридами кремния и скандия; ScN находится также в равновесии с Si₃N₄, ScSi и Sc₅Si₃.

Система Ce–Si–N. В отсутствие внешнего давления азота в системе Ce–Si–N при 1273 К нет тройных соединений.¹⁴⁰ Нитрид церия CeN находится в равновесии с Si₃N₄ и шестью силицидами церия — CeSi₂, CeSi_{2–x}, CeSi, Ce₃Si₄, Ce₃Si₂ и Ce₅Si₃; нитрид кремния Si₃N₄ находится в равновесии с CeSi₂ (рис. 18,с). Растворимость третьего компонента в двойных фазах пренебрежимо мала.

Система Ho–Si–N. Авторы работы¹⁴⁰ на основе рентгеновского и металлографического исследований и определения температур плавления построили фазовую диаграмму двойной системы Ho–Si. В этой системе они нашли все шесть силицидов гольмия, известных по литературе. Дисилицид гольмия HoSi₂ плавится инконгруентно при 2153 К, HoSi_{2–x} и HoSi плавятся конгруентно при температуре выше 2260 К. В сплавах Ho–Si, содержащих менее 50 ат.% Ho, силицид HoSi имеет структуру типа FeB (B27); в сплавах, содержащих более 50 ат.% Ho, преобладающей является модификация HoSi со структурой типа CrB (B_f, B33). Фаза Ho₅Si₄ плавится инконгруентно при T > 2120 К, а в интервале 1870 > T > 1270 К разлагается на HoSi (структурный тип CrB) и Ho₅Si₃. Температура конгруэнтного плавления Ho₅Si₃ составляет 1983 К.

В системе Ho–Si–N при 1273 К нет тройных соединений (рис. 18,д), однако наблюдается заметная (до 4 ат.%) растворимость азота в Ho₅Si₃ и образование ограниченного твердого раствора Ho₅Si₃N_x, имеющего заполненную структуру типа Mn₅Si₃ (D8₈) (см. табл. 8). Нитрид гольмия HoN

находится в равновесии с Si₃N₄, HoSi_{2–x}, HoSi и Ho₅Si₃N_x; кроме того, существуют равновесия Si₃N₄–HoSi₂, HoSi–Ho₅Si₃N_x и Ho–Ho₅Si₃N_x. В металлическом гольмии растворяется до 2 ат.% азота. Силицид HoSi, сосуществующий с HoN и Ho₅Si₃N_x, имеет структуру типа CrB.

б. Силиконитриды переходных металлов IV и V групп

Система Ti–Si–N. Согласно термодинамическим оценкам^{146,147} при взаимодействии металлического титана и нитрида кремния Si₃N₄ в интервале температур 300 < T ≤ 1800 К наиболее вероятно образование силицида Ti₅Si₃ и нитрида TiN_y. Такой характер взаимодействия сохраняется вплоть до 2300 К. С учетом этих данных, а также результатов исследования взаимодействия нитридов кремния и титана в атмосфере NH₃ и H₂ (общее давление газовой фазы (1.33–10.7) · 10³ Па) при 1323–1723 К, полученных в исследованиях^{148,149}, сделан вывод¹⁴¹ о том, что в указанных условиях нитрид Si₃N₄ находится в равновесии с TiN_y и силицидом TiSi₂, а TiN_y сосуществует со всеми силицидами титана. Изучение фазовых равновесий в тройной системе Ti–Si–N при 1273 К (в вакууме) и при 1573 К (в атмосфере аргона) показало, что и в этих условиях сохраняются те же самые фазовые равновесия (рис. 19,а). По мнению авторов работы¹⁴¹ фазовые равновесия в системе Ti–Si–N не чувствительны к изменениям температуры или давления азота. Тройных соединений в системе Ti–Si–N не найдено; растворимость азота в силициде Ti₅Si₃ со структурой Mn₅Si₃ и в других двойных фазах отсутствует.

Изотермическое сечение системы Ti–Si–N при температуре 973–1273 К построено авторами статьи¹⁵⁰ при исследовании фазовых равновесий в тонких пленках. В работе¹⁵⁰ (в отличие от работы¹⁴¹) не указывается на равновесие между Si₃N₄ и TiSi₂, так как существует равновесие между TiN_y и

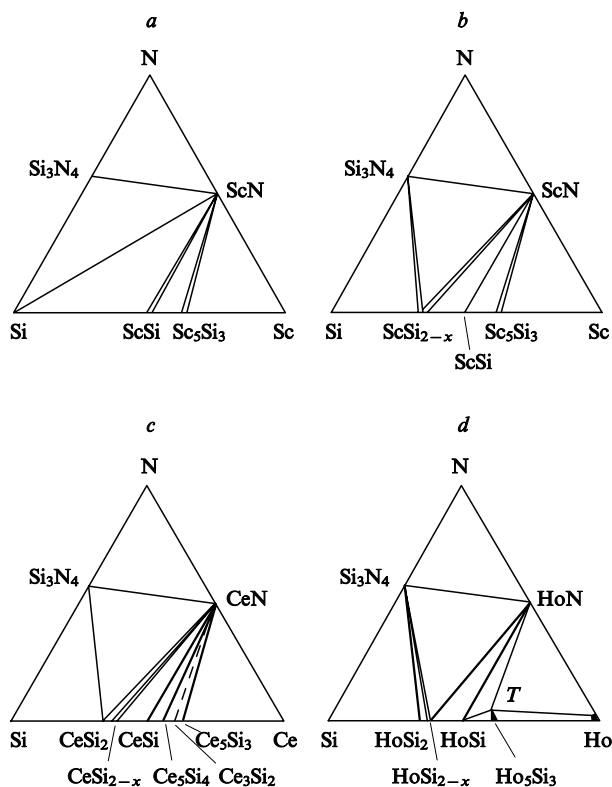


Рис. 18. Изотермические сечения тройных систем M–Si–N переходных металлов III группы.¹⁴⁰

a — система Sc–Si–N при 1073 K; *b* — система Sc–Si–N при 1273 K; *c* — система Ce–Si–N при 1273 K; *d* — система Ho–Si–N при 1273 K (темным выделены области гомогенности твердого раствора $\text{Ho}_5\text{Si}_3\text{N}_x$ и твердого раствора кремния и азота в гольмии), $T = \text{Ho}_5\text{Si}_3\text{N}_x$.

кремнием. Остальные фазовые равновесия в работах^{141, 150} совпадают. Термодинамические расчеты^{119, 151} показали, что равновесие TiN_y –Si является наиболее вероятным вплоть до 1573 K, в частности, при 1373 K для реакции $4\text{TiSi}_2 + \text{Si}_3\text{N}_4 \rightarrow 4\text{TiN} + 11\text{Si}$ изменение энергии Гиббса составляет $-11.1 \text{ кДж} \cdot (\text{г} \cdot \text{атом})^{-1}$.

Последние исследования^{119, 151} фазовых равновесий в системе Ti–Si–N при 1373 K выполнены на диффузионных парах типа Ti– Si_3N_4 , $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x$ – Si_3N_4 и $\text{Ti}_{1-x}\text{Si}_x$ –TiN. Исследование с использованием азотирования Ti, Si-сплавов оказалось невозможным из-за образования на поверхности образцов тонкой пленки нитрида титана, препятствующей дальнейшей диффузии азота. Изотермическое сечение системы Ti–Si–N при 1373 K (рис. 19, *b*) в основном совпадает с сечением, полученным в работе¹⁵⁰. Нитрид титана TiN_y сосуществует с Si, Si_3N_4 , TiSi_2 и тройной фазой $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{N}_x$, являющейся твердым раствором азота в Ti_5Si_3 . Растворимость азота в Ti_5Si_3 достигает 11 ат.%.^{119, 151} Силицид Ti_3Si при 1373 K даже при небольших добавках азота разлагается на β -Ti и $\text{Ti}_5\text{Si}_3\text{N}_x$. Аналогичные эффекты (значительная растворимость углерода или кислорода в Ti_5Si_3 , разложение Ti_3Si при добавлении третьего элемента) наблюдались также в системах Ti–Si–C и Ti–Si–O.^{118, 119, 151}

Расхождения данных работы¹⁴¹, с одной стороны, и результатов работ^{119, 150, 151}, с другой, обусловлены, по видимому, методикой эксперимента: в работе¹⁴¹ фазовые равновесия в системе Ti–Si–N изучали на массивных образцах, а в статье¹⁵⁰ — на тонких пленках, в исследованиях^{119, 151} исследования проведены с помощью диффузионных пар. Фазы, образующиеся в тонких слоях в результате диффузии,

не всегда воспроизводятся в массивных образцах и могут быть неравновесными. Истинное равновесие может не достигаться и в массивных образцах из-за малой продолжительности отжига (иногда требуются сотни и тысячи часов отжига).

Система Zr–Si–N. В первом исследовании этой системы⁸⁹ обнаружено образование тройного силиконитрида циркония со структурой типа Mn_5Si_3 (D_{8g}); найденный силиконитрид циркония по химической формуле и кристаллической структуре подобен карбосилициду циркония $\text{Zr}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ и содержит до 10 ат.% азота. Согласно⁸⁹ распределение фазовых полей в системе Zr–Si–N такое же, как в системе Zr–Si–C при 1873 K. Экспериментальные результаты, полученные на образцах, спеченных при 1573 K в атмосфере аргона,¹⁴¹ подтвердили представления⁸⁹ о фазовых равновесиях в системе Zr–Si–N.

Изотермическое сечение системы Zr–Si–N при 1573 K показано на рис. 19, *c*.¹⁴¹ Нитрид ZrN_y находится в равновесии с Si_3N_4 , тройным соединением $\text{Zr}_5\text{Si}_3\text{N}_x$, силицидами ZrSi_2 , ZrSi , Zr_2Si и твердым раствором α -Zr(N), Si_3N_4 — в равновесии с ZrSi_2 , а $\text{Zr}_5\text{Si}_3\text{N}_x$ сосуществует также с ZrSi , Zr_5Si_4 , Zr_3Si_2 , Zr_2Si и твердым раствором азота в α -Zr.

При более низкой температуре, 1273 K, в системе Zr–Si–N сохраняются все фазы, существующие при 1573 K, но содержание азота в $\text{Zr}_5\text{Si}_3\text{N}_x$ заметно снижается ($x \leq 0.2$) и вместо равновесий $\text{Zr}_5\text{Si}_3\text{N}_x$ – Zr_5Si_4 и ZrN_y – ZrSi_2 появляются равновесия Si_3N_4 – ZrSi , ZrN_y – Zr_5Si_4 и ZrN_y – Zr_3Si_2 .

Система Hf–Si–N. Фазовые равновесия в этой системе при 1273 и 1573 K практически одинаковы и аналогичны таковым в системе Zr–Si–N при тех же температурах.¹⁴¹ Основное отличие изотермического сечения системы Hf–Si–N при 1273 K от такого же сечения системы Zr–Si–N заключается в существовании трехфазного поля Si_3N_4 + HfSi_2 + HfN . В системе Hf–Si–N образуется тройное соединение $\text{Hf}_5\text{Si}_3\text{N}_x$ с очень небольшим содержанием азота ($x \leq 0.1$). Оно имеет структуру типа Mn_5Si_3 (D_{8g}) и находится в равновесии с HfN_y и Hf_2Si . Изотермическое сечение системы Hf–Si–N при 1573 K приведено на рис. 19, *d* (положение тройного соединения $\text{Hf}_5\text{Si}_3\text{N}_x$ не показано).¹²⁴

Система V–Si–N. Нагрев V_5Si_3 до температуры 1673 K в атмосфере NH_3 приводит к образованию тройного соединения $\text{V}_5\text{Si}_3\text{N}_x$ с заполненной структурой типа Mn_5Si_3 (D_{8g}) и нитрида VN_y (см.⁸⁹). Фазовые равновесия в системе V–Si–N при 1273 (в вакууме) и 1773 K (в атмосфере аргона) (рис. 20, *a, b*) изучены в работе¹⁴¹. При 1273 K тройное соединение находится в равновесии с Si_3N_4 , VSi_2 , V_6Si_5 , V_5Si_3 , V_3Si и V_9N_4 ; нитрид кремния Si_3N_4 сосуществует с VSi_2 , VN_y и V_9N_4 ; силицид V_3Si — с V_9N_4 и твердым раствором азота в ванадии.

При подъеме температуры содержание азота в $\text{V}_5\text{Si}_3\text{N}_x$ заметно увеличивается, о чем свидетельствует рост параметров элементарной ячейки от $a = 0.7121$, $c = 0.4847$ нм при 1273 K до $a = 0.7155$, $c = 0.4852$ нм при 1773 K. Нитриды Si_3N_4 и VN_y неустойчивы в атмосфере аргона при 1773 K. В результате этого в системе V–Si–N тройное соединение $\text{V}_5\text{Si}_3\text{N}_x$ и силицид VSi_2 находятся в равновесии непосредственно с азотом; остальные равновесия сохраняются (рис. 20, *b*). Растворимость третьего компонента в двойных фазах пренебрежимо мала.¹⁴¹

Соединение V_9N_4 представляет собой гексагональную упорядоченную структуру с периодами $a = a_V\sqrt{3}$ и $c = c_V$ (a_V , c_V — параметры ГПУ подрешетки ванадия). Согласно данным работы¹⁵² в двойной системе V–N при температуре выше 900 K устойчивы нитриды VN_y и V_9N_4 (а не V_2N_y , как считали ранее), а при $T < 900$ K — упорядоченные фазы $\text{V}_{32}\text{N}_{26}$ (пр.гр. $P4_2/nmc$) и V_9N_4 (пр.гр. $P6_322$). Упорядочение VN_y ($y = 0.78$) $\rightarrow \text{V}_{32}\text{N}_{26}$ происходит при 793 K как фазовый переход первого рода.

Система Nb–Si–N. По результатам термодинамического расчета¹⁴⁶ в результате реакции между нитридом кремния Si_3N_4 и металлическим ниобием при 1300 K наиболее

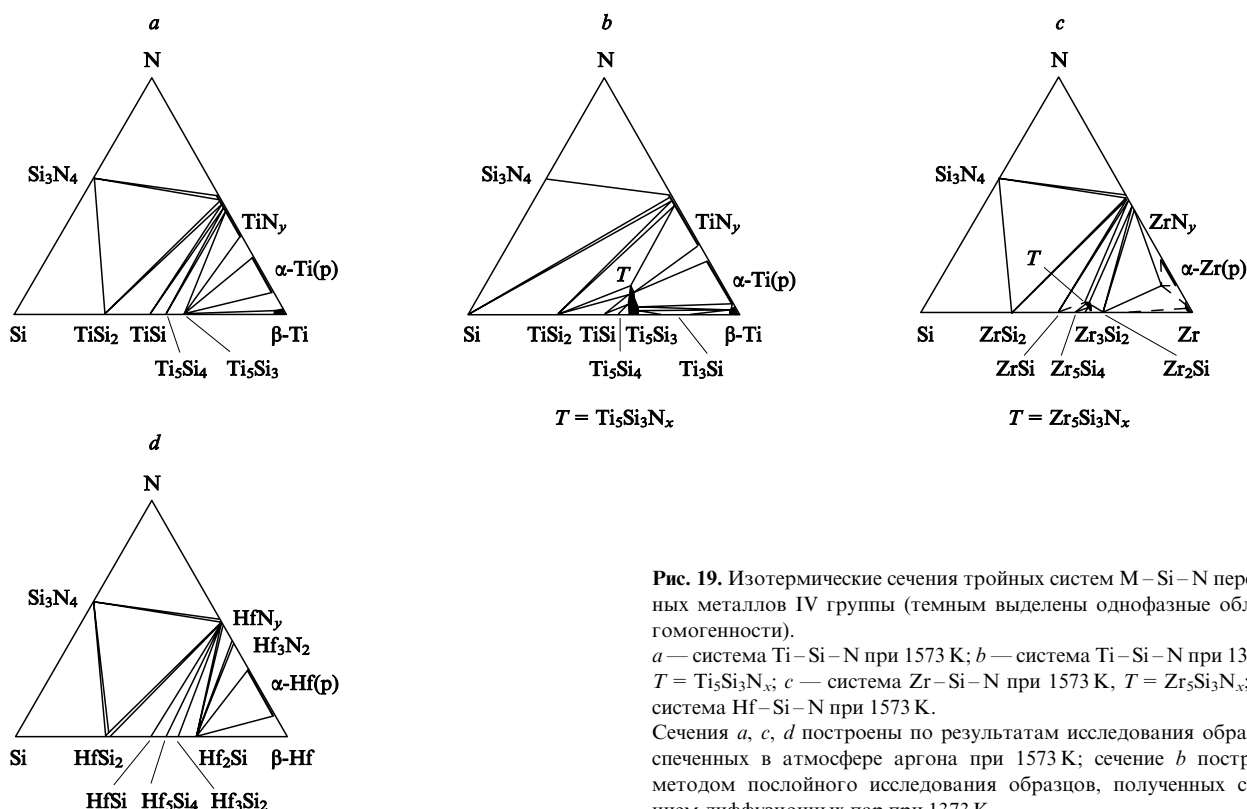


Рис. 19. Изотермические сечения тройных систем М–Si–N переходных металлов IV группы (темным выделены однофазные области гомогенности).

a — система Ti–Si–N при 1573 К; *b* — система Ti–Si–N при 1373 К, $T = \text{Ti}_5\text{Si}_3\text{N}_x$; *c* — система Zr–Si–N при 1573 К, $T = \text{Zr}_5\text{Si}_3\text{N}_x$; *d* — система Hf–Si–N при 1573 К.

Сечения *a*, *c*, *d* построены по результатам исследования образцов, спеченных в атмосфере аргона при 1573 К; сечение *b* построено методом послойного исследования образцов, полученных спеканием диффузионных пар при 1373 К.

вероятно образование силицида Nb_5Si_3 и нитрида Nb_2N . Это совпадает с экспериментальными данными.¹⁴¹ Изотермическое сечение системы Nb–Si–N при 1273 К (в вакууме) показано на рис. 20, *c*.¹⁴¹ При этой температуре в системе Nb–Si–N нет тройных фаз, нитрид Si_3N_4 сосуществует со всеми бинарными силицидами и нитридами ниобия, силицид Nb_5Si_3 находится в равновесии с Nb_2N .

Отжиг сплавов системы Nb–Si–N при 1773 К привел к появлению тройного соединения $\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{N}_x$ с заполненной структурой типа Mn_5Si_3 ($D8_8$).¹⁴¹ Это соединение находится в равновесии с NbSi_2 , Nb_5Si_3 , Nb_2N , $\delta\text{-NbN}$ и, по-видимому, с азотом. Установлены равновесия $\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{N}_x$ ($\text{Nb}_{5-x}\text{Si}_{3-x}\text{N}_x$) с N_2 и NbSi_2 (см.¹⁰⁸). Предположение авторов работы¹⁰⁸ о том, что в тройном соединении азот замещает ниобий и кремний, не подтвердилось: в соединениях $\text{M}_5\text{M}'_3\text{X}$ со структурой типа Mn_5Si_3 ($D8_8$) атомы внедрения X заполняют октаэдрические пустоты, образованные атомами М. Тройная фаза $\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{N}_x$ была получена при нагреве Nb_5Si_3 в атмосфере NH_3 при 1673 К.⁸⁹ Согласно данным исследований^{89, 141} параметр *c* кристаллической решетки $\text{Nb}_5\text{Si}_3\text{N}_x$ с ростом содержания азота увеличивается от 0.5249 до 0.5310 нм при неизменном параметре *a* = 0.7517 нм. Неизменность параметров кристаллических решеток двойных фаз системы Nb–Si–N свидетельствует о пренебрежимо малой растворимости третьего компонента в этих фазах.

Система Ta–Si–N. Данная система по сравнению с другими силиконитридными системами переходных металлов IV и V групп (исключая титан) изучена наиболее подробно. Первое исследование фазовых равновесий в этой системе выполнено авторами работы⁹⁰. Они построили изотермическое сечение системы Ta–Si–N при 1600 К и давлении азота $0.75 \cdot 10^5$ Па. В системе Ta–Si–N существует тройное соединение $\text{Ta}_{5-x}\text{Si}_{3-y}\text{N}_z$ с широкой областью гомогенности; оно находится в равновесии с азотом, нитридом кремния Si_3N_4 , нитридами и силицидами тантала Ta_2N , Ta_5Si_3 и TaSi_2 (см.¹⁰⁸). Образование тройной фазы $\text{Ta}_5\text{Si}_3\text{N}_x$ в результате азотирования силицида Ta_5Si_3 различными методами при 1673 К и взаимодействии Si_3N_4 с танта-

лом при 1873 К наблюдали также в работе⁸⁹. Тройное соединение $\text{Ta}_5\text{Si}_3\text{N}_x$ имеет общую для фаз $\text{M}_5\text{Si}_3\text{N}_x$ заполненную структуру типа Mn_5Si_3 ($D8_8$). Авторы работы¹⁴¹ изучили фазовые равновесия в системе Ta–Si–N при 1273 (в вакууме) и при 1773 К (в атмосфере аргона). Было найдено, что при 1273 К тройная фаза отсутствует, нитрид кремния находится в равновесии с TaSi_2 , Ta_5Si_3 , Ta_2N и Ta_3Si , а нитрид Ta_2N сосуществует также с Ta_5Si_3 , Ta_2Si и Ta_3Si . При 1773 К в системе Ta–Si–N существует тройное соединение $\text{Ta}_5\text{Si}_3\text{N}_x$, находящееся в равновесии с азотом, Ta_2N , Ta_2Si и Ta_5Si_3 (рис. 20, *d*). С увеличением содержания азота в $\text{Ta}_5\text{Si}_3\text{N}_x$ параметр *c* кристаллической решетки растет от 0.5229 до 0.5246 нм при неизменном параметре *a* = 0.7501 нм. Растворимость третьего компонента в двойных фазах системы Ta–Si–N пренебрежимо мала.¹⁴¹

в. Силиконитриды переходных металлов VI–VIII групп

Система Cr–Si–N. При взаимодействии нитрида кремния Si_3N_4 с хромом в зависимости от количества хрома продуктами реакции могут быть Cr_3Si , Cr_5Si_3 , CrSi , CrSi_2 , Cr_2N , Si и газообразный азот.¹⁴⁶ Нагрев смеси Cr, Si и Si_3N_4 до 1673 К во влажной атмосфере приводит к образованию силицида Cr_5Si_3 (структура типа W_5Si_3), содержащего до 10 ат. % азота, и Cr_3Si , содержащего до 20 ат. % азота; нитриды хрома в отсутствие внешнего давления азота не образуются.⁸⁹

Подробное исследование фазовых равновесий в системе Cr–Si–N (см.¹⁵³) показало, что при 1273 К в этой системе в атмосфере аргона нитрид Si_3N_4 сосуществует со всеми силицидами хрома — CrSi_2 , CrSi , Cr_5Si_3 и Cr_3Si , а силицид Cr_3Si и твердый раствор кремния в хrome находятся в равновесии непосредственно с азотом. Однако при 1273 К даже небольшого давления азота достаточно для стабилизации Cr_2N , который находится в равновесии с Cr_3Si и с твердым раствором кремния в хrome; остальные равновесия в системе Cr–Si–N при небольшом давлении азота те же самые, что в атмосфере аргона. При более высокой температуре 1673 К в атмосфере аргона силициды Cr_5Si_3 и Cr_3Si находятся в

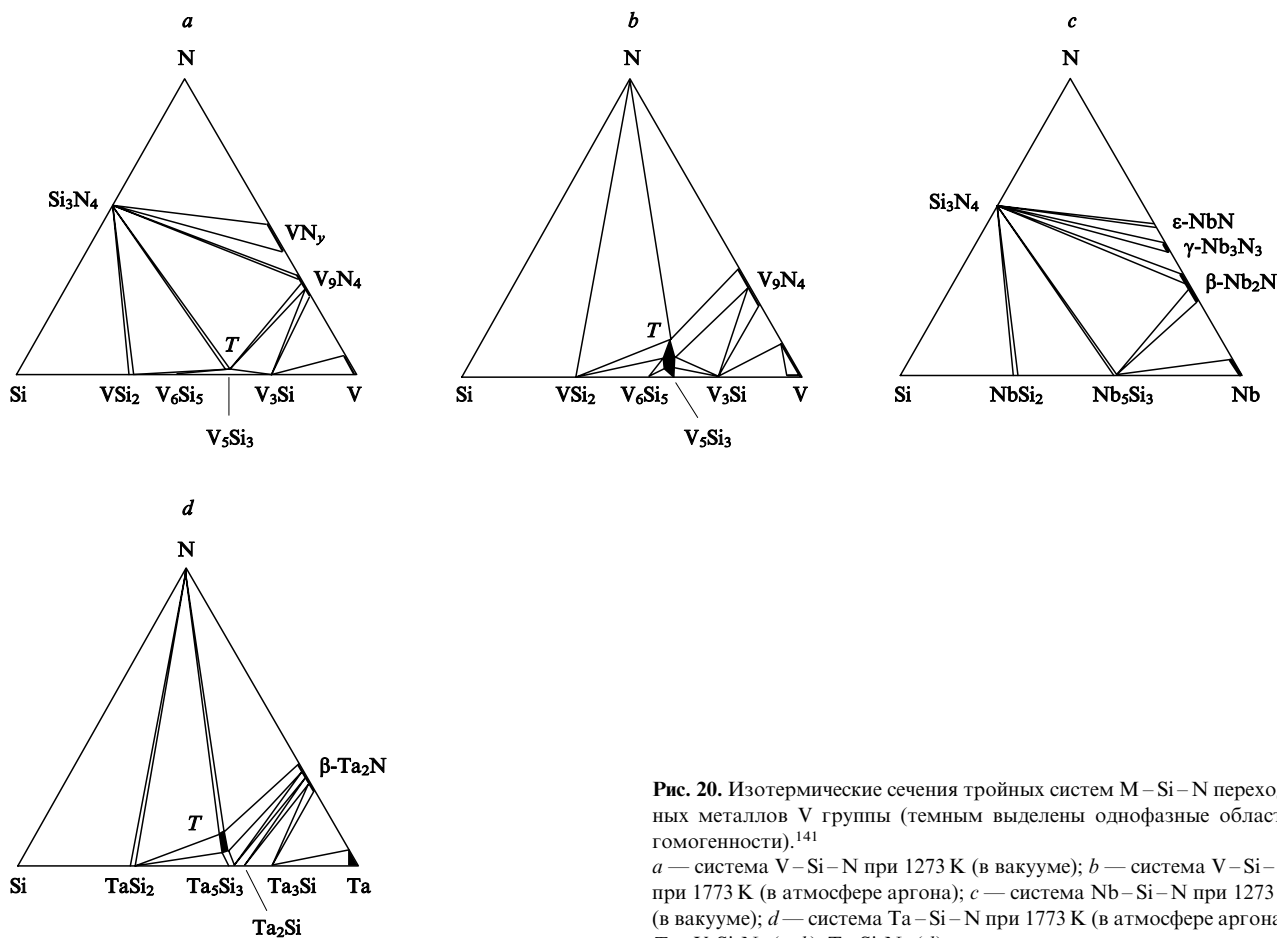


Рис. 20. Изотермические сечения тройных систем М–Si–N переходных металлов V группы (темным выделены однофазные области гомогенности).¹⁴¹

a — система V–Si–N при 1273 К (в вакууме); *b* — система V–Si–N при 1773 К (в атмосфере аргона); *c* — система Nb–Si–N при 1273 К (в вакууме); *d* — система Ta–Si–N при 1773 К (в атмосфере аргона); $T = V_5Si_3N_x$ (*a, b*), $Ta_5Si_3N_x$ (*d*).

равновесии с азотом, а Si_3N_4 сосуществует с Cr_5Si_3 . Азот в силицидах хрома не растворяется.¹⁵³

Изотермическое сечение системы Cr–Si–N при 1873 К и давлении азота $1 \cdot 10^5$ Па построено в работе¹⁵³ на основе результатов исследования¹⁵⁴. В этих условиях сохраняются те же равновесия, что и при 1673 К в атмосфере аргона, и появляются новые равновесия, связанные со стабилизацией нитрида хрома Cr_2N и с появлением жидкой фазы хрома.

Система Mo–Si–N. Азотирование Mo_5Si_3 при 1673 К в атмосфере NH_3 приводит к образованию Mo и Mo_3Si , тогда как азотирование $MoSi_2$ в тех же условиях сопровождается появлением Mo_5Si_3 (см.⁸⁹). Отжиг смеси порошков Mo, Si и Si_3N_4 при 1973 К приводит к образованию Mo_5Si_3 и азота.⁸⁹ При 1273 К реакция между Mo и Si_3N_4 протекает очень медленно; в отсутствие внешнего давления азота Si_3N_4 сосуществует с $MoSi_2$ и Mo_5Si_3 , а силициды Mo_5Si_3 и Mo_3Si находятся в равновесии с азотом.¹⁵³ При 1673 К в атмосфере аргона в системе Mo–Si–N сохраняются те же самые фазовые равновесия. При 1850 К нитрид кремния Si_3N_4 неустойчив и все силициды молибдена находятся в равновесии с азотом. Тройных соединений в системе Mo–Si–N не обнаружено.

Фазовые равновесия в системе Mo–Si–N при 1573 К и различном давлении азота изучены авторами работы¹⁵⁷ (рис. 21). При $p_{N_2} < 18$ Па в системе Mo–Si–N существуют только силициды $MoSi_2$, Mo_5Si_3 и Mo_3Si , находящиеся в равновесии с азотом. При $18 \leq p_{N_2} < 3000$ Па все силициды молибдена по-прежнему находятся в равновесии с азотом, а $MoSi_2$ сосуществует с нитридом кремния Si_3N_4 . При более высоком давлении азота ($3 \cdot 10^3 \leq p_{N_2} < 7 \cdot 10^5$ Па) в системе Mo–Si–N фазовые равновесия такие же, как показаны на рис. 21, *c*. При давлении азота $7 \cdot 10^5 \leq p_{N_2} < 88 \cdot 10^5$ Па нитрид кремния Si_3N_4 находится в равновесии со всеми силици-

дами молибдена, а Mo_3Si — в равновесии с азотом. При давлении азота $(88-98) \cdot 10^5$ Па устойчивым становится нитрид Mo_2N и появляется еще одно равновесие Mo_2N – Mo_3Si . При $p_{N_2} \geq 98 \cdot 10^5$ Па равновесие Mo_3Si –N исчезает и вместо него появляется равновесие Si_3N_4 – Mo_2N , нитрид кремния сосуществует также со всеми силицидами молибдена, а Mo_2N находится в равновесии с Mo_3Si (рис. 21, *f*).

Система W–Si–N. Азотирование силицида W_5Si_3 при температуре 1673–2073 К в атмосфере NH_3 не приводит к образованию фазы со структурой типа Mn_5Si_3 ($D8_8$), наблюдавшейся в системах M–Si–N переходных металлов V группы.⁸⁹ Исследование¹⁵³ показало, что при 1273 К нитрид кремния не реагирует с вольфрамом и силицидами WSi_2 и W_5Si_3 , а находится в равновесии с ними. Равновесие Si_3N_4 –W сохраняется до 1400 К. При более высокой температуре Si_3N_4 и вольфрам реагируют, образуя W_5Si_3 и азот, которые находятся в равновесии между собой. При 1773 К силициды WSi_2 и W_5Si_3 находятся в равновесии с азотом.

Система Re–Si–N. Фазовые равновесия в этой системе при 1273 и 1673 К в атмосфере аргона изучены в работе¹⁵³. При 1273 К нитрид кремния Si_3N_4 сосуществует с рением и его силицидами $ReSi_2$ и $Re_{17}Si_9$. При более высокой температуре Si_3N_4 реагирует с рением, в результате чего вместо равновесия Si_3N_4 –Re появляется равновесие $Re_{17}Si_9$ –N. Тройных фаз в системе Re–Si–N не найдено.

Система Mn–Si–N. Взаимодействие жидкого марганца с нитридом кремния Si_3N_4 в вакууме, в атмосфере инертного газа или азота сопровождается, в частности, образованием тройного соединения $MnSiN_2$ (см.¹⁵⁶). В силиконитриде $MnSiN_2$ атомы азота располагаются в центрах искаженных тетраэдров из двух атомов марганца и двух атомов кремния.^{143, 144} Разложение $MnSiN_2$ на силицид $MnSi$ и газообраз-

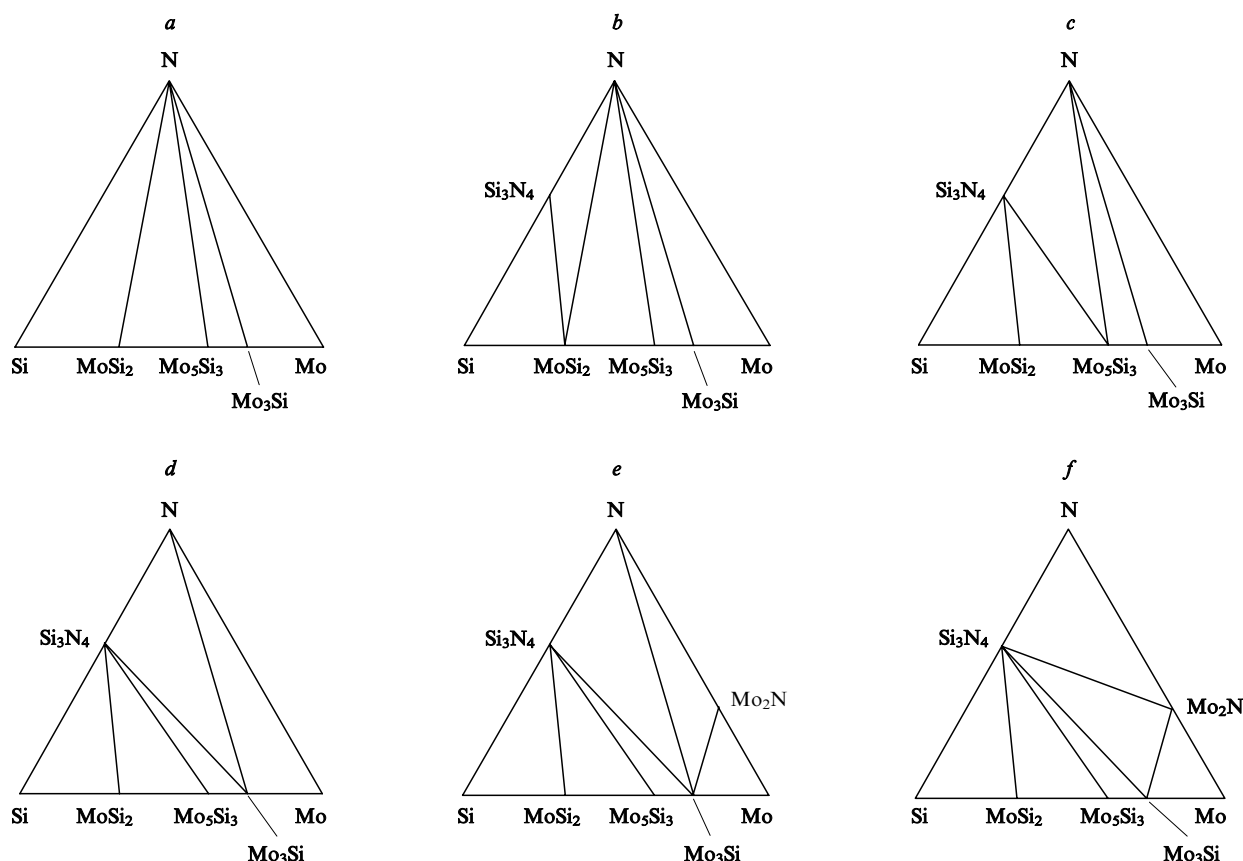


Рис. 21. Влияние давления азота p_{N_2} на фазовые равновесия в системе Mo–Si–N при температуре 1573 К.¹⁵⁵

a — < 18 Па, b — $18 \leq p_{N_2} < 3 \cdot 10^3$ Па, c — $3 \cdot 10^3 \leq p_{N_2} < 7 \cdot 10^5$ Па, d — $7 \cdot 10^5 \leq p_{N_2} < 88 \cdot 10^5$ Па, e — $88 \cdot 10^5 \leq p_{N_2} < 98 \cdot 10^5$ Па, f — $p_{N_2} \geq 98 \cdot 10^5$ Па.

ный азот N_2 начинается при температуре 1570 К (при давлении азота $1 \cdot 10^5$ Па) или 1070 К (в атмосфере аргона).

Исследование фазовых равновесий в системе Mn–Si–N, выполненное авторами работы¹⁴⁵, подтвердило наличие в этой системе только одного тройного соединения $MnSiN_2$ с ромбической решеткой (см. табл. 8). Оно имеет узкую область гомогенности. В отсутствие внешнего давления азота при температуре 1273 К силиконитрид $MnSiN_2$ находится в равновесии с азотом, нитридом кремния Si_3N_4 , β -Mn (твердым раствором кремния в марганце) и силицидом Mn_3Si ; нитрид кремния Si_3N_4 сосуществует также с $MnSi_2$, $MnSi$, Mn_5Si_3 и Mn_3Si . Азот не растворяется в силицидах марганца.

При наличии внешнего давления азота в системе появляется γ -Mn (твердый раствор азота в марганце). Это приводит к возникновению фазовых равновесий β -Mn– γ -Mn и $MnSiN_2$ – γ -Mn. С увеличением внешнего давления азота появляются нитриды марганца (в частности, ϵ - Mn_4N) и возникают равновесия между ними и $MnSiN_2$.

Система Fe–Si–N. Изучение совместного влияния примесей азота и кремния в железе и его сплавах на свойства последних проводили в связи с созданием кремнистой листовой трансформаторной стали. В сталях с большим (до 4 ат.%) содержанием кремния из твердого раствора кремния и азота в железе может выделяться нитрид Si_3N_4 . Нитрид кремния образуется также при азотировании сталей с низким содержанием кремния.

Фазовые равновесия в системе Fe–Si–N при температурах 1173 и 1423 К исследованы в работе¹⁴⁵. В отсутствие внешнего давления азота при 1173 К нитрид кремния Si_3N_4 сосуществует со всеми силицидами железа, устойчивыми при

этой температуре, и α -Fe (твердым раствором кремния в железе). В присутствии чистого железа при температуре 1390 ± 10 К начинается разложение Si_3N_4 , при этом образуется твердый раствор α -Fe, содержащий 6–8 ат.% кремния.

При 1423 К нитрид Si_3N_4 сосуществует с силицидами Fe_2Si_5 , $FeSi$, Fe_2Si и Fe_3Si , которые устойчивы при этой температуре, а также с α -Fe (твердым раствором кремния в железе). Тройных фаз в системе Fe–Si–N не обнаружено.

Система Co–Si–N. При взаимодействии с жидким кобальтом нитрид Si_3N_4 разлагается с образованием силицидов кобальта и газообразного азота. В отсутствие внешнего давления азота при 1273 К нитрид кремния находится в равновесии с $CoSi_2$, $CoSi$, низкотемпературным силицидом Co_2Si , α - и ϵ -Co (твердыми растворами кремния в кобальте) и кобальтом.¹⁴⁵ Реакция между Co и Si_3N_4 с разложением последнего начинается при 1440 К. Азот не растворяется в силицидах кобальта. Тройных соединений в системе Co–Si–N не найдено.

Система Ni–Si–N. При взаимодействии жидкого никеля и нитрида кремния Si_3N_4 последний разлагается. Выше 1440 К реакция разложения протекает очень быстро. В отсутствие внешнего давления азота при 1173 К нитрид кремния Si_3N_4 сосуществует с никелем и всеми силицидами никеля, устойчивыми при этой температуре. Силициды никеля не растворяют азот. Тройных соединений в системе не обнаружено.

В работе¹⁵⁵ изучены фазовые равновесия в системе Ni–Si–N при температуре 1373 К и давлении азота $1 \cdot 10^5$ Па. В этих условиях силициды Ni_2Si , Ni_5Si_2 ($Ni_{31}Si_{12}$),

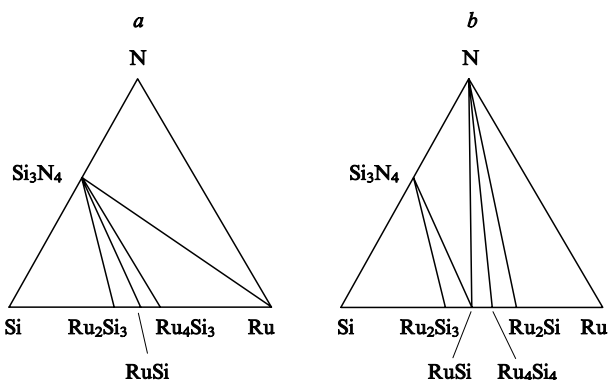
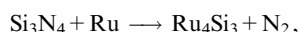


Рис. 22. Изотермические сечения системы Ru–Si–N при 1273 К (а) и 1520 К (b) в атмосфере аргона.¹⁵⁷

Ni₃Si и твердый раствор кремния в никеле находятся в равновесии с нитридом кремния Si₃N₄. В никеле растворяется до 15 ат. % кремния.

Система Ru–Si–N. В системе Ru–Si–N в интервале температур 1270–1520 К и давлении аргона $1 \cdot 10^5$ Па нет тройных фаз.¹⁵⁷ При 1273 К нитрид Si₃N₄ сосуществует с рутением и его силицидами — Ru₂Si₃, RuSi и Ru₄Si₃ (рис. 22,а), а при температуре 1480 К начинается реакция разложения



и вид фазовой диаграммы меняется. При 1520 К нитрид Si₃N₄ находится в равновесии с Ru₂Si₃ и RuSi, а силициды RuSi, Ru₄Si₃ и Ru₂Si — в равновесии с азотом (рис. 22,б).

V. Фазовые равновесия в тройных системах M–Al–X (X = C, N, Si)

1. Общие типы кристаллических структур тройных соединений в системах M–Al–X

Алюминидокарбиды и алюминидонитриды переходных металлов имеют, как правило, один из нескольких присущих им типов специфических кристаллических структур.

Наиболее распространенной является кубическая (пр.гр. $Pm\bar{3}m$ (O_h^h)) структура типа перовскита CaTiO₃ ($E2_1$), наблюдаемая обычно у двойных оксидов, например у титаната бария BaTiO₃. В алюминидокарбидах и алюминидонитридах M₃AlX со структурой типа перовскита атомы M и Al образуют металлическую упорядоченную ГЦК-подрешетку: атомы алюминия занимают вершины куба, тогда как атомы переходного металла M расположены в центрах граней куба; атомы M образуют октаэдры, в центрах которых находятся

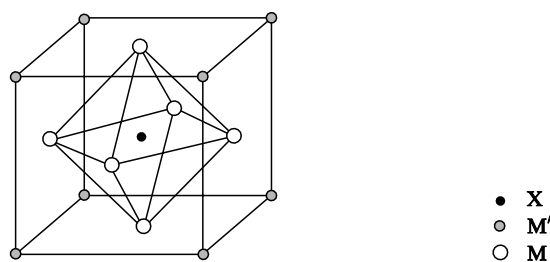


Рис. 23. Элементарная ячейка тройных соединений M₃M'X с идеальной кубической (пр.гр. $Pm\bar{3}m$) структурой типа перовскита CaTiO₃.

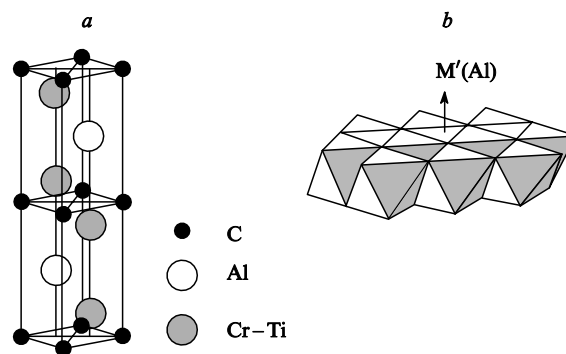


Рис. 24. Кристаллическая структура фазы Новотного (H-фазы) типа Cr₂AlC (M₂M'X).

а — элементарная ячейка (пр.гр. $P6_3/mmc$); б — слой октаэдров XM₆, соединенных между собой шестью ребрами; в соединениях со структурой типа Cr₂AlC атомы непереходного металла располагаются над тетраэдрическими пустотами.

атомы внедрения X (рис. 23). Атомы внедрения X (C, N) занимают все или часть октаэдрических междоузлий, образуемых атомами переходного металла M; это обуславливает наличие довольно протяженных областей гомогенности у большинства алюминидокарбидов и алюминидонитридов со структурой типа перовскита. Наличие металлической ГЦК-подрешетки, в октаэдрических междоузлиях которой размещаются атомы внедрения, и областей гомогенности делает эти соединения очень похожими на классические нестехиометрические соединения внедрения — карбиды и нитриды MX₂ со структурой типа B1 (NaCl). Вместе с тем в алюминидокарбидах и алюминидонитридах M₃AlX со структурой типа перовскита атомы X в некоторых случаях могут занимать не только октаэдрические междоузлия, но и замещать алюминий.

Еще одна группа алюминидокарбидов и алюминидонитридов переходных металлов M₂M'X (H-фазы) имеет гексагональную (пр.гр. $P6_3/mmc$) структуру типа Cr₂AlC (рис. 24). Важным элементом этой структуры, как и предыдущей, является октаэдр XM₆ из шести атомов переходного металла M с атомом неметалла X в центре. В H-фазах M₂M'X каждый октаэдр XM₆ шестью ребрами соединяется с примыкающими к нему октаэдрами, в результате чего образуются слои с тетраэдрическими пустотами между октаэдрами (рис. 24,б). Над этими тетраэдрическими пустотами в тригональных призмах из шести атомов M размещаются атомы непереходного металла M'. Октаэдрические слои, разделенные слоем атомов M', укладываются так, что тетраэдрические междоузлия располагаются друг над другом. Элементарная ячейка H-фаз включает две формульные единицы M₂M'X.

Часто встречающиеся алюминидокарбиды и алюминидонитриды состава M₃M'₂X имеют кубическую (пр.гр. $P4_132$ (O^7)) структуру типа β-Mn (A13), в которой двадцать атомов переходного и непереходного металлов занимают позиции 12(d) и 8(c) соответственно. Атомы переходного металла M образуют слегка искаженные октаэдры, которые соединяются между собой вершинами; октаэдрические междоузлия соответствуют позициям 4(a) в структурах типа β-Mn и в соединениях M₃M'₂X стехиометрического состава заполнены неметаллическими атомами внедрения X — углерода или азота (рис. 25). При отклонении состава тройных карбидов и нитридов со структурой типа β-Mn от стехиометрии часть октаэдрических междоузлий является вакантной.

Распространенным типом структуры тройных соединений, образующихся в системах M–Al–C и M–Al–N, является также заполненная структура типа Mn₅Si₃ ($D8_8$)

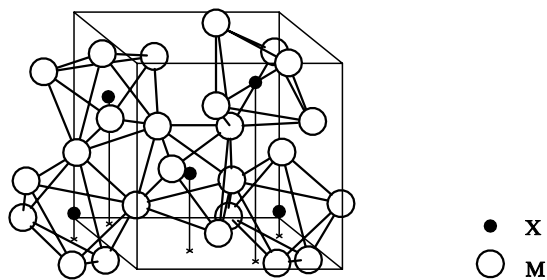


Рис. 25. Заполненная кристаллическая структура типа β -Mn(A13) тройных кубических (пр.гр. $P4_332$) соединений $M_3M'_3X$. Показаны только атомы переходного металла M в позициях 12(d) и неметаллические атомы внедрения X (C,N) в позициях 4(a); эти атомы образуют искаженные октаэдры XM_6 , связанные между собой всеми вершинами.

(см. рис. 10), типичная для рассмотренных ранее силикобидов, карбосилицидов и силиконитридов переходных металлов $M_5Si_3B_x$, $M_5Si_3C_x$ и $M_5Si_3N_x$. Интересно, что эта структура почти не встречается среди алумосилицидов переходных металлов.

2. Тройные алюминидокарбидные системы M–Al–C

Структурные характеристики тройных фаз, образующихся в алюминидокарбидных системах M–Al–C, приведены в табл. 9.

Некоторые редкоземельные металлы образуют с алюминием и углеродом кубические тройные соединения Ln_3AlC ($Ln = Tb, Er, Tm$) со структурой типа перовскита.¹⁵⁸

Система Ti–Al–C. Исследуя фазовые равновесия в системе Ti–Al–C, авторы статьи¹⁷⁹ подтвердили существование в ней тройного кубического соединения Ti_3AlC со структурой перовскита¹⁵⁹ и тройного гексагонального соединения Ti_2AlC (*H*-фаза) со структурой типа Cr_2AlC (см.^{169–172}) (табл. 9). При температуре 1273 К в равновесных условиях в системе Ti–Al–C наблюдаются следующие псевдобинарные равновесия (рис. 26): Al_4C_3 – TiC_y , $TiAl_3$ – TiC_y , Ti_2AlC – $TiAl_3$, Ti_2AlC – $TiAl$, Ti_2AlC – Ti_3Al , Ti_2AlC – Ti_3AlC , Ti_2AlC – TiC_y , Ti_3AlC – TiC_y , Ti_3AlC – Ti_3Al , $Al(ж)$ – TiC_y , Ti_3AlC – α -Ti(p) и Ti_3AlC – β -Ti(p) ($Al(ж)$ — жидкий алюминий, α -Ti(p) и β -Ti(p) — твердые растворы алюминия в α - и β -Ti соответственно). Растворимость титана в Al_4C_3 , углерода в алюминиде титана и алюминия в TiC_y отсут-

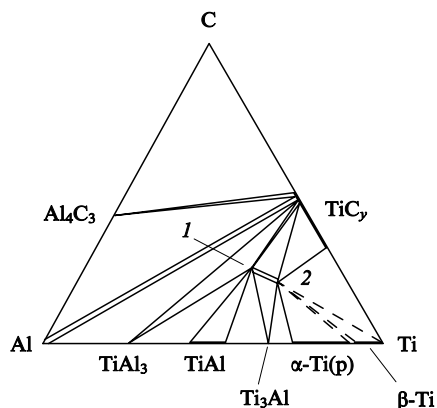


Рис. 26. Изотермическое сечение системы Ti–Al–C при 1273 К (темным выделены однофазные области).¹⁷⁹
1 — Ti_2AlC ; 2 — Ti_3AlC .

ствует. В α -Ti растворяется до 10 ат. % алюминия. *H*-Фаза Ti_2AlC , отожженная при 973 К, не имеет области гомогенности. При замещении титана алюминием в тройных фазах относительное изменение параметров кристаллической решетки больше, чем при таком же изменении содержания углерода.¹⁷⁹ Так, период решетки Ti_3AlC , отожженного при 1273 К, в результате замещения титана алюминием уменьшается, а с ростом концентрации углерода период увеличивается. Параметры элементарной ячейки *H*-фазы Ti_2AlC , отожженной при 1273 К, изменяются в интервале $a = 0.3045$ – 0.3065 и $c = 1.3636$ – 1.3671 нм. Изменение параметров элементарных ячеек указывает на наличие небольших областей гомогенности тройных фаз, отожженных при 1273 К.

Обсуждая фазовые равновесия в системе Ti–Al–C, следует упомянуть работу¹⁸⁰, авторы которой в 1988 г., когда уже были известны тройные соединения Ti_2AlC и Ti_3AlC , предложили ошибочный вариант фазовой диаграммы системы Ti–Al–C, не учитывающий существования тройных фаз.

Система Zr–Al–C. В системе Zr–Al–C были найдены все известные алюминиды циркония за исключением Zr_2Al , Zr_5Al_4 и Zr_5Al_3 (см.¹⁷⁷). Возможно, что фаза Zr_2Al стабилизируется лишь в присутствии кремния.¹⁸¹ Алюминид Zr_5Al_4 разлагается при температуре ~ 1250 К, а Zr_5Al_3 по составу почти совпадает с Zr_3Al_2 .

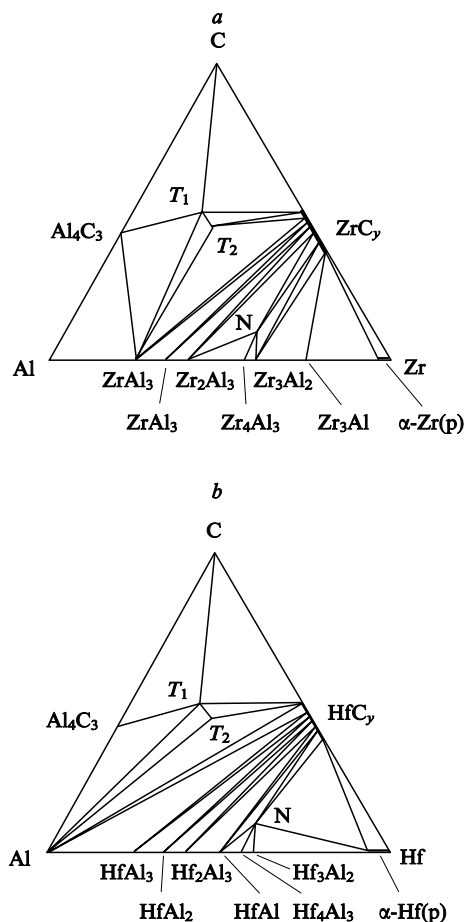


Рис. 27. Изотермические сечения систем Zr–Al–C (a) и Hf–Al–C (b) при 973 К (темным выделены однофазные области гомогенности карбидов и твердых растворов алюминия в переходных металлах).¹⁷⁷
 $T_1 = M_2Al_3C_{5-x}$, $T_2 = MAlC_{2-x}$, $N = M_5Al_3C$ ($M = Zr, Hf$).

Таблица 9. Некоторые тройные фазы в системах М–Al–C.

Соединение	Симметрия и тип структуры	Пространственная группа	Z	Параметры элементарной ячейки, нм		Ссылки
				a	c	
Tb ₃ AlC	Кубическая, тип перовскита CaTiO ₃ (<i>E2₁</i>)	<i>Pm3m</i>	1	0.4876	—	158
Er ₃ AlC	То же	<i>Pm3m</i>	1	0.4792	—	158
Tm ₃ AlC	»	<i>Pm3m</i>	1	0.4776	—	158
Ti ₃ AlC _x (<i>x</i> = 1.0)	»	<i>Pm3m</i>	1	0.4156	—	159
Cr ₃ AlC _x	—	—	—	—	—	160
Mn ₃ AlC _x (<i>x</i> = 1.0–1.2)	Кубическая, тип перовскита CaTiO ₃ (<i>E2₁</i>)	<i>Pm3m</i>	1	0.3869	—	161–165
Fe ₃ AlC _x (<i>x</i> ≈ 0.66)	То же	<i>Pm3m</i>	1	0.3728–0.3788	—	163, 164
Co ₃ AlC _x (<i>x</i> ≈ 0.59)	»	<i>Pm3m</i>	1	0.3697	—	163, 164, 166
Ni ₃ AlC _x (<i>x</i> ≈ 0.3)	Кубическая (твердый раствор углерода в Ni ₃ Al)	<i>Pm3m</i>	1	0.3617	—	163, 164, 167, 168
Ni ₃ AlC _x (<i>x</i> ≈ 0.3)	То же	<i>Pm3m</i>	1	0.3583	—	168
Ti ₂ AlC	Гексагональная (<i>H</i> -фаза типа Cr ₂ AlC)	<i>P6₃/mmc</i>	2	0.304	1.360	169–172
V ₂ AlC	То же	<i>P6₃/mmc</i>	2	0.2913	1.314	169–172
Nb ₂ AlC	»	<i>P6₃/mmc</i>	2	0.3103	1.383	169–172
Ta ₂ AlC	»	<i>P6₃/mmc</i>	2	0.3075	1.383	169–172
Cr ₂ AlC	»	<i>P6₃/mmc</i>	2	0.286	1.282	169–172
Nb ₃ Al ₂ C	Кубическая, тип β-Mn (<i>A13</i>)	<i>P4₁32</i>	4	0.7065–0.7079	—	172–174
Ta ₃ Al ₂ C	То же	<i>P4₁32</i>	4	0.7038	—	172–174
Mo ₃ Al ₂ C	»	<i>P4₁32</i>	4	0.6860–0.6866	—	172, 174–176
Zr ₂ Al ₃ C ₅	Гексагональная	<i>P31c</i>	2	0.3345	2.2231	177
Hf ₂ Al ₃ C ₅	»	<i>P31c</i>	2	0.3319	2.209	177
ZrAlC ₂	»	<i>P6₃/mcm</i>	6	0.3345	2.761	177
HfAlC ₂	»	<i>P6₃/mcm</i>	6	0.3319	2.742	177
Zr ₅ Al ₃ C	Гексагональная, заполненная структура типа Mn ₅ Si ₃ (<i>D8₈</i>)	<i>P6₃/mcm</i>	2	0.822	0.568	177
Hf ₅ Al ₃ C	То же	<i>P6₃/mmc</i>	2	0.812	0.5679	172, 177
Ta ₅ Al ₃ C	»	<i>P6₃/mmc</i>	2	0.7734	0.5245	177
Th ₄ Al ₂ C ₅	—	—	—	—	—	178
ThAlC ₂	—	—	—	—	—	178
ThAl ₄ C ₄	Гексагональная	—	—	0.823	0.334	178

В системе Zr–Al–C обнаружены три тройные фазы: Zr₂Al₃C_{5–x}, ZrAlC_{2–x} и Zr₅Al₃C (см. табл. 9). Новое тройное соединение с идеальной формулой Zr₂Al₃C₅ имеет гексагональную структуру (пр.гр. *P31c* (*C_{3v}*⁴)) с параметрами ячейки *a* = 0.3345 и *c* = 2.2230 нм; атомы углерода располагаются в октаэдрических междоузлиях. Фаза ZrAlC₂ также является гексагональной (пр.гр. *P6₃/mmc* (*D_{6h}*⁴)), углерод располагается в октаэдрических пустотах. Фаза Zr₅Al₃C имеет структуру типа Mn₅Si₃ с заполненными углеродом октаэдрическими междоузлиями.

Наибольшее число псевдобинарных равновесий в системе Zr–Al–C образует очень устойчивый карбид циркония ZrC_γ (рис. 27,а). Однако в отличие от системы Ti–Al–C карбид

ZrC_γ не образует псевдобинарных равновесий с алюминием при температурах до ~1300 К. Углерод растворяется только в алюминиде Zr₃Al₂ (Zr₅Al₃), при этом ее структура типа Mn₅Si₃ стабилизируется; алюминий не растворяется в ZrC_γ. При 1273 К распределение фазовых полей вблизи тройного соединения Zr₅Al₃C иное, чем при 973 К: равновесия ZrC_γ–Zr₃Al₂ и ZrC_γ–Zr₃Al исчезают и появляются равновесия Zr₅Al₃C–Zr₃Al и Zr₅Al₃C–β-Zr(p) (β-Zr(p) — твердый раствор алюминия в β-Zr).

Система Hf–Al–C. В системе Hf–Al–C существуют три тройных соединения с такими же структурами и составами (см. табл. 9), как у аналогичных им тройных соединений, образующихся в системе Zr–Al–C (см.¹⁷⁷). Однако в отли-

чие от системы с цирконием в системе Hf–Al–C отсутствует равновесие Al_4C_3 – HfAl_3 и алюминий сосуществует с $\text{Hf}_2\text{Al}_3\text{C}_5$, HfAlC_2 и HfC_y (рис. 27, *b*). Углерод не растворяется в алюминиде гафния, а алюминий — в карбиде гафния. Фазовые равновесия в системе Hf–Al–C при 973 и 1273 К практически одинаковы, увеличивается лишь растворимость алюминия в α -Hf (при 1273 К до 12 ат. % Al) и появляется некоторая растворимость углерода в нем.

Система V–Al–C. В системе V–Al–C образуется одно тройное соединение V_2AlC (см. табл. 9) с гексагональной структурой типа Cr_2AlC (см.^{169–172}). При 1273 К оно сосуществует с жидким алюминием, карбидами Al_4C_3 , VC_y , ζ - V_4C_3 , V_2C и V(p) (V(p) — твердый раствор алюминия в ванадии), карбид Al_4C_3 находится в равновесии с VC_y (V_8C_7), а V_2C — в равновесии с твердым раствором V(p) .¹⁷⁹ Твердый раствор V(p) , сосуществующий с V_2AlC и V_2C , содержит 23 ат. % Al. Отметим также, что при температуре 1273 К авторы работы¹⁷⁹ наблюдали как неупорядоченный карбид VC_y , так и кубическую упорядоченную фазу V_8C_7 . Тройная фаза V_2AlC не имеет области гомогенности, бинарные фазы не растворяют третий компонент.¹⁷⁹

Система Nb–Al–C. Авторы статьи¹⁷⁷ подтвердили данные работ^{169–172} о существовании в этой системе тройной *H*-фазы Nb_2AlC (см. табл. 9). При 973 К она находится в равновесии с NbAl_3 , Nb_2Al , Nb_3Al , NbC_y и Nb_2C ; NbC_y сосуществует с Al_4C_3 и NbAl_3 , Al_4C_3 — с NbAl_3 (рис. 28, *a*). Карбид $\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{C}$ со структурой типа β -Mn (см. табл. 9) при температуре 973 К нестабилен и на рис. 28, *a* не показан. При

более высокой температуре 1273 К равновесие Al_4C_3 – NbAl_3 исчезает и карбид NbC_y сосуществует непосредственно с жидким алюминием (так же как в системе Ti–Al–C, где карбид TiC_y находится в равновесии с жидким алюминием). В остальном изотермические сечения системы Nb–Al–C при 973 и 1273 К подобны.

Изменение параметров *H*-фазы (*a* от 0.3105 до 0.3115 и *c* от 1.3860 до 1.3921 нм) указывает на существование небольшой области гомогенности, соответствующий формуле $\text{Nb}_{2-x}\text{Al}_{1+x}\text{C}_{1-x/2}$, предложенной ранее в работе¹⁶⁹. Растворимость углерода в алюминиде ниобия и алюминия в карбидах ниобия отсутствует.

Система Ta–Al–C. Изотермические сечения системы Ta–Al–C при 973 и 1273 К представлены на рис. 28, *b, c*. При 973 К в этой системе существует одно тройное соединение Ta_2AlC , а при 1273 К появляется второе тройное соединение $\text{Ta}_5\text{Al}_3\text{C}_x$ с заполненной структурой типа Mn_5Si_3 (см. табл. 9). Тройное соединение $\text{Ta}_3\text{Al}_2\text{C}$ при этих температурах неустойчиво и на рис. 28, *b, c* не показано. При 1273 К углерод занимает только часть октаэдрических междоузлий подрешетки тантала в $\text{Ta}_5\text{Al}_3\text{C}_x$ ($x < 1.0$), заполнение всех междоузлий может быть достигнуто при более высокой температуре.

При повышении температуры углерод стабилизирует фазу $\text{Ta}_5\text{Al}_3\text{C}$ со структурой типа $D8_8$, при этом появляется равновесие между карбидом TaC_y и жидким алюминием, а равновесие Al_4C_3 – TaAl_3 исчезает (см. рис. 28, *b, c*).

Система Cr–Al–C. В системе существует одно тройное соединение Cr_2AlC (см. табл. 9), которое при 1073 К более устойчиво, чем карбиды Al_4C_3 и Cr_3C_2 и находится в равновесии непосредственно с углеродом (графитом); с ростом температуры *H*-фаза становится менее стабильной по срав-

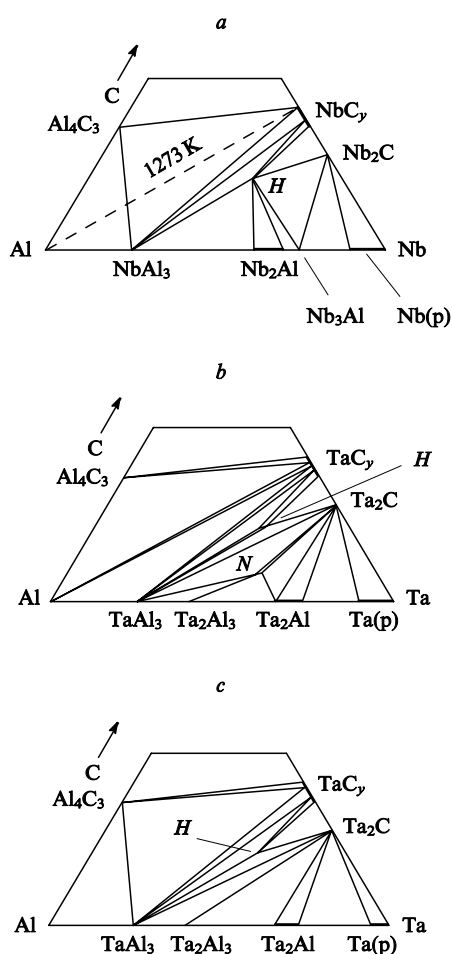


Рис. 28. Изотермические сечения системы Nb–Al–C при 973–1273 К (*a*) и системы Ta–Al–C при 1273 К (*b*) и 973 К (*c*).¹⁷⁷ *H* = Nb_2AlC (*a*), Ta_2AlC (*b, c*), *N* = $\text{Ta}_5\text{Al}_3\text{C}$.

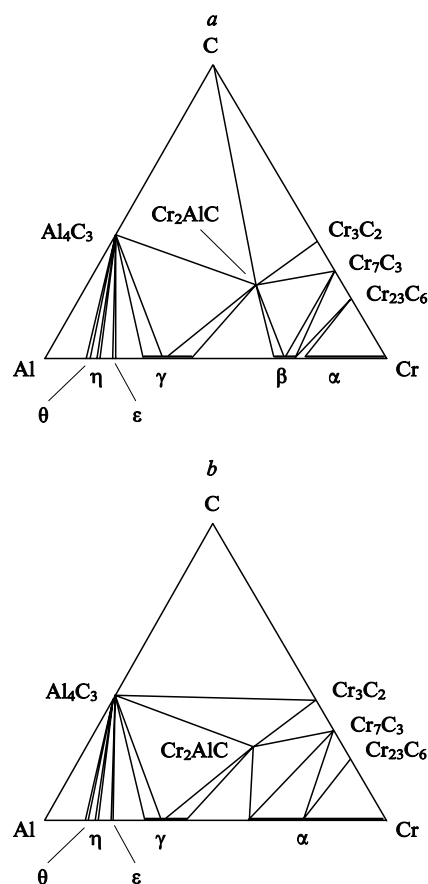


Рис. 29. Изотермические сечения системы Cr–Al–C при 1073 К (*a*) и 1273 К (*b*) (темным выделены однофазные области).¹⁷⁹

нению с Al_4C_3 и Cr_3C_2 и равновесие $\text{Cr}_2\text{AlC}-\text{C}$ исчезает (рис. 29). Согласно данным работы¹⁷⁹ соединение Cr_2AlC не имеет области гомогенности. В системе $\text{Cr}-\text{Al}-\text{C}$ растворимость третьего компонента в бинарных фазах отсутствует. В статье¹⁶⁰ сообщалось о карбидной фазе Cr_3AlC с неизвестной структурой, однако эти данные впоследствии не были подтверждены.

Система $\text{Mo}-\text{Al}-\text{C}$. В системе $\text{Mo}-\text{Al}-\text{C}$ обнаружено одно тройное соединение $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ (см. табл. 9) с кубической структурой типа $\beta\text{-Mn}$, подобное аналогичным соединениям, образующимся в системах $\text{Nb}-\text{Al}-\text{C}$ и $\text{Ta}-\text{Al}-\text{C}$. Алуминидокарбид $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ находится в равновесии с карбидами алюминия Al_4C_3 и молибдена Mo_2C и алуминидами молибдена Mo_3Al_8 и Mo_3Al , карбид Al_4C_3 — в равновесии с Mo_2C , MoAl_3 и Mo_3Al_8 , а карбид Mo_2C в равновесии с Mo_3Al и с твердым раствором алюминия и углерода в молибдене $\text{Mo}(\text{Al},\text{C})$.¹⁷⁶ Тройное соединение $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ имеет небольшую область гомогенности и образуется по перитектической реакции при взаимодействии карбида Mo_2C с расплавом алюминия. В системе имеется тройная эвтектика ($\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C} + \text{Mo}_3\text{Al} + \text{Mo}_3\text{Al}_8$) с температурой плавления $\sim 1823\text{ K}$. Соединение $\text{Mo}_3\text{Al}_2\text{C}$ имеет небольшую область гомогенности: при неизменном содержании углерода 16.7 ат. % и росте содержания молибдена от 47 до 51 ат. % период кубической решетки увеличивается от 0.6860 до 0.6866 нм.^{171, 172} Небольшое количество углерода растворяется во всех алуминидах молибдена, а молибден растворяется (до 3 ат. %) в карбиде Al_4C_3 . По-видимому, в системе $\text{Mo}-\text{Al}-\text{C}$ при $T > 1750\text{ K}$ должно существовать псевдобинарное равновесие $\text{Al}_4\text{C}_3-\text{MoC}_x$ (Mo_3C_2).

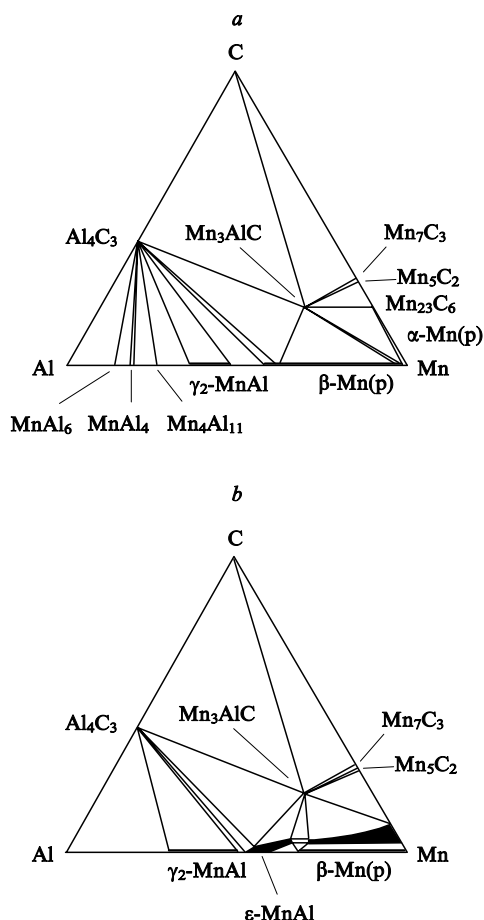


Рис. 30. Изотермические сечения системы $\text{Mn}-\text{Al}-\text{C}$ при 973 К (а) и 1273 К (б) (темным выделены однофазные области).¹⁸³

Система $\text{W}-\text{Al}-\text{C}$. В системе $\text{W}-\text{Al}-\text{C}$ при 1173 К не существует тройных соединений,¹⁷⁶ интерметаллид WAl_2 находится в равновесии с карбидами Al_4C_3 , WC и W_2C , а Al_4C_3 — в равновесии с гексагональным карбидом WC (высокотемпературная кубическая фаза WC_y не учитывалась). Следует иметь в виду некоторую условность обозначения интерметаллида WAl_2 , который образуется по перитектической реакции из вольфрама и расплава алюминия и устойчив в узком температурном интервале 1600–1830 К.¹⁸²

Система $\text{Mn}-\text{Al}-\text{C}$. Исследование фазовых равновесий в системе $\text{Mn}-\text{Al}-\text{C}$ подтвердило существование тройного соединения Mn_3AlC со структурой перовскита¹⁸³ (см. табл. 9). При 973 К оно находится в равновесии с Al_4C_3 и твердыми растворами алюминия в $\alpha\text{-Mn}(\text{p})$ и $\beta\text{-Mn}(\text{p})$, а также с карбидами Mn_7C_3 , Mn_5C_2 , Mn_{23}C_6 и углеродом; карбид алюминия Al_4C_3 находится в равновесии со всеми алуминидами марганца (рис. 30, а). Период решетки Mn_3AlC , отожженного при 973 К, меняется от 0.3856 до 0.3873 нм. Вероятно, это отражает изменение содержания углерода в соединении, а не изменение соотношения между марганцем и алюминием. Аналогичный вывод следует из данных работы¹⁶³.

При 1273 К $\gamma\text{-Mn}$ растворяет ~ 5 ат. % углерода и 25 ат. % алюминия, образуя широкую однофазную область; высокотемпературная фаза $\epsilon\text{-MnAl}$ растворяет до 5 ат. % углерода (рис. 30, б). В полученных таким образом соединениях Mn_3AlC параметры кубической решетки различаются — 0.3840 и 0.3874 нм. Следует отметить, что в сплаве $\text{Mn}_7\text{Al}_2\text{C}$ также наблюдались (кроме ГЦК-структуры $\gamma\text{-Mn}$) две фазы со структурой перовскита с разными параметрами: $a = 0.384$ и $a = 0.387$ нм.

Температура конгруэнтного плавления Mn_3AlC составляет 2000 К.

Система $\text{Fe}-\text{Al}-\text{C}$. На рис. 31 представлен фрагмент тройной системы $\text{Fe}-\text{Al}-\text{C}$ при 1273 К. В этой системе образуется карбид Fe_3AlC_x со структурой типа перовскита (см. табл. 9), в котором атомы металла образуют упорядоченную ГЦК-решетку. Соответствующий алуминид Fe_3Al имеет кубическую (пр. гр. $Fm\bar{3}m$) структуру типа BiLi_3 или BiF_3 ($D0_3$). Эта структура состоит из четырех взаимопроникающих ГЦК-подрешеток. В вершинах элементарной ячейки и в центрах граней располагаются атомы алюминия, атомы железа занимают центры октаэдрических и тетраэдрических

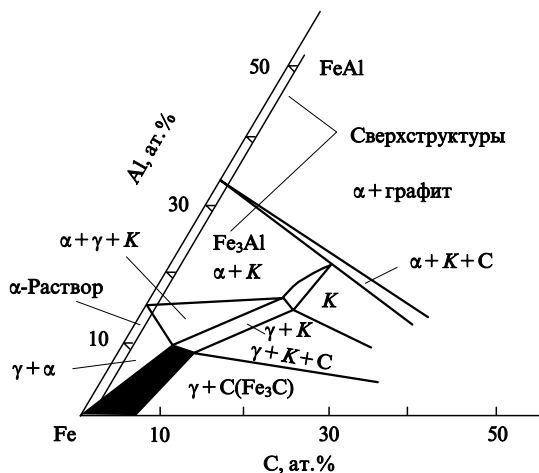


Рис. 31. Фрагмент изотермического сечения системы $\text{Fe}-\text{Al}-\text{C}$ при 1273 К.¹⁸⁴

K — тройное соединение Fe_3AlC_x со структурой типа перовскита; темным выделена однофазная область аустенита $\gamma\text{-Fe}(\text{C})$.

междоузлий ГЦК-подрешетки алюминия. В целом в Fe_3Al атомы занимают те же позиции, что и в восьми ячейках ОЦК-структуры типа $\text{CsCl}(\text{B2})$. Это дает возможность рассматривать Fe_3Al как сверхструктуру, образующуюся на основе ОЦК-решетки. Введение углерода в Fe_3Al приводит к образованию тройного карбида Fe_3AlC со структурой типа перовскита. Карбид Fe_3AlC имеет протяженную область гомогенности, которая через двухфазную область связана с областью гомогенности аустенита $\gamma\text{-Fe}(\text{C})$. Тройное соединение Fe_3AlC_x находится в равновесии с Fe_3Al , FeAl , твердым раствором алюминия в $\alpha\text{-Fe}$, $\gamma\text{-Fe}(\text{C})$, углеродом и, возможно, с цементитом Fe_3C .

Система $\text{Co}-\text{Al}-\text{C}$. В системе $\text{Co}-\text{Al}-\text{C}$ образуется одно тройное соединение Co_3AlC_x со структурой перовскита.^{163, 164, 166} Содержание углерода в Co_3AlC_x и Fe_3AlC_x примерно одинаково ($x \approx 0.6$).^{163, 164} Карбид Co_3AlC_x получается в результате перитектической реакции при взаимодействии CoAl с углеродом и расплавом алюминия. Тройное

соединение Co_3AlC_x образует псевдобинарные равновесия с $\alpha\text{-Co}$ (точнее, с ограниченным твердым раствором алюминия и углерода в кобальте), CoAl , C и, по-видимому, с Al_4C_3 .

Система $\text{Ni}-\text{Al}-\text{C}$. В системе $\text{Ni}-\text{Al}-\text{C}$ алюминид никеля Ni_3Al (структурный тип Cu_3Au ($L1_2$), пр.гр. $Pm\bar{3}m$ (O_h^1)) имеет упорядоченную кубическую решетку и растворяет до 7 ат. % углерода, сохраняя симметрию металлической решетки; период решетки при этом увеличивается от 0.3587 до 0.3617 нм.^{163, 164} Таким образом, фаза Ni_3AlC_x ($x \approx 0.3$) является твердым раствором внедрения углерода в Ni_3Al . Этот твердый раствор имеет структуру с таким же распределением атомов, как в карбидах M_3AlC_x со структурой перовскита, что подтверждается результатами исследования¹⁶⁸. Способ образования твердого раствора Ni_3AlC_x и его кристаллическая структура (тип $L1_2$ с частичным заполнением октаэдрических междоузлий атомами углерода) свидетельствуют о том, что соединения M_3AlC_x со структурой типа перовскита являются соединениями внедрения, как

Таблица 10. Некоторые тройные фазы в системах $\text{M}-\text{Al}-\text{N}$.

Соединение	Симметрия и тип структуры	Пространственная группа	Z	Параметры элементарной ячейки, нм			Ссылки
				a	b	c	
Sc_3AlN_x	Кубическая, тип перовскита CaTiO_3 ($E2_1$)	$Pm\bar{3}m$	1	0.4396–0.4435	—	—	185
La_3AlN_x	То же	$Pm\bar{3}m$	1	0.507	—	—	186
Nd_3AlN_x	»	$Pm\bar{3}m$	1	0.4910	—	—	187
Nd_3AlN_x	»	$Pm\bar{3}m$	1	0.4939	—	—	186
Sm_3AlN_x	»	$Pm\bar{3}m$	1	0.4862	—	—	186
$\text{Ce}_3\text{Al}(\text{N})$	Кубическая (твердый раствор азота в Ce_3Al (тип Cu_3Au ($L1_2$)))	$Pm\bar{3}m$	1	0.5008	—	—	186
$\text{Pr}_3\text{Al}(\text{N})$	Кубическая (твердый раствор азота в Pr_3Al (тип Cu_3Au ($L1_2$)))	$Pm\bar{3}m$	1	0.4977	—	—	186
Ti_3AlN	Кубическая, тип перовскита CaTiO_3 ($E2_1$)	$Pm\bar{3}m$	1	0.4120	—	—	188
$\text{Fe}_4\text{N}(\text{Al})$ (Fe_3AlN)	Кубическая (твердый раствор алюминия в $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ ($L'1$))	—	1	0.380	—	—	189
$\text{Ni}_3\text{Al}(\text{N})$	Кубическая (твердый раствор азота в Ni_3Al (тип Cu_3Au ($L1_2$)))	$Pm\bar{3}m$	1	0.380	—	—	189
Ti_2AlN_x	Гексагональная (H -фаза типа Cr_2AlC)	$P6_3/mmc$	2	0.2991–0.304	—	1.361–1.369	188, 190–192
$\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$	Тригональная	$P31c$	2	0.2988	—	2.335	188
Zr_3AlN	Моноклинная	—	—	0.5988	0.8966	0.3367 ^a	193
Hf_3AlN	»	—	—	0.5901	0.8865	0.3319 ^b	194
Zr_3AlN	Орторомбическая, тип заполненного Re_3B	$Cmcm$	4	0.3369	1.1498	0.8983	195
Hf_3AlN	То же	$Cmcm$	4	0.3319	1.1326	0.8865	195
$\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{N}_x$ ($0.1 \leq x \leq 0.9$)	Гексагональная, тип заполненного Mn_5Si_3 ($D8_8$)	$P6_3/mcm$	2	0.8170–0.8240	—	0.5655–0.5694	193, 194
$\text{Hf}_5\text{Al}_3\text{N}_x$	То же	$P6_3/mcm$	2	0.8062	—	0.5603	194
$\text{Ta}_5\text{Al}_3\text{N}_x$	Тетрагональная, тип Cr_5B_3 ($D8_7$)	$I4/mcm$	4	—	—	—	196
$\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{N}$	Кубическая, тип $\beta\text{-Mn}$	$P4_132$	4	0.7031–0.7039	—	—	174, 196, 197

^a В элементарной ячейке $\beta = 106.39^\circ$. ^b В элементарной ячейке $\beta = 106.33^\circ$.

кубические (со структурой типа NaCl(B1)) карбиды и нитриды MX_y ($y \leq 1.00$).

Авторы работы¹⁶⁸ обнаружили заметную растворимость углерода не только в Ni_3Al , но и в NiAl . По их данным при переходе от Ni_3Al к $\text{Ni}_3\text{Al}(\text{C}_{1.0})$ период металлической решетки увеличивается от 0.3557 до 0.3583 нм.

3. Тройные алюминидонитридные системы $\text{M}-\text{Al}-\text{N}$

Соединения и гетерофазные композиции, образующиеся в системах $\text{M}-\text{Al}-\text{N}$, представляют интерес для использования в качестве абразивных материалов благодаря их большой химической стабильности и твердости. Кроме того, способность нитрида алюминия AlN сохранять высокие механические свойства при повышенных температурах $T > 1000$ К делает привлекательными создание конструкционных материалов на его основе, так как их можно применять в жестких условиях агрессивных сред, высоких температур и больших нагрузок.

Структурные характеристики тройных фаз, образующихся в системах $\text{M}-\text{Al}-\text{N}$, приведены в табл. 10.

Система $\text{Sc}-\text{Al}-\text{N}$. Все сплавы, образующиеся в системах $\text{Sc}-\text{Al}-\text{N}$, в которых концентрация скандия больше 50 ат.%, содержат тройную кубическую фазу Sc_3AlN_x со структурой типа перовскита.¹⁸⁵ Тройное соединение Sc_3AlN_x находится в равновесии с ScAl , Sc_2Al , ScN и Sc(p) (твердый раствор Al и N в скандии). Кроме того, в системе $\text{Sc}-\text{Al}-\text{N}$ имеются следующие псевдобинарные равновесия: $\text{AlN}-\text{ScAl}_3$, $\text{AlN}-\text{ScAl}_2$, $\text{AlN}-\text{ScN}$, $\text{ScN}-\text{ScAl}_2$, $\text{ScN}-\text{ScAl}$, $\text{ScN}-\text{Sc(p)}$, $\text{Sc}_2\text{Al}-\text{Sc(p)}$ (рис. 32,а). Период решетки Sc_3AlN_x составляет 0.4396 нм (в равновесии с ScAl и Sc_2Al), 0.4405 нм (в равновесии с Sc(p) и ScN) и 0.4435 нм (в равновесии с ScN и ScAl). Скандий растворяет до 15 ат.% N и более 5 ат.% Al .

Система $\text{Y}-\text{Al}-\text{N}$. Согласно данным работы¹⁸⁵ в этой системе в интервале температур 1073–1573 К нет тройных фаз. При 1273 К нитрид иттрия YN сосуществует с AlN , YAl_2 , YAl и Y_3Al_2 , нитрид алюминия AlN — с YAl_2 (рис. 32,б). При 1573 К алюминиды YAl и Y_3Al_2 исчезают из системы $\text{Y}-\text{Al}-\text{N}$ и сохраняется только одна твердофазная трехфазная область $\text{AlN} + \text{YN} + \text{YAl}_2$.

Системы $\text{Ln}-\text{Al}-\text{N}$. Исследование¹⁸⁶ показало, что в системах $\text{Ln}-\text{Al}-\text{N}$ с $\text{Ln} = \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ нет тройных фаз. В системах $\text{La}-\text{Al}-\text{N}$, $\text{Nd}-\text{Al}-\text{N}$ и $\text{Sm}-\text{Al}-\text{N}$ образуются тройные фазы Ln_3AlN_x со структурой типа перовскита, а в системах $\text{Ce}-\text{Al}-\text{N}$ и $\text{Pr}-\text{Al}-\text{N}$ — тройные фазы Ce_3AlN_x и Pr_3AlN_x на основе алюминидов Ce_3Al и Pr_3Al со структурой типа $\text{Cu}_3\text{Au}(L1_2)$. Последние образуются в результате заполнения атомами азота октаэдрических междоузлий подрешетки редкоземельного металла.

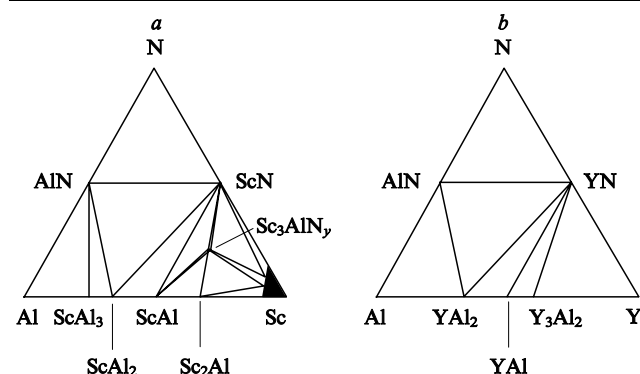


Рис. 32. Изотермические сечения систем $\text{Sc}-\text{Al}-\text{N}$ (а) и $\text{Y}-\text{Al}-\text{N}$ (б) при 1273 К (темным выделены однофазные области).¹⁸⁵

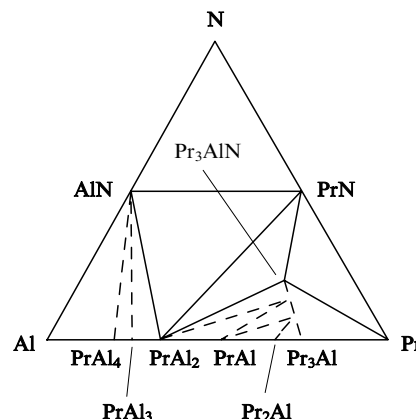


Рис. 33. Изотермическое сечение системы $\text{Pr}-\text{Al}-\text{N}$ при 873 К (псевдобинарные равновесия, отмеченные пунктиром, показаны условно).¹⁸⁶

На рис. 33 представлено изотермическое сечение системы $\text{Pr}-\text{Al}-\text{N}$ при 873 К.¹⁸⁶ Тройное соединение Pr_3AlN сосуществует с PrAl_2 , PrAl_3 , PrN и Pr , нитрид алюминия AlN — с PrAl_4 , PrAl_3 , PrAl_2 и PrN , а PrAl_2 — с PrN . Псевдобинарное равновесие $\text{Pr}_3\text{Al}-\text{Pr}_3\text{AlN}_x$ показано пунктиром, так как тройная фаза является, по существу, твердым раствором азота в алюминиде Pr_3Al . Равновесия в областях $\text{PrAl}_4-\text{AlN}-\text{PrAl}_3$ и $\text{PrAl}_2-\text{Pr}_3\text{AlN}_x-\text{Pr}_3\text{Al}$ показаны условно и требуют дополнительного изучения.

Система $\text{Ti}-\text{Al}-\text{N}$. В результате многократных исследований фазовых соотношений в тройной системе $\text{Ti}-\text{Al}-\text{N}$ установлено, что в ней в зависимости от температуры в условиях равновесия могут существовать два или три тройных соединения. При 1273 К в системе $\text{Ti}-\text{Al}-\text{N}$ существуют две тройные фазы Ti_3AlN и Ti_2AlN (см.¹⁸⁸). Кубическая фаза Ti_3AlN со структурой типа перовскита (см. табл. 10) изоструктурна карбиду Ti_3AlC (см.¹⁵⁹) и имеет пренебрежимо малую область гомогенности. Гексагональная H -фаза Ti_2AlN впервые была обнаружена в работе¹⁹⁰; существование ее подтверждено также исследованиями^{188, 191, 192}. Эта фаза изоструктурна аналогичной фазе Ti_2AlC (см.^{169–172}) со структурой типа Cr_2AlC и, судя по различию параметров решетки, определенных в работах^{188, 190, 191}, обладает некоторой областью гомогенности с дефектностью по азоту. При 1273 К тройная кубическая фаза Ti_3AlN сосуществует с Ti_3Al , TiN_y и Ti_2AlN , H -фаза Ti_2AlN находится в равновесии с TiAl , Ti_3Al , Ti_3AlN , TiN_y и AlN . Помимо этого в системе $\text{Ti}-\text{Al}-\text{N}$ существуют псевдобинарные равновесия $\text{AlN}-\text{TiAl}$, $\text{AlN}-\text{TiN}_y$, $\text{TiN}_y-\text{Ti}_3\text{Al}$. Растворимость алюминия в TiN_y составляет менее 2 ат.%. Низший гексагональный нитрид титана $\epsilon\text{-Ti}_2\text{N}$ не образует равновесий с тройными соединениями или алюминидами титана, а сосуществует только с TiN_y и с твердым раствором алюминия и азота в $\alpha\text{-Ti}$.

При 1573 К в системе $\text{Ti}-\text{Al}-\text{N}$ наряду с Ti_2AlN и Ti_3AlN появляется тройная фаза $\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$ со слоистой тригональной структурой (см. табл. 10). Она находится в равновесии с AlN , TiN_y , TiAl , TiAl_3 и Ti_2AlN (рис. 34) и существует в узком температурном интервале 1473–1573 К.

Система $\text{Zr}-\text{Al}-\text{N}$. Фазовые равновесия в этой системе изучали в работах^{193, 195}. При 1273 К в системе $\text{Zr}-\text{Al}-\text{N}$ существует тройное соединение Zr_3AlN (см. табл. 10). Первоначально его симметрию определили как моноклинную,¹⁹³ однако рентгеновское исследование, выполненное на монокристалле,¹⁹⁵ показало, что Zr_3AlN имеет ромбическую структуру типа Re_3B . В соединении Zr_3AlN атомы алюминия расположены в центрах тригональных призм, образуемых шестью атомами циркония, тогда как атомы азота

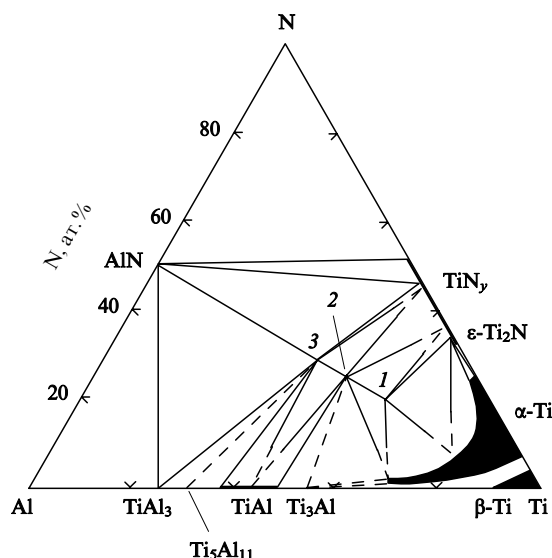


Рис. 34. Изотермическое сечение системы Ti–Al–N при 1573 К (темным выделены однофазные области).¹⁸⁸
1 — Ti_3AlN , 2 — Ti_2AlN , 3 — $\text{Ti}_3\text{Al}_2\text{N}_2$.

размещаются в слабо искаженных октаэдрических междоузлиях подрешетки циркония. Образование второй тройной фазы $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{N}_x$ связано со стабилизацией азотом гексагональной структуры типа Mn_5Si_3 ; при 1273 К содержание азота в $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{N}_x$ мало ($x < 0.2$).

При температуре 1273 К соединение Zr_3AlN находится в равновесии с AlN , Zr_2Al_3 , ZrAl , $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{N}_x$ ($x < 0.2$), ZrN_y и $\alpha\text{-Zr(p)}$ (твердым раствором алюминия и азота в $\alpha\text{-Zr}$); нитрид алюминия AlN — с ZrAl_3 , ZrAl_2 , Zr_2Al_3 и ZrN_y ; фаза $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{N}_x$ — с ZrAl , Zr_5Al_4 , Zr_3Al_2 , Zr_5Al_3 , Zr_2Al и $\alpha\text{-Zr(p)}$; а нитрид циркония ZrN_y — с $\alpha\text{-Zr(p)}$ (рис. 35,а). Заметим, что при изучении системы Zr-Al-C авторы¹⁷⁷ не обнаружили такие алюминиды циркония как Zr_2Al , Zr_5Al_4 и Zr_5Al_3 , которые наблюдали в родственной тройной системе Zr-Al-N (см.¹⁹³).

Повышение температуры до 1573 К приводит к заметному расширению области гомогенности тройной фазы $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{N}$, содержащей уже до 10 ат. % азота. При 1573 К вид фазовой диаграммы системы Zr-Al-N (рис. 35,б) несколько меняется, так как появляются псевдобинарные равновесия $\text{ZrN}_y\text{-ZrAl}_2$, $\text{ZrN}_y\text{-Zr}_2\text{Al}_3$, $\text{ZrN}_y\text{-Zr}_5\text{Al}_3\text{N}$, $\text{Zr}_2\text{Al}_3\text{-Zr}_5\text{Al}_3\text{N}$, $\text{ZrAl-Zr}_5\text{Al}_3\text{N}$ и $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{N-}\beta\text{-Zr(p)}$ ($\beta\text{-Zr}$ — твердый раствор алюминия в $\beta\text{-Zr}$).

Система Hf–Al–N. В системе Hf-Al-N при температуре 1273 К существует только одна устойчивая тройная фаза Hf_3AlN с моноклинной структурой, определенной на порошке.¹⁹⁴ С помощью рентгеновского исследования монокристалла было установлено,¹⁹⁵ что Hf_3AlN имеет ромбическую структуру типа Re_3B . Фаза Hf_3AlN сосуществует с HfN_y , AlN , Hf_2Al_3 , HfAl , Hf_4Al_3 , Hf_3Al_2 и $\alpha\text{-Hf(p)}$ (твердым раствором алюминия и азота в гафнии, рис. 35,с). Линия, соединяющая HfN_y и $\alpha\text{-Hf(p)}$, является границей возможной области существования нитридов $\text{Hf}_4\text{N}_{3-x}$ и $\text{Hf}_3\text{N}_{2-x}$, нестабильных при 1273 К.

На рентгенограммах образцов, соответствующих по составу области $\text{Hf}_2\text{Al}_3\text{-Hf}_3\text{AlN-HfAl}$, наблюдался набор дополнительных отражений, отвечающих четвертой фазе.¹⁹⁴ По-видимому, эта фаза равновесна только при более низких температурах или стабилизируется примесями.

При 1673 К в системе Hf-Al-N существуют две тройные фазы Hf_3AlN и $\text{Hf}_5\text{Al}_3\text{N}$ (рис. 35,д). Фаза $\text{Hf}_5\text{Al}_3\text{N}$ имеет структуру типа Mn_5Si_3 ; параметры ее элементарной ячейки ($a = 0.8062$, $c = 0.5603$ нм) меньше, чем параметры аналогич-

ной карбидной фазы $\text{Hf}_5\text{Al}_3\text{C}$ ($a = 0.8120$, $c = 0.5679$ нм). Из сопоставления размеров элементарных ячеек $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{C}$ и $\text{Zr}_5\text{Al}_3\text{N}$, $\text{Hf}_5\text{Al}_3\text{C}$ и $\text{Hf}_5\text{Al}_3\text{N}$ следует, что азот заполняет лишь часть октаэдрических междоузлий подрешетки переходного металла. Следует отметить, что тройные фазы $\text{Hf}_5\text{Al}_3\text{N}$ и Hf_3AlN не имеют области гомогенности.

Система V–Al–N. В этой системе в интервале температур 1273–1773 К отсутствуют тройные соединения, хотя иногда при попытке синтезировать нитрид V_2AlN со структурой H -фазы удавалось получить многофазные образцы, на рентгенограммах которых присутствовали линии H -фазы.¹⁹⁸ Однако наблюдаемые параметры решетки были близки к параметрам карбидной H -фазы V_2AlC . Кроме того, образец с H -фазой был неравновесным и содержал более трех фаз. Сплав $\text{V}_{0.50}\text{Al}_{0.25}\text{N}_{0.25}$, соответствующий идеальному стехиометрическому составу H -фазы, даже при давлении азота $3 \cdot 10^6$ Па содержал только нитриды VN_y и AlN . Таким образом, в условиях эксперимента¹⁹⁸ тройные фазы в системе V-Al-N не обнаружены.

При $T = 1273$ К нитрид алюминия AlN находится в равновесии с VAl_3 , V_5Al_8 , VN_y и V(p) (V(p) — твердый раствор алюминия и азота в ванадии); VN_y и V_9N_4 находятся в равновесии с V(p) . При 1573 К кубический нитрид VN_y не существует, поэтому появляется равновесие $\text{AlN-V}_9\text{N}_4$. Твердый раствор V(p) , который находится в равновесии с AlN и V_9N_4 , имеет состав $\text{V}_{0.67}\text{Al}_{0.33}$. При 1773 К трехфазная область $\text{AlN+V}_9\text{N}_4+\text{V(p)}$ остается основной областью тройных фазовых равновесий. В твердом растворе V(p) с большим содержанием алюминия растворимость азота мала, но при уменьшении количества алюминия растворимость азота значительно увеличивается. С ростом температуры область гомогенности твердого раствора V(p) расширяется.

Система Nb–Al–N. Фазовые равновесия в системе Nb-Al-N были изучены в работе¹⁹⁷. Образцы для исследования получены спеканием сплавов Nb-Al с нитридами AlN и NbN в атмосфере аргона. Ранее в этой системе было обнаружено^{174,196} тройное соединение $\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{N}$ со структурой типа $\beta\text{-Mn}$. Согласно данным работы¹⁹⁷, это соединение устойчиво в изученном температурном интервале 1273–1773 К и плавится конгруэнтно. Соединение $\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{N}$ находится в равновесии с AlN , Nb_2N , NbAl_3 и Nb_2Al ; нитрид AlN — с NbAl_3 и нитридами ниобия Nb_4N_3 и Nb_2N , нитрид Nb_2N сосуществует также с Nb_2Al , Nb_3Al и твердым раствором алюминия и азота в ниобии (рис. 36,а). Растворимость Nb или Nb -содержащих соединений в AlN пренебрежимо мала. Соединение $\text{Nb}_3\text{Al}_2\text{N}$, по-видимому, имеет небольшую область гомогенности, так как период решетки меняется от 0.70314 нм (в равновесии с Nb_2Al и Nb_2N) до 0.70387 нм (в равновесии с NbAl_3 и Nb_2Al).

При 1273 К становится устойчивым нитрид NbN_y и вместо равновесия $\text{AlN-Nb}_4\text{N}_3$ появляется равновесие AlN-NbN_y . В остальном фазовая диаграмма системы Nb-Al-N при 1273 К такая же, как при 1773 К.

Система Ta–Al–N. В системе Ta-Al-N обнаружено¹⁹⁶ тройное соединение $\text{Ta}_5\text{Al}_3\text{N}_x$ со структурой типа Cr_5B_3 , имеющее вакансии в подрешетке азота. Однако в исследовании¹⁹⁷ системы Ta-Al-N при температуре от 1273 до 1773 К тройных соединений не найдено. При 1273 и 1523 К в системе имеются следующие псевдобинарные фазовые равновесия: AlN-TaAl_3 , $\text{AlN-Ta}_2\text{Al}_3$ (низкотемпературная модификация при 1273 К и высокотемпературная модификация при 1573 К), $\text{AlN-Ta}_2\text{Al}$, $\text{AlN-Ta}_2\text{N}$ и $\text{AlN-}\epsilon\text{-TaN}$ (рис. 36,б). При низкой температуре AlN сосуществует с танталом, но в результате реакции AlN+Ta медленно образуются Ta_2N и Ta_2Al . При 1773 К основная часть тройной системы является жидкой и расплав находится в равновесии со всеми двойными твердыми фазами.

Система Cr–Al–N. В системе Cr-Al-N в условиях равновесия при 1273–1773 К тройные фазы отсутствуют.¹⁹⁸

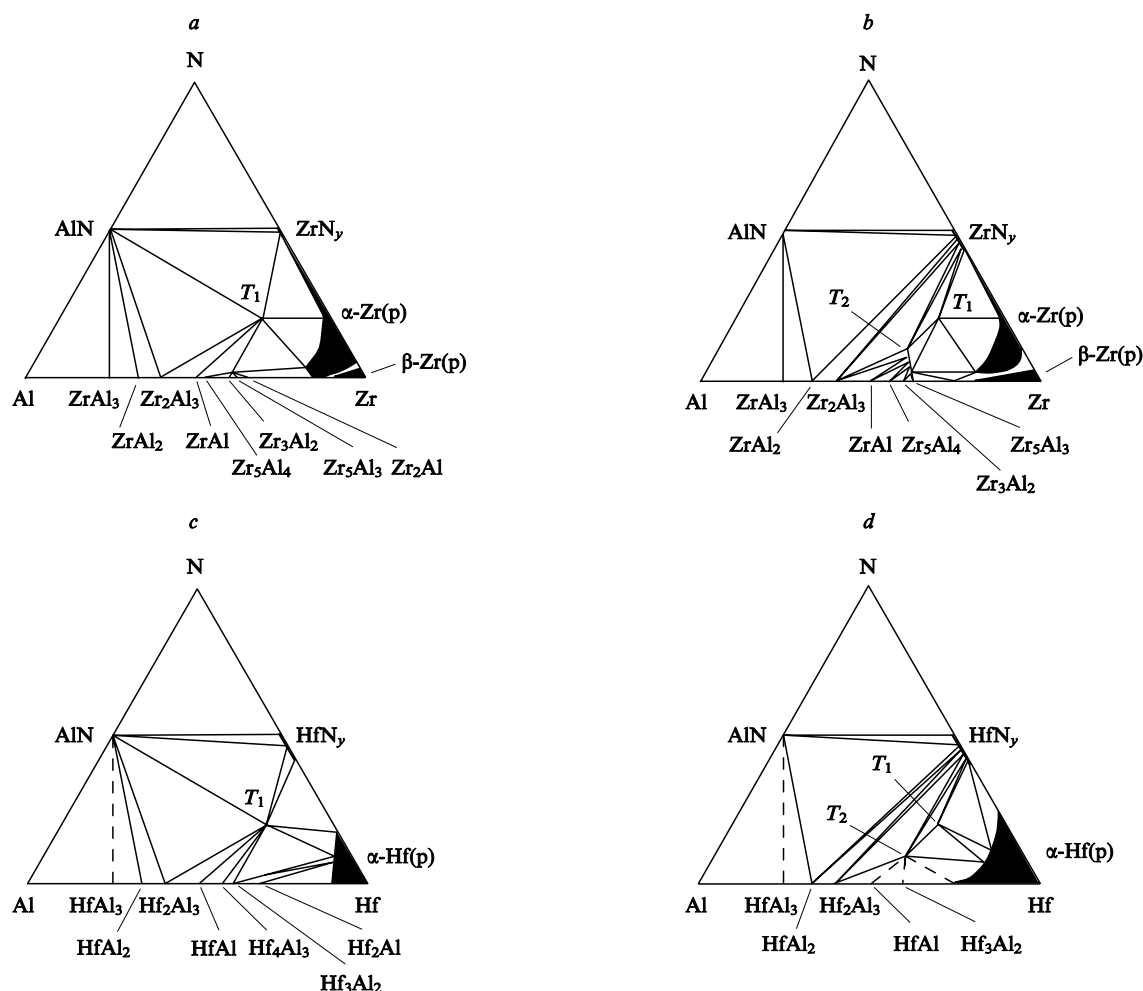


Рис. 35. Изотермические сечения системы Zr–Al–N при 1273 К (а) и 1573 К (б) и системы Hf–Al–N при 1273 К (с) и 1673 К (д).^{193, 194} Темным выделены однофазные области; псевдобинарные равновесия, отмеченные пунктиром, показаны условно; $T_1 = \text{M}_3\text{AlN}$, $T_2 = \text{M}_5\text{Al}_3\text{N}$ ($\text{M} = \text{Zr}, \text{Hf}$).

На рентгенограммах образцов, близких по составу к Cr_2AlN , имелись отражения, соответствующие тройному соединению такого состава со структурой H -фазы. Тем не менее равновесную H -фазу в системе Cr–Al–N не удалось обнаружить даже при давлении азота $3 \cdot 10^6$ Па. При 1273 К в системе Cr–Al–N существуют четыре твердофазных равновесия $\text{AlN}-\text{CrAl}_4$, $\text{AlN}-\text{Cr}_4\text{Al}_9$, $\text{AlN}-\text{Cr}_5\text{Al}_8$ и $\text{AlN}-\alpha\text{-Cr}$ ($\alpha\text{-Cr}$ — твердый раствор алюминия в хроме, имеющий состав $\text{Cr}_{0.58}\text{Al}_{0.42}-\text{Cr}_{0.98}\text{Al}_{0.02}$). Хром не растворяется в AlN.

Система Mo–Al–N. В интервале температур 1273–1773 К в системе Mo–Al–N существуют две твердофазные трехфазные области ($\text{Mo}_3\text{Al}_8 + \text{AlN} + \text{Mo}_3\text{Al}$) и ($\text{Mo}_3\text{Al} + \text{AlN} + \text{Mo}$).¹⁹⁸ Растворимость молибдена в AlN и азота в алюминиде молибдена отсутствует. При низкой температуре или большом парциальном давлении азота (например, при 1273 К и $1 \cdot 10^6$ Па) становится устойчивым нитрид молибдена Mo_2N . По-видимому, нитрид молибдена Mo_2N находится в равновесии с AlN. Тройных фаз в системе Mo–Al–N не обнаружено.

Система W–Al–N. При температуре 1273–1773 К в системе W–Al–N имеются два псевдобинарных твердофазных равновесия $\text{AlN}-\text{WAl}_4$ и $\text{AlN}-\text{W(p)}$ (W(p) — твердый раствор алюминия и азота в вольфраме), тройных соединений нет. Растворимость вольфрама в AlN и азота в WAl_4 и W(p) пренебрежимо мала.

Система Mn–Al–N. В системе Mn–Al–N при 873 К нет тройных фаз, исследованные сплавы $\text{Mn}_{88.4}\text{Al}_{9.8}\text{N}_{1.8}$ и $\text{Mn}_{68.1}\text{Al}_{29.2}\text{N}_{2.7}$ имеют кубическую структуру типа $\beta\text{-Mn}$ с периодом a , равным 0.637 и 0.643 нм соответственно, а сплав $\text{Mn}_{75.9}\text{Al}_{8.3}\text{N}_{15.8}$ содержит две кубические фазы — одну с периодом $a = 0.637$ нм и структурой типа $\beta\text{-Mn}$, а вторую с периодом $a = 0.900$ нм и структурой типа $\alpha\text{-Mn}$ (структурный тип $A12$, пр.гр. $I\bar{4}3m$).¹⁸⁹

Авторы работы¹⁹⁸ также не нашли в системе Mn–Al–N тройных фаз вплоть до температуры 1273 К. При 1073 К нитрид AlN сосуществует с MnAl_4 , $\text{Mn}_4\text{Al}_{11}$, MnAl , $\beta\text{-Mn}$ (твердый раствор алюминия в марганце), $\gamma\text{-Mn}$ (твердый раствор алюминия и азота в марганце) и с гексагональным нитридом $\zeta\text{-Mn}_2\text{N}$. Растворимость марганца в AlN и азота в алюминиде марганца отсутствует, $\gamma\text{-Mn}$ растворяет до 10 ат. % Al и 8 ат. % азота. При 1273 К твердофазное равновесие существует только между AlN и $\beta\text{-Mn}$.

Система Re–Al–N. В системе Re–Al–N в интервале температур 1273–1773 К и при давлении азота $2 \cdot 10^7$ Па тройные фазы отсутствуют.¹⁹⁸ При 1273 К нитрид алюминия находится в равновесии с ReAl_4 , ReAl_3 , ReAl , Re_2Al и Re. При 1773 К стабильны только два алюминиды ReAl_3 и Re_2Al , которые находятся в равновесии с AlN.

Система Fe–Al–N. В этой системе после азотирования металлических сплавов при температуре 873 К тройных соединений не обнаружено.¹⁸⁹ Сплав $\text{Fe}_{57}\text{Al}_{19}\text{N}_{24}$

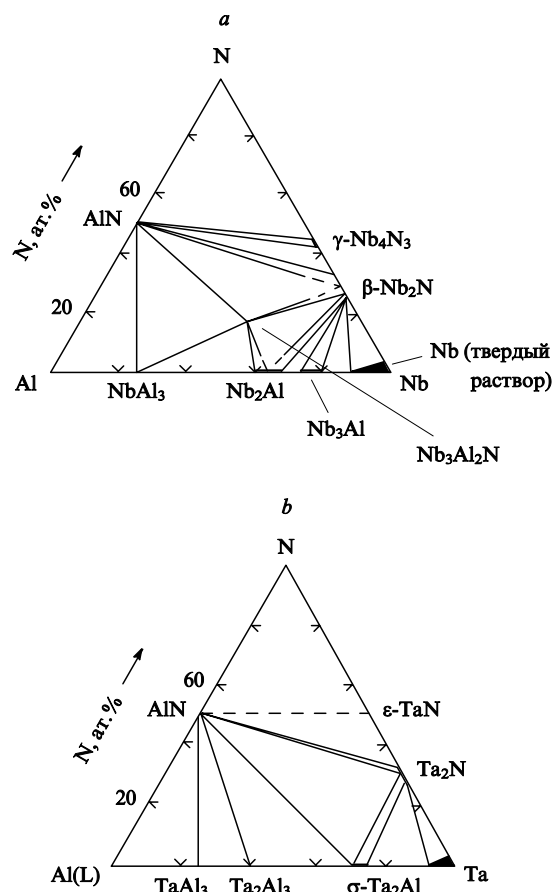


Рис. 36. Изотермические сечения системы Nb–Al–N (a) при 1773 К и системы Ta–Al–N (b) при 1523 К (темным выделены области гомогенности бинарных фаз и твердых растворов).¹⁹⁷

($\text{Fe}_3\text{AlN}_{1+x}$) содержит только гексагональный нитрид железа $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ с параметрами $a = 0.276$ и $c = 0.442$ нм, нитрид алюминия AlN в нем отсутствует. В сплаве состава $\text{Fe}_{63.9}\text{Al}_{21.3}\text{N}_{14.8}$ ($\text{Fe}_3\text{AlN}_{1-x}$) наряду с $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ ($a = 0.273$, $c = 0.438$ нм) появляется кубический аустенит $\gamma\text{-Fe}$ (структурный тип A1, пр.гр. $Fm\bar{3}m$) с параметром $a = 0.356$ нм. В сплаве $\text{Fe}_{35.8}\text{Al}_{35.8}\text{N}_{28.4}$ (FeAlN_{1-x}) основными фазами являются гексагональные нитриды $\epsilon\text{-Fe}_3\text{N}$ ($a = 0.273$, $c = 0.439$ нм) и AlN. Наконец, в сплаве состава $\text{Fe}_{43.1}\text{Al}_{43.1}\text{N}_{13.8}$ ($\text{FeAlN}_{0.32}$) присутствовали кубический нитрид железа $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ (структурный тип L'1) с периодом элементарной ячейки $a = 0.380$ нм и гексагональный нитрид алюминия AlN (тип вюрцита ZnS (B4), пр.гр. $P6_3mc$). Результаты работы¹⁸⁹ показывают, что в $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ растворяется довольно много алюминия и область гомогенности этой фазы расширяется в тройную систему.

Система Co–Al–N. В системе Co–Al–N нет тройных соединений.¹⁸⁹ Нитрид алюминия находится в равновесии с $\alpha\text{-Co}$ и единственным устойчивым алюминидом кобальта $\beta\text{-CoAl}$.

Система Ni–Al–N. В этой системе в результате растворения в кубическом алюминиде никеля Ni_3Al (структурный тип $L1_2$, $a = 0.358$ нм) до 8 ат.% азота образуется тройная кубическая фаза Ni_3AlN_x (структурный тип $L'1_2$) с периодом решетки $a = 0.380$ нм.¹⁸⁹

4. Тройные алюминидосилицидные системы M–Al–Si

Тройные системы переходных металлов с кремнием и алюминием изучали в связи с их устойчивостью к окислению при

высоких температурах и возможностью использования для защитных покрытий. Особенностью систем M–Al–Si является способность алюминия и кремния к взаимному замещению, результатом чего является образование неограниченных (или ограниченных, но с большой взаимной растворимостью) твердых растворов силицидов и алюминидов. В частности, ограниченные или неограниченные твердые растворы возникают в системах, где образуются силициды MSi_2 и M_5Si_3 . В системах M–Al–Si практически не образуются тройные фазы с заполненной структурой типа Mn_5Si_3 , столь типичные для систем M–B–Si, M–Si–C, M–Si–N, M–Al–C, M–Al–N. Тем не менее в присутствии алюминия в системах Zr–Si и Hf–Si появляются тройные фазы, имеющие структуру типа Mn_5Si_3 с вакантными октаэдрическими междоузлиями.

Структурные характеристики тройных фаз, образующихся в системах M–Al–Si, приведены в табл. 11.

Система Ti–Al–Si. Фазовые равновесия и кристаллические структуры соединений, образующихся в этой системе, изучали авторы работ^{199–201}. Сплавы были приготовлены спеканием порошков и отожжены при 1473 К. В системе Ti–Al–Si обнаружена тройная фаза $(\text{Ti},\text{Si})_{2-3}\text{Al}$ со структурой типа Mg_3Gd (BiF_3). Эта фаза имеет область гомогенности от Ti_2Al до Ti_3Al и растворяет до 5 ат.% кремния. Незначительное количество кремния (не более 2 ат.%) растворяется также в твердом растворе $\gamma\text{-TiAl}$ (структурный тип $\text{CuAu}(L1_0)$, пр.гр. $P4/mmm$). Ограниченный твердый раствор замещения, содержащий до 12 ат.% кремния, образуется также на основе тетрагонального алюминида TiAl_3 (структурный тип $D0_{22}$, пр.гр. $I4/mmm$). До 5 ат.% алюминия растворяется в ромбическом дисилициде TiSi_2 (структурный тип $C54$, пр.гр. $Fddd$). Гексагональный силицид Ti_5Si_3 со структурой типа Mn_5Si_3 также растворяет до 5 ат.% алюминия, атомы которого частично замещают кремний, а частично заполняют октаэдрические междоузлия. Тройная псевдотетрагональная (ромбическая) фаза $\text{TiAl}_{0.3-0.6}\text{Si}_{1.7-1.4}$ ($(\text{Ti}(\text{Si},\text{Al})_2)$) имеет структуру типа ZrSi_2 и обладает заметной областью гомогенности.

Обнаружен также силицид титана, содержащий ~45 ат.% Si и растворяющий значительные количества алюминия. Согласно данным работы²⁰¹, этот силицид представляет собой раствор алюминия в Ti_5Si_4 . В исследовании²⁰¹ также показано, что ромбический силицид TiSi (структурный тип FeB ($B27$), пр.гр. $Pnma$) растворяет до 8 ат.% алюминия. Вблизи тройной фазы $\text{Ti}(\text{Si},\text{Al})_2$ обнаружено²⁰⁰ еще одно неизвестное тройное соединение, которое определено как $\text{Ti}_7\text{Al}_5\text{Si}_{12}$ (см.²⁰¹); это соединение устойчиво, по меньшей мере, до 1173 К, а с учетом данных²⁰⁰ — до 1473 К.

Система Zr–Al–Si. Фазовые равновесия в системе Zr–Al–Si изучали при 973 (см.²⁰¹) и 1273–1473 К (см.^{200,202}). В системе при 1473 К существуют две тройные фазы — ромбическая $\text{Zr}(\text{Si},\text{Al})$ и тетрагональная $\text{Zr}(\text{Al},\text{Si})_3$. Идеальный состав тройной тетрагональной фазы определен²⁰¹ как $\text{Zr}_2\text{Al}_5\text{Si}_3$. При 973 К в системе нашли еще одно тройное соединение $\text{Zr}_3\text{Al}_4\text{Si}_5$ с узкой областью гомогенности.

Неограниченные твердые растворы в этой системе образуются по псевдобинарному разрезу $\text{Zr}_2\text{Al} - \text{Zr}_2\text{Si}$. По разрезу $\text{Zr}_5\text{Al}_3 - \text{Zr}_5\text{Si}_3$, согласно данным работы²⁰⁰, взаимная растворимость компонентов отсутствует только в узкой области вблизи Zr_5Si_3 , а по данным исследования²⁰¹ взаимная растворимость неограничена. В системе Zr–Al–Si образуются также ограниченные твердые растворы кремния в ZrAl_3 (до 5 ат.%) и алюминия в ZrSi_2 (до 8 ат.%²⁰⁰ или до 24 ат.%²⁰¹).

При 973 К алюминий хорошо растворяется в силициде ZrSi , замещая как цирконий, так и кремний, вплоть до состава $\text{Zr}_{0.33}\text{Al}_{0.33}\text{Si}_{0.34}$. Высокотемпературная модификация этого раствора имеет структуру типа CrB , низкотемпературная — типа FeB .

Таблица 11. Некоторые тройные фазы в системах М–Al–Si.

Соединение	Симметрия и тип структуры	Пространственная группа	Z	Параметры элементарной ячейки, нм			Ссылки
				a	b	c	
TiAl _x Si _{2-x} ($x = 0.3-0.6$) (Ti(Si, Al) ₂)	Ромбическая (псевдо-тетрагональная), тип ZrSi ₂ (C49)	<i>Cmcm</i>	4	0.3590–0.3618	0.3590–0.3618	1.3517	199, 200
Ti ₂ AlSi ₃	Ромбическая, тип ZrSi ₂ (C49)	<i>Cmcm</i>	4	0.3635	1.419	0.3613	201
Ti ₂ AlSi ₃	Тетрагональная, тип ZrSi ₂ (C49)	—	4	0.360	0.360	1.353	201
Ti ₇ Al ₅ Si ₁₂	—	—	—	0.3570–0.3645	—	2.715–2.865	201
Ti ₂₋₃ Al(Si)	Кубическая, тип BiLi ₃ (BiF ₃ (D0 ₃))	<i>Fm3m</i>	4	—	—	—	199, 200
Zr(Si,Al) (ZrAl _{0.3} Si _{0.7})	Ромбическая, тип CrB (<i>B_r</i> (B33)), высокотемпературная	<i>Cmcm</i>	4	0.3762–0.3788	0.9912–1.007	0.3754–0.3788	200, 202
	Ромбическая, тип FeB (<i>B₂₇</i>), низкотемпературная	<i>Pnma</i>	4	—	—	—	200, 202
Zr(Al,Si) ₃	Тетрагональная, тип TiAl ₃ (D0 ₂₂)	<i>I4/mmm</i>	2	0.5520	—	0.9008	200, 202
Zr ₂ Al ₅ Si	То же	<i>I4/mmm</i>	2	0.392–0.400	—	0.8938–0.8960	201
Zr ₃ Al ₄ Si ₅	Тетрагональная	<i>I4₁/amd</i>	2	0.371	—	2.935	201
Zr ₂ Al–Zr ₂ Si	Тетрагональная, тип CuAl ₂ (C16), HPTP ^a	<i>I4/mcm</i>	4	—	—	—	201
Zr ₅ Al ₃ –Zr ₅ Si ₃	Гексагональная, тип Mn ₅ Si ₃ (D8 ₈)	<i>P6₃/mcm</i>	2	—	—	—	200, 201
Zr(Al)Si ₂	Ромбическая, тип ZrSi ₂ (C49), ОТР ^a Al в ZrSi ₂	<i>Cmcm</i>	4	0.372	1.473	0.3663	201
HfAl _{0.35} Si _{0.65}	Ромбическая, тип CrB (<i>B_r</i> (B33))	<i>Cmcm</i>	4	0.3714	0.9890	0.3754	200, 202
Hf ₅ (Si,Al) ₃	Гексагональная, тип Mn ₅ Si ₃ (D8 ₈)	<i>P6₃/mcm</i>	2	—	—	—	200
Hf ₂ Al–Hf ₂ Si	Тетрагональная, тип CuAl ₂ (C16), HPTP ^a	<i>I4/mcm</i>	4	—	—	—	200, 202
VAl _x Si _{2-x} ($x = 0-0.7$)	Гексагональная, тип CrSi ₂ (C40), ОТР ^a Al в VSi ₂	<i>P6₂22</i>	3	0.4566–0.4608	—	0.6372–0.6439	203, 204
NbAl _{0.6} Si _{1.4} (Nb(Si,Al) ₂)	Ромбическая, тип TiSi ₂ (C54)	<i>Fddd</i>	8	0.8402	0.4901	0.8794	204, 205
Nb ₅ Al _x Si _{3-x} ($x = 1.8-1.4$) (Nb ₅ (Si,Al) ₃)	Тетрагональная, тип W ₅ Si ₃ (D8 _m)	<i>I4/mcm</i>	4	1.016–1.021	—	0.508	204, 205
TaAl _x Si _{2-x} ($x = 0.-0.9$) (Ta(Si,Al) ₂)	Гексагональная, тип CrSi ₂ (C40)	<i>P6₂22</i>	3	0.4773–0.4800	—	0.6558–0.6635	206
Cr ₄ Al ₁₃ Si ₄	Гексагональная, тип Mn ₃ Al ₅ Si	—	—	—	—	—	207
MoAl _{1.3} Si _{0.7}	Ромбическая, тип TiSi ₂ (C54)	<i>Fddd</i>	8	0.8239	0.4783	0.8758	199
MoAl _x Si _{2-x} ($x = 0.3-1.0$) (Mo(Si,Al) ₂)	Гексагональная, тип CrSi ₂ (C40)	<i>P6₂22</i>	3	0.4618–0.4722	—	0.6563	208, 209
MoAlSi	—	—	—	0.4709	—	0.6556	210

Таблица 11 (окончание).

Соединение	Симметрия и тип структуры	Пространственная группа	Z	Параметры элементарной ячейки, нм			Ссылки
				a	b	c	
Mo(Si,Al) ₂	Тетрагональная, тип α -MoSi ₂ (C11 _b), ОТР ^a Al в MoSi ₂	<i>I4/mmm</i>	2	0.3199	—	0.7847	209, 210
Mo ₃ Al – Mo ₃ Si	Кубическая, тип W ₃ O (A15), НРTP	<i>Pm3n</i>	2	—	—	—	210
Mo ₃ Al _{0.77} Si _{0.23} (Mo ₃ (Al,Si))	Кубическая, тип W ₃ O (A15)	<i>Pm3n</i>	2	0.4923	—	—	210
WAl _x Si _{2-x} ($x = 0.6-1.4$) (W(Al,Si) ₂)	Гексагональная, тип CrSi ₂ (C40)	<i>P6₂22</i>	3	0.4696–0.4741	—	0.6556–0.6615	206
Mn ₃ Al ₂ Si ₄ (MnAl _{0.75} Si _{0.25})	То же	<i>P6₂22</i>	3	0.4475	—	0.6427	201, 211
Mn ₃ Al ₄ Si ₂ (MnAl _{1.3} Si _{0.7})	Ромбическая, тип TiSi ₂ (C54)	<i>Fddd</i>	8	0.7889	0.4570	0.8506	201, 211
β -Mn ₃ Al ₉ Si	Гексагональная	—	2	0.7513	—	0.7745	201, 211
Mn ₃ Al ₉ Si	»	<i>C6/mmc</i>	2	0.7519	0.7500	0.7768–0.7722	212
Mn ₃ AlSi ₅	—	—	—	—	—	—	201
α -Mn ₃ Al ₂₁ Si ₅	—	—	—	—	—	—	211
γ -Mn ₂ Al ₂ Si	—	—	—	—	—	—	211
δ -Mn(Si,Al) ₄	—	—	—	—	—	—	211
Fe ₂ Al ₉ Si ₂ (FeAl ₅ Si, <i>m</i> -AlFeSi)	Моноклинная	—	—	0.6122	0.6122	4.1484 ^b	213
Fe ₅ Al ₂₀ Si ₂ (Fe ₃ Al ₁₂ Si, <i>c</i> -AlFeSi)	Кубическая ^c	—	—	1.2548	—	—	213
Fe ₅ Al ₂₀ Si ₂ (α -AlFeSi)	»	<i>Im3</i>	—	1.256	—	—	214
α -AlFeSi (Fe ₅ Al ₁₉ Si ₂)	Гексагональная	—	—	1.23	—	2.62	215
γ -AlFeSi (Fe ₁₈ Al ₆₀ Si ₂₂)	Моноклинная	—	—	1.78	1.0.25	0.89 ^d	215
Fe ₃ (Al,Si)	Кубическая, тип Fe ₃ Al с упорядочением алюминия и кремния	—	—	0.5685	—	—	216
FeAl ₄ Si ₂ (<i>t</i> -AlFeSi)	Тетрагональная	—	—	0.6122	0.6122	0.9479	213
FeAl ₃ Si ₂ (FeAl _{2.7} Si _{2.3})	Ромбическая, изоструктурна PdGa ₅ , но является сверхструктурой	<i>Pbcn</i>	4	0.6011	—	0.9525	217
Co ₃ Al ₃ Si ₄	Кубическая, тип Ir ₃ Ge ₇ (D8 _f)	<i>Im3m</i>	4	0.8091	—	—	218
Co ₂ AlSi ₂	Гексагональная, тип Ni ₂ Al ₃ (D5 ₁₃)	<i>P3m1</i>	1	0.387–0.391	—	0.4750–0.4791	218
NiAl _{0.5} Si _{0.5}	Кубическая, тип FeSi (B20)	<i>P2₁3</i>	4	0.4537	—	—	219
Ni ₃ (Al,Si) ₇	Кубическая, тип Ir ₃ Ge ₇ (D8 _f)	<i>Im3m</i>	4	0.8291	—	—	219

^a Приняты следующие обозначения: НРTP — непрерывный ряд твердых растворов; ОТР — ограниченный твердый раствор.^b В элементарной ячейке $\alpha = 91^\circ$.^c Элементарная ячейка алумосилицида Fe₅Al₂₀Si₂ включает 138 атомов (100 атомов алюминия, 24 атома железа и 14 атомов кремния).^d В элементарной ячейке $\alpha = 132^\circ$.

Система Hf–Al–Si. Изотермическое сечение системы Hf–Al–Si при температуре 1473 К построено в работе²⁰⁰. В системе образуется тройное соединение $\text{Hf}(\text{Si}, \text{Al})$ ($\text{HfAl}_{0.35}\text{Si}_{0.65}$) с ромбической структурой типа CrB. Непрерывный ряд твердых растворов образуется по псевдобинарному разрезу Hf_2Al – Hf_2Si . Существует обширная область гомогенности тройной фазы $\text{Hf}_5(\text{Al}, \text{Si})_3$ со структурой типа Mn_5Si_3 ($D8_8$), хотя в бинарных системах Hf–Al и Hf–Si соединения M_5X_3 со структурой Mn_5Si_3 отсутствуют. Таким образом, в присутствии алюминия отпадает необходимость в наличии примесей бора, углерода или азота, стабилизирующих структуру типа $D8_8$. Силицид Hf_3Si_2 растворяет алюминий с образованием твердого раствора состава $\text{Hf}_3\text{Al}_{0.5}\text{Si}_{1.5}$. Образуются также ограниченные твердые растворы кремния (до 10 ат. %) в HfAl_3 и алюминия (до 10 ат. %) в HfSi_2 . Тройная фаза $\text{Hf}(\text{Si}, \text{Al})$ со структурой типа CrB находится в равновесии с HfAl_3 (тип ZrAl_3) и силицидами Hf_3Si_2 и HfSi .

Система V–Al–Si. В системе V–Al–Si не обнаружено тройных соединений.^{203, 204} В дисилициде ванадия VSi_2 растворяется большое количество алюминия, который замещает кремний, при этом образуется ограниченный твердый раствор со структурой типа CrSi_2 ($C40$). Твердому раствору с наибольшим содержанием алюминия соответствует состав $\text{V}(\text{Si}_{0.67}\text{Al}_{0.33})_2$. Параметры элементарной ячейки твердого раствора увеличиваются по мере роста содержания алюминия.

Система Nb–Al–Si. В системе Nb–Al–Si при 1673 К существуют две тройные фазы — $\text{Nb}_5(\text{Al}, \text{Si})_3$ с тетрагональной структурой типа W_5Si_3 ($D8_m$) и $\text{Nb}(\text{Si}, \text{Al})_2$ с ромбической структурой типа TiSi_2 ($C54$).^{204, 205} Обе фазы находятся в равновесии между собой и имеют области гомогенности, в которых кремний замещается алюминием. В силициде Nb_5Si_3 с тетрагональной структурой типа Cr_5B_3 ($D8_1$) растворяется до 18 ат. % алюминия; дальнейшее увеличение содержания алюминия приводит к переходу от твердого раствора замещения $\text{Nb}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ со структурой Cr_5B_3 к тройной фазе $\text{Nb}_5(\text{Al}, \text{Si})_3$ со структурой W_5Si_3 . Твердый раствор замещения, содержащий до 10 ат. % алюминия, образуется также на основе силицида NbSi_2 со структурой CrSi_2 ($C40$). Алюминид Nb_3Al (структурный тип W_3O ($A15$), пр. гр. $Pm\bar{3}n$), растворяет до 7 ат. % кремния, при этом образуется твердый раствор замещения. Тройная σ -фаза, содержащая до 2 ат. % кремния, может рассматриваться как твердый раствор кремния в алюминиде ниобия в области между Nb_2Al и Nb_3Al .

Система Ta–Al–Si. Изотермическое сечение системы Ta–Al–Si при 1673 К построено в работе²⁰⁶. Тройных соединений в системе Ta–Al–Si не найдено. На основе силицидов тантала образуются ограниченные твердые растворы, в которых кремний замещается алюминием: в Ta_2Si растворяется 9 ат. % Al; в Ta_5Si_3 со структурой W_5Si_3 растворяется до 20 ат. % Al (при этом параметры элементарной ячейки Ta_5Si_3 немного увеличиваются); в TaSi_2 со структурой типа CrSi_2 ($C40$) растворяется более 20 ат. % алюминия. Твердый раствор с небольшим содержанием кремния (до 2 ат. %) образуется на основе σ -фазы, имеющей область гомогенности от Ta_2Al до Ta_3Al .

Система Cr–Al–Si. Фазовые равновесия в системе Cr–Al–Si при 1573 К изучены в работе²⁰⁴. В этой системе нет тройных соединений, но в силицидах Cr_3Si (структура типа W_3O ($A15$)), Cr_5Si_3 (структура типа W_5Si_3 ($D8_m$)) и CrSi_2 растворяется 12, 7 и 22 ат. % алюминия соответственно. Твердые растворы, образующиеся в результате замещения кремния алюминием, сохраняют кристаллическую структуру силицидов хрома. Обширный твердый раствор алюминия в хrome также растворяет до 4 ат. % Si. В работе²⁰⁷ сообщалось об образовании из расплава Cr–Al–Si тройного соединения $\text{Cr}_4\text{Al}_{13}\text{Si}_4$, имеющего кубическую решетку и обладающего областью гомогенности (см. табл. 11); это соединение

устойчиво при температуре ниже 870 К, а при 870 К плавится инконгруентно.

Система Mo–Al–Si. Фазовые равновесия и тройные фазы в системе Mo–Al–Si изучали авторы работ^{199, 204, 208–210}. Найдены два тройных соединения — $\text{Mo}(\text{Si}, \text{Al})_2$ с гексагональной структурой типа CrSi_2 ($C40$), имеющее широкую область гомогенности от $\text{MoAl}_{0.3}\text{Si}_{1.7}$ до MoAlSi , и $\text{Mo}(\text{Al}, \text{Si})_2$ с ромбической структурой типа TiSi_2 ($C54$) и узкой областью гомогенности (см. табл. 11). Непрерывный ряд кубических твердых растворов со структурой типа $A15$ образуется по псевдобинарному разрезу Mo_3Al – Mo_3Si . В силициде Mo_5Si_3 растворяется до 12 ат. % алюминия, который замещает кремний. Ограниченный твердый раствор алюминия в Mo_5Si_3 с наибольшим содержанием алюминия ($\text{Mo}_5\text{Si}_2\text{Al}$) находится в равновесии с твердым раствором состава $\text{Mo}_3\text{Al}_{0.77}\text{Si}_{0.23}$ из непрерывного ряда твердых растворов Mo_3Al – Mo_3Si .

Система W–Al–Si. Изотермическое сечение системы W–Al–Si при 1773 К построено авторами работы²⁰⁶. Тетрагональные силициды W_5Si_3 и WSi_2 растворяют 4 и 15 ат. % алюминия соответственно, образуя ограниченные твердые растворы $\text{W}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ и $\text{W}(\text{Si}, \text{Al})_2$; в системе W–Al–Si имеется также ограниченный твердый раствор алюминия и кремния в вольфраме. Помимо этого существует тройная фаза $\text{W}(\text{Al}, \text{Si})_2$ с гексагональной структурой CrSi_2 ($C40$). Она имеет широкую область гомогенности от $\text{WAl}_{0.6}\text{Si}_{1.4}$ до $\text{WAl}_{1.4}\text{Si}_{0.6}$, параметры элементарной ячейки увеличиваются при уменьшении содержания кремния (см. табл. 11). Тройная гексагональная фаза $\text{W}(\text{Al}, \text{Si})_2$ находится в равновесии с алюминием, кремнием и с ограниченными тетрагональными твердыми растворами $\text{W}_5(\text{Si}, \text{Al})_3$ и $\text{W}(\text{Si}, \text{Al})_2$ (структурный тип $\alpha\text{-MoSi}_2$ ($C11_b$)), а также с WAl_2 и с вольфрамом (точнее, с ограниченным твердым раствором алюминия (~ 2 ат. %) и кремния (~ 8 ат. %) в вольфраме).

Система Mn–Al–Si. В системе Mn–Al–Si при 1073 К существуют шесть тройных фаз:²¹¹ $\gamma\text{-Mn}_2\text{Al}_2\text{Si}$, $\text{MnAl}_{1.3}\text{Si}_{0.7}$ (вблизи $\gamma\text{-Mn}_2\text{Al}_2\text{Si}$), $\text{MnAl}_{0.75}\text{Si}_{1.25}$ ($\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_4$) со структурой типа CrSi_2 ($C40$), $\alpha\text{-Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_5$, $\delta\text{-Mn}(\text{Si}, \text{Al})_4$ и $\text{Mn}_3\text{Al}_9\text{Si}$ с гексагональной структурой (см. табл. 11). Тройная фаза $\text{Mn}_3\text{Al}_9\text{Si}$ образуется в результате растворения кремния в $\text{Mn}_3\text{Al}_{10}$ и, по-видимому, является упорядоченным твердым раствором кремния в этом соединении (атомы кремния замещают только те атомы алюминия, которые занимают позиции $2(a)$). По данным работы²¹¹ силицид MnSi растворяет до 3 ат. % алюминия, однако в исследовании²⁰¹ указывается, что растворимость алюминия в MnSi достигает 20 ат. %. Силицид $\text{Mn}_3\text{Al}_9\text{Si}$ находится в равновесии с $\gamma\text{-Mn}_2\text{Al}_2\text{Si}$, $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_4$ и $\delta\text{-Mn}(\text{Si}, \text{Al})_4$. Тройная фаза $\text{Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_4$ образует псевдобинарные равновесия с $\gamma\text{-Mn}_2\text{Al}_2\text{Si}$ и $\delta\text{-Mn}(\text{Si}, \text{Al})_4$, а $\delta\text{-Mn}(\text{Si}, \text{Al})_4$ — с $\alpha\text{-Mn}_3\text{Al}_2\text{Si}_5$.

Система Fe–Al–Si. Система Fe–Al–Si исследовалась неоднократно. В области гомогенности твердого раствора алюминия и кремния в железе обнаружена сверхструктура $\text{Fe}_3(\text{Al}, \text{Si})$ (см.²¹⁶). В равновесии с твердым раствором железа и кремния в алюминии находятся две тройные фазы: $\text{Fe}_5\text{Al}_{20}\text{Si}_2$ (другие формы записи $\text{Fe}_5\text{Al}_{19}\text{Si}_2$, $\text{Fe}_3\text{Al}_{12}\text{Si}$, $\alpha\text{-AlFeSi}$) с кубической^{213, 214} или гексагональной²¹⁵ структурой и $\text{Fe}_2\text{Al}_9\text{Si}_2$ с моноклинной²¹³ структурой. Известны и другие тройные фазы (см. табл. 11).

Соединения FeAl_4Si_2 и FeAl_3Si_2 , учитывая близость периодов элементарных ячеек, должны быть идентичны. Однако по данным работы²¹⁷ решетка FeAl_3Si_2 является сверхструктурой относительно тетрагональной неупорядоченной фазы такого же состава, изоструктурной PdGa_5 .

Обилие тройных соединений с мало отличающимися составами и близкими по размерам элементарными ячейками указывает на то, что большинство тройных фаз в системе Fe–Al–Si обладает областями гомогенности. Интересно, что большая часть тройных фаз содержит от 14 до 25 ат. % железа.

Система Co–Al–Si. В этой системе найдены две тройные фазы²¹⁸ — $\text{Co}_3\text{Al}_3\text{Si}_4$ с кубической структурой типа $\text{Ir}_3\text{Ge}_7(\text{D}8_f)$ и Co_2AlSi_2 с гексагональной структурой (см. табл. 11). По-видимому, тройная фаза Co_2AlSi_2 находится в равновесии с CoSi и $\text{Co}_3\text{Al}_3\text{Si}_4$. Судя по существенному изменению параметров элементарной ячейки, Co_2AlSi_2 обладает заметной областью гомогенности. В кубической тройной фазе $\text{Co}_3\text{Al}_3\text{Si}_4$ атомы кобальта занимают позиции 12(e), а атомы алюминия и кремния, по-видимому, статистически распределены по позициям 12(d) и 16(f'); преимущественное размещение атомов алюминия в позициях 12(d), а атомов кремния — в позициях 16(f') должно приводить к сверхструктуре на основе структуры типа Ir_3Ge_7 .

Система Ni–Al–Si. В системе Ni–Al–Si при температуре 1000 К существуют три тройные фазы^{219, 220} — Ni_4AlSi (сведений о структуре нет), $\text{NiAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ и $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Si})_7$ с большим содержанием алюминия (см. табл. 11). Тройная фаза $\text{NiAl}_{0.5}\text{Si}_{0.5}$ находится в равновесии со всеми силицидами никеля, алюминидом NiAl и тройными фазами $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Si})_7$ и Ni_4AlSi ; фаза Ni_4AlSi находится в равновесии с алюминидом NiAl и Ni_3Al и силицидом Ni_3Si , а $\text{Ni}_3(\text{Al}, \text{Si})_7$ — в равновесии с кремнием, алюминием, NiAl_3 , Ni_2Al_3 и NiSi_2 . При температуре выше 1370 К все сплавы системы Ni–Al–Si, содержащие менее 50 ат. % никеля, находятся в расплавленном состоянии.

VI. Фазовые равновесия в тройных системах $X-X'-X''$ ($X, X', X'' = \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{Si}, \text{Al}$)

подавляющее большинство современных бескислородных керамических материалов являются многокомпонентными и помимо металлов содержат такие элементы как B, C, N, Si, Al. Поэтому для понимания равновесий в сложных многокомпонентных системах важно знать, какие соединения и фазовые равновесия существуют в более простых тройных системах, образованных бором, углеродом, азотом, кремнием и алюминием. Тройные системы $X-X'-X''$ ($X, X', X'' = \text{B}, \text{C}, \text{N}, \text{Si}, \text{Al}$) являются составляющими четырехком-

понентных систем $M-X-X'-X''$, содержащих переходные металлы M. Тройные системы $X-X'-X''$ до настоящего времени изучены не достаточно полно, не для всех из них построены фазовые диаграммы. Кристаллохимические характеристики тройных соединений, обнаруженных в этих системах, приведены в табл. 12.

Система Si–B–C. Фазовые равновесия в системе Si–B–C при температурах 1973 и 2173 К были изучены в работе²²⁹. При этих температурах карбид кремния SiC находится в равновесии с расплавом кремния, боридом SiB_6 и карбидами B_4C и B_{13}C_2 ; карбиды бора сосуществуют с SiB_6 и SiB_{12+x} (рис. 37,a). Псевдобинарный разрез $\text{SiC}-\text{B}_4\text{C}$ является эвтектическим. Эвтектика по составу близка к SiB_5C_2 и имеет температуру плавления ~ 2530 К. Эти данные хорошо согласуются с полученными в работе²³⁰. При увеличении температуры до 2273 К равновесие $\text{SiC}-\text{SiB}_6$ исчезает и карбид B_{13}C_2 сосуществует с расплавом кремния и бора (рис. 37,b).

Авторы работ^{51, 229, 230} не обнаружили в системе Si–B–C тройных соединений SiB_5C_2 и $\text{Si}_2\text{B}_3\text{C}_2$, о которых сообщалось в статье²³¹.

Система Si–C–N. В работах^{232, 233} изучали фазовые равновесия в системе Si–C–N при температурах 1900 и 2000 К и давлении азота $1 \cdot 10^5$ Па. При 1900 К нитрид кремния Si_3N_4 находится в равновесии с карбидом кремния SiC , дицианом C_2N_2 и углеродом (рис. 37,c). При увеличении температуры нитрид Si_3N_4 реагирует с углеродом, образуя карбид SiC , поэтому вместо равновесия $\text{Si}_3\text{N}_4-\text{C}$ появляется равновесие $\text{SiC}-\text{C}_2\text{N}_2$ (рис. 37,d). Карбид $\beta\text{-SiC}$ при нагреве в азоте ($T = 2273$ К, $p_{\text{N}_2} = (1-30) \cdot 10^5$ Па) образует нитрид Si_3N_4 (см. ²³²).

На изотермических сечениях системы Si–C–N (см. рис. 37,c,d) пунктиром показаны также возможные фазовые равновесия с участием нитрида углерода $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$. Это соединение, существование которого было предсказано авторами работ^{26-28, 234}, недавно обнаружено экспериментально.⁸

Сообщения о существовании тройных соединений $\text{Si}_2\text{C}_2\text{N}$ и $\text{Si}_3\text{C}_3\text{N}$ никем не подтверждены. Авторы исследова-

Таблица 12. Некоторые тройные соединения в системах Al–B–C, Al–C–N, Al–Si–C.

Соединение	Симметрия и тип структуры	Пространственная группа	Z	Параметры элементарной ячейки, нм			Ссылки
				a	b	c	
$\text{Al}_3\text{B}_4\text{C}_2$	Ромбическая	<i>Cmma</i>	2	1.234	1.263	0.508	28
$\text{Al}_3\text{B}_4\text{C}_2$	»	<i>Ammm</i>	2	0.617	1.263	1.016	28
$\text{Al}_3\text{B}_4\text{C}_2$	Тетрагональная, высокотемпературная	<i>P4/mmm</i>	1	0.882	—	0.509	28
$\text{AlB}_{24}\text{C}_4$	Ромбическая	<i>Bbmm</i>	2	0.888	0.910	0.569	221
$\text{Al}_{2.1}\text{B}_{51}\text{C}_8$	»	<i>Cmcm</i>	2	0.5690	0.8881	0.9100	222
$\text{AlB}_{40}\text{C}_4$	Гексагональная	<i>R\bar{3}m</i>	1	0.5642	—	1.2367	223
$\text{Al}_8\text{B}_4\text{C}_7$	»	<i>P6_3cm</i>	3	0.5906	—	1.5901	224
$\text{Al}_5\text{C}_3\text{N}$	Гексагональная	<i>P6_3mc</i>	2	0.3281	—	2.167	25
$\text{Al}_6\text{C}_3\text{N}_2$	Тригональная	<i>R\bar{3}m</i>	3	0.3248	—	4.003	25
$\text{Al}_7\text{C}_3\text{N}_3$	Гексагональная	<i>P6_3mc</i>	2	0.3226	—	3.170	25
$\text{Al}_8\text{C}_3\text{N}_4$	Тригональная	<i>R\bar{3}m</i>	3	0.3211	—	5.508	25
$\text{Al}_9\text{C}_3\text{N}_5^a$	Гексагональная	<i>P6_3mc</i>	2	0.3197	—	4.169	25
$\text{Al}_{10}\text{C}_3\text{N}_6^a$	Тригональная	<i>R\bar{3}m</i>	3	0.3186	—	7.000	25
$\alpha\text{-Al}_4\text{SiC}_4$	Гексагональная	<i>P6_3mc</i>	2	0.3277	—	2.1676	225
$\text{Al}_4\text{Si}_2\text{C}_5$	»	<i>R\bar{3}m</i>	3	0.3251	—	4.0108	225, 226
Al_8SiC_7	»	—	1	0.3313	—	1.9242	227, 228

^a Карбонитриды $\text{Al}_9\text{C}_3\text{N}_5$ и $\text{Al}_{10}\text{C}_3\text{N}_6$ экспериментально не наблюдались, их структурные характеристики даны в работе²⁵ предположительно.

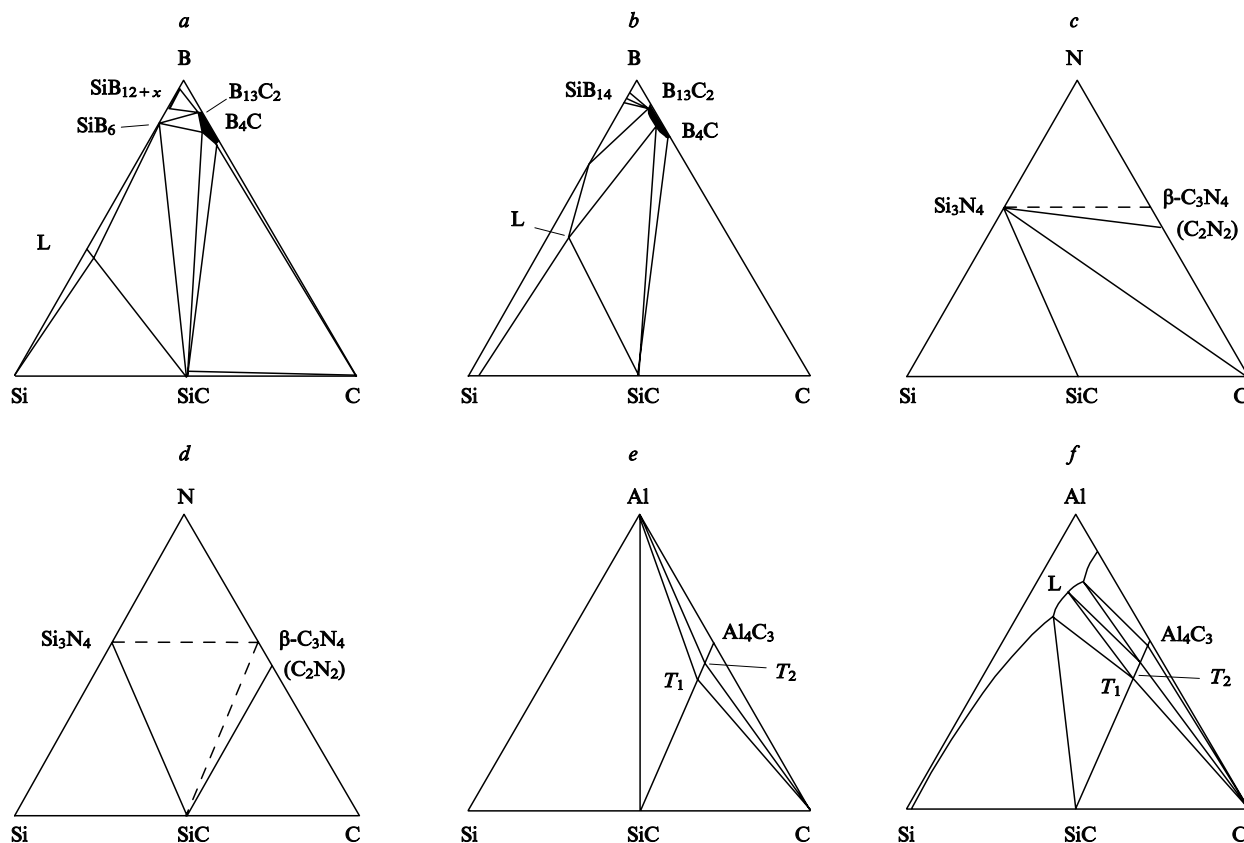


Рис. 37. Изотермические сечения тройных систем кремния с бором, углеродом, азотом и алюминием (темным выделены однофазные области гомогенности).

a — система Si–B–C при 1973 К; *b* — система Si–B–C при 2273 К; *c* — система Si–C–N при 1900 К, $p_{N_2} = 1 \cdot 10^5$ Па; *d* — система Si–C–N при 2000 К, $p_{N_2} = 1 \cdot 10^5$ Па; *e* — система Al–Si–C при 900 К; *f* — система Al–Si–C при 2273 К; $T_1 = Al_4SiC_4$, $T_2 = Al_8SiC_7$.

ний^{232, 233, 235} каких-либо карбонитридов кремния не обнаружены.

Система Al–Si–C. В системе Al–Si–C найдено несколько тройных соединений (см. табл. 12). Однако эти сведения очень противоречивы. Так, в работе²³⁶ были установлены две модификации α - и β - Al_4SiC_4 . Позже существование α - Al_4SiC_4 было подтверждено в работах^{225, 228, 237}, однако β -модификация не была обнаружена. Тройное соединение $Al_4Si_2C_5$ наблюдали авторы исследований^{225, 226}, однако в работе²²⁸ его не нашли. Карбосилицид Al_8SiC_7 с гексагональной структурой обнаружен в работах^{227, 228}. Установлено, что карбосилициды алюминия Al_4SiC_4 и Al_8SiC_7 разлагаются инконгруентно при 2353 и 2358 К соответственно.²²⁸ Оба тройных соединения очень трудно образуются при относительно низких (менее 1800 К) температурах.

Изотермические сечения системы Al–Si–C при 900 и 2273 К представлены на рис. 37, *e, f*. При 900 К (ниже температуры плавления алюминия) карбид кремния находится в равновесии с Al_4SiC_4 и Al, а Al_4C_3 сосуществует с Al_8SiC_7 , тройные соединения находятся в равновесии между собой, а также с углеродом и алюминием (см. рис. 37, *e*). При появлении жидкой фазы карбид кремния и карбосилициды алюминия сосуществуют с расплавом алюминия (см. рис. 37, *f*).

Система Si–B–N. При температуре до 1700 К в системе Si–B–N нитрид кремния Si_3N_4 сосуществует с нитридом бора BN и боридом SiB_6 ; существует также псевдобинарное равновесие $BN-SiB_{12+x}(SiB_{14})$ (рис. 38, *a*).

Система Al–Si–N. Изотермическое сечение системы Al–Si–N при 873 К представлено на рис. 38, *b*.²³⁸ Нитрид алюминия AlN находится в равновесии с Si и Si_3N_4 , однако следует учитывать также метастабильное равновесие

Si_3N_4-Al . Оно обусловлено следующим: при взаимодействии Si_3N_4 с алюминием на поверхности зерен алюминия образуется пленка AlN, являющаяся диффузионным барьером и препятствующая дальнейшему протеканию реакции даже при длительном отжиге. Тройных соединений в системе Al–Si–N не обнаружено.

Система Al–B–C. В этой системе обнаружено несколько борокарбидов алюминия (см. табл. 12). Тройное соединение $Al_8B_4C_7$ находится, по-видимому, в равновесии с карбидом Al_4C_3 , а также с алюминием и углеродом. Фаза $AlB_{24}C_4$,

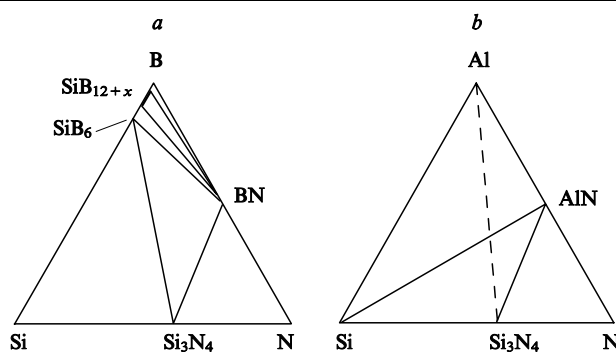


Рис. 38. Изотермические сечения системы Si–B–N (*a*) при 1700 К (темным выделена однофазная область гомогенности SiB_{12+x}) и системы Al–Si–N при 873 К (*b*) (пунктиром показано метастабильное равновесие).

отмеченная в работе²²¹, по мнению авторов статьи²²² имеет состав $Al_{2.1}B_{5.1}C_8$. Фаза $Al_3B_{4.8}C_2$ при высокой температуре имеет тетрагональную модификацию, которая при температуре $T < 800$ К распадается на две родственные ромбические фазы такого же состава (см. табл. 12).

Система Al–C–N. В системе Al–C–N карбид Al_4C_3 и нитрид алюминия AlN образуют несколько тройных соединений — карбонитридов алюминия $(Al_4C_3)(AlN)_n$, где $n = 1-4$ (см. табл. 12). Структура карбонитридов алюминия изучена в работе²⁵. В этих тройных соединениях атомы алюминия образуют плотноупакованные плоскости, между которыми располагаются атомы углерода и азота (атомы углерода занимают тетраэдрические или октаэдрические пустоты, атомы азота — только тетраэдрические пустоты). В результате в структуре карбонитридов алюминия можно выделить слои Al_2C_2 , Al_2C и AlN. Авторы работы²⁵ высказали предположение о существовании еще двух тройных соединений $Al_9C_3N_5$ и $Al_{10}C_3N_6$ (см. табл. 12).

Карбонитриды алюминия находятся в равновесии с алюминием и углеродом, а также с ближайшими к ним карбонитридами; Al_5C_3N находится также в равновесии с Al_4C_3 , а $Al_8C_3N_4$ — в равновесии с AlN.

VII. Заключение

Термодинамическое состояние многокомпонентной системы, содержащей несколько фаз, описывается набором уравнений состояния $\phi(c, p, T)$, характеризующих каждую фазу. Численные значения параметров c , p и T однозначно определяют состояние системы, которое графически отображается точкой в трехмерной системе координат c , p , T . Зная любые два параметра, третий можно найти из уравнения состояния. Это значит, что для определения состояния системы достаточно найти положение фигуративной точки в двухмерной системе координат — обычно в c, T -координатах. Такое графическое отображение уравнения состояния системы является ее диаграммой состояния.

Действительные уравнения состояния многокомпонентных систем неизвестны, поэтому диаграммы состояния имеют важное значение. С их помощью на основе экспериментальных данных можно наглядно представить действительное взаимоотношение физико-химических параметров, определяющих состояние системы. Любое свойство в зависимости от изменения одного или нескольких параметров непрерывно меняется в пределах той или иной фазовой области. Границам фазовых областей соответствуют сингулярные точки (точки перегиба, излома, разрыва, возврата и т.д.). Отсюда ясно, как важно знать положение фазовых границ — основную информацию, которую дают диаграммы состояния.

Задача построения диаграмм состояния в настоящее время решена в очень малой степени. Так, в частности, известно не более 5% диаграмм состояния тройных систем. В данной работе автор попытался обобщить и сделать доступными результаты экспериментальных исследований фазовых равновесий в тройных бескислородных системах $M-X-X'$ и $M-Al-X$ (M — переходный металл, $X, X' = B, C, N, Si$), являющихся основой для получения новых керамических материалов.

Наибольший вклад в систематическое изучение фазовых диаграмм рассмотренных тройных систем внесли ученые австрийской школы — Г.Новотный, В.Йеуко, Ф.Бенезовский, Э.Руди, П.Рогль, Дж.Шустер и их коллеги.

Из проведенного анализа следует, что взаимодействие переходного металла с двумя другими компонентами тройной системы $M-X-X'$ или $M-Al-X$ очень часто сопровождается образованием одной или нескольких тройных фаз. Это приводит к существенному усложнению фазовых равновесий, появлению большого числа фазовых границ и дроблению диаграммы состояния на многие фазовые поля. Учет

этих данных позволит исследователям вести направленный синтез соединений и гетерофазных композиций с требуемыми свойствами.

Анализ кристаллического строения тройных соединений, образующихся в рассмотренных системах $M-X-X'$ и $M-Al-X$, показывает, что основным элементом структуры большинства этих соединений является идеальный или искаженный октаэдр из шести атомов переходного металла M . Октаэдрическое междоузлие может быть занято неметаллическим атомом внедрения X (B, C, N) или быть вакантно. Возможность полного или частичного заполнения октаэдрических междоузлий обуславливает наличие областей гомогенности (достаточно широких или узких) у многих тройных соединений. Те из рассмотренных тройных соединений, которые имеют в своей структуре октаэдрические группировки XM_6 и обладают областями гомогенности, образуют обширную группу тройных нестехиометрических соединений внедрения, родственных двойным нестехиометрическим соединениям внедрения MX_y и M_2X_y ($X = C, N$) со структурами типа NaCl ($B1$) и W_2C ($L'3$). В отличие от двойных тройные нестехиометрические соединения внедрения вследствие наличия третьего элемента имеют более рыхлую структуру, т.е. в тройных соединениях объем V/n , приходящийся на один атом, больше, чем в двойных (V — объем элементарной ячейки, n — число атомов в элементарной ячейке).

В связи с этим представляет интерес сравнение различных карбидных и нитридных фаз одного и того же переходного металла, отличающихся соотношением атомных концентраций элемента внедрения и переходного металла X/M . В качестве типичного примера можно рассмотреть соединения титана: кубические Ti_3AlC и Ti_3AlN со структурой типа перовскита; гексагональные Ti_2AlC и Ti_2AlN со структурой типа Cr_2AlC ; гексагональный карбосилицид Ti_3SiC_2 и тригональный алюминидонитрид $Ti_3Al_2N_2$; кубические карбид и нитрид $TiC_{1.0}$ и $TiN_{1.0}$ со структурой типа NaCl ($B1$) (табл. 13). Каждая пара этих соединений (за исключением Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al_2N_2$) имеет одинаковую структуру. Структура $Ti_3Al_2N_2$ отличается от структуры Ti_3SiC_2 тем, что в ней двойные слои из октаэдров XTi_6 разделены двумя слоями атомов непереходного металла, тогда как в Ti_3SiC_2 они разделены одним слоем атомов непереходного элемента.

Общей особенностью структуры всех этих соединений является то, что атомы внедрения (углерод или азот) располагаются в октаэдрических междоузлиях, образуемых шестью атомами переходного металла. В соединениях идеального стехиометрического состава все октаэдрические междоузлия заполнены атомами внедрения. Различие структур рассматриваемых соединений состоит в способе, которым октаэдры XM_6 связаны между собой. В соединениях $M_3M'X$ октаэдры соединяются между собой всеми шестью вершинами (см. рис. 23); в H -фазах $M_2M'X$ каждый октаэдр соединен с соседними шестью ребрами, при этом образуется октаэдрический слой состава M_2X (см. рис. 24); в следующей паре соединений Ti_3SiC_2 и $Ti_3Al_2N_2$ октаэдры XM_6 связаны друг с другом девятью ребрами и образуют уже двойной октаэдрический слой состава M_3X_2 (см. рис. 14); наконец, в кубических карбидах и нитридах $MX_{1.0}$ октаэдры XM_6 связаны всеми двенадцатью ребрами и образуют наиболее плотную упаковку (см. рис. 1).

В ряду $M_3M'X \rightarrow M_2M'X \rightarrow M_3M'X_2$ ($M_3M'_2X_2$) $\rightarrow MX$ отношение X/M увеличивается $1/3 \rightarrow 1/2 \rightarrow 2/3 \rightarrow 1$, указывая на рост степени заполнения подрешетки переходного металла атомами внедрения. Для кубических карбидов и нитридов MX_y увеличение степени заполнения октаэдрических пустот металлической подрешетки (увеличение содержания атомов внедрения) сопровождается ростом периода кристаллической решетки и межатомных расстояний. По аналогии с кубическими карбидами и нитридами MX_y можно ожидать такого же изменения межатомных расстоя-

Таблица 13. Межатомные расстояния в карбидных и нитридных фазах титана с разной степенью заполнения подрешетки титана атомами внедрения.

Стехиометрический состав	Симметрия и тип структуры, пространственная группа	Параметры элементарной ячейки, нм		Межатомные расстояния, нм			V , нм ³	V/n , нм ³ (см. ^а)
		a	c	Ti—C	Ti—Ti	Ti—N		
Ti ₃ AlC	Кубическая, тип перовскита CaTiO ₃ , пр.гр. $Pm\bar{3}m$	0.4156	—	0.208	0.294	—	0.0718	0.0144
Ti ₂ AlC	Гексагональная H -фаза, тип Cr ₂ AlC, пр.гр. $P6_3/mmc$	0.304	1.360	0.212	0.292	—	0.1088	0.0136
Ti ₃ SiC ₂	Гексагональная, пр.гр. $P6_3/mmc$	0.3068	1.7669	0.215	0.297	—	0.1440	0.0120
TiC _{1.0}	Кубическая, тип NaCl ($B1$), пр.гр. $Fm\bar{3}m$	0.4328	—	0.216	0.306	—	0.0811	0.0101
Ti ₃ AlN	Кубическая, тип перовскита CaTiO ₃ ($E2_1$), пр.гр. $Pm\bar{3}m$	0.4120	—	—	0.291	0.206	0.0699	0.0140
Ti ₂ AlN	Гексагональная H -фаза, тип Cr ₂ AlC, пр.гр. $P6_3/mmc$	0.2991	1.3621	—	0.290	0.208	0.1055	0.0132
Ti ₃ Al ₂ N ₂	Тригональная, пр.гр. $P\bar{3}1c$	0.2988	2.3350	—	0.297	0.209	0.1805	0.0129
TiN _{1.0}	Кубическая, тип NaCl ($B1$), пр.гр. $Fm\bar{3}m$	0.4244	—	—	0.300	0.213	0.0764	0.0096

^а V — объем элементарной ячейки, n — число атомов в элементарной ячейке.

ний и уменьшения объема V/n , приходящегося на один атом, в ряду $M_3M'X \rightarrow M_2M'X \rightarrow M_3M'X_2$ ($M_3M'_2X_2$) $\rightarrow MX$.

В табл. 13 приведены межатомные расстояния Ti—X и Ti—Ti и объем V/n для рассматриваемых в качестве примера двойных и тройных соединений титана. С ростом отношения X/M межатомные расстояния Ti—C в ряду карбидных фаз и Ti—N в ряду нитридных фаз монотонно увеличиваются, а объем V/n уменьшается. Такое же увеличение наблюдается для межатомных расстояний Ti—Ti, исключая H -фазы.

Таким образом, большинство соединений переходных металлов с B, C, N, Si, Al сохраняют в качестве основного элемента структуры октаэдрическую группировку из шести атомов переходного металла M, которая может быть вакантна или заполнена неметаллическими атомами внедрения. Атомы третьего элемента усложняют и разрыхляют кристаллическую структуру тройного соединения по сравнению с аналогичным двойным соединением переходного металла.

Рассмотренные в данной работе тройные соединения с областями гомогенности могут иметь два структурных состояния — неупорядоченное и упорядоченное. В первом случае атомы внедрения будут распределены по октаэдрическим междоузлиям статистически, во втором — упорядоченно. Явление упорядочения достаточно хорошо изучено в двойных нестехиометрических соединениях внедрения,^{1, 2, 6, 239, 240} однако об упорядочении в тройных нестехиометрических соединениях и его влиянии на свойства этих соединений до настоящего времени практически ничего не известно. Можно ожидать, что исследование эффектов упорядочения станет одним из основных направлений изучения тройных нестехиометрических соединений переходных металлов с бором, углеродом, азотом, кремнием и алюминием.

Работа выполнена по проекту 95-02-03549а Российского фонда фундаментальных исследований и проекту 07.02.0103М государственной научно-технической программы «Новые материалы».

Литература

1. А.И.Гусев, А.А.Ремпель. *Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях*. Наука, Москва, 1988
2. А.И.Гусев. *Физическая химия нестехиометрических тугоплавких соединений*. Наука, Москва, 1991
3. А.И.Гусев, С.И.Алямовский, Ю.Г.Зайнуллин, Г.П.Швейкин. *Успехи химии*, **55**, 2067 (1986)
4. А.И.Гусев. *Успехи химии*, **57**, 1595 (1988)
5. A.I.Gusev. *Phys. Status Solidi*, **B**, **156**, 11 (1989)
6. A.I.Gusev. *Phys. Status Solidi*, **B**, **163**, 17 (1991)
7. *Boron and Refractory Borides*. (Ed. V.I.Matkovich). Springer-Verlag, Berlin, 1977
8. Х.Дж.Гольдшмидт. *Сплавы внедрения*. Мир, Москва, 1971
9. W.B.Pearson. *The Crystal Chemistry and Physics of Metals and Alloys*. Wiley, New York; London; Sydney; Toronto, 1972
10. A.Kirfel, A.Gupta, G.Will. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **35**, 1052 (1979)
11. R.S.Pease. *Acta Crystallogr.*, **5**, 356 (1952)
12. R.H.Wentorf. *J. Chem. Phys.*, **26**, 956 (1957)
13. В.А.Курдюмов, А.Н.Пилянкевич. *Фазовые превращения в угле-роде и нитриде бора*. Наукова думка, Киев, 1979
14. R.F.Adamsky. *Acta Crystallogr.*, **11**, 744 (1958)
15. R.F.Giese, J.J.Economy, V.I.Matkovich. *Z. Kristallogr.*, **122**, 144 (1965)
16. E.J.Felten. *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 5977 (1956)
17. V.I.Matkovich, R.F.Giese, J.Economy. *Z. Kristallogr.*, **122**, 116 (1965)
18. I.Higashi, T.Sakurai, T.Atoda. *J. Solid State Chem.*, **20**, 67 (1977)
19. I.Higashi. *J. Solid State Chem.*, **47**, 333 (1983)
20. K.M.Yu, M.L.Cohen, E.E.Haller, W.L.Hansen, A.Y.Liu, I.C.Wu. *Phys. Rev. B*, **49**, 5034 (1994)
21. P.T.B.Schaffer. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **25**, 477 (1969)
22. G.A.Jeffrey, V.Y.Wu. *Acta Crystallogr.*, **16**, 559 (1963)
23. A.J.Moulson. *J. Mater. Sci.*, **14**, 1017 (1979)
24. G.A.Slack. *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, 321 (1973)
25. V.I.Matkovich, R.F.Giese, J.Economy. *Z. Kristallogr.*, **122**, 108 (1965)
26. A.Y.Liu, M.L.Cohen. *Science*, **245**, 841 (1989)
27. A.Y.Liu, M.L.Cohen. *Phys. Rev. B*, **41**, 10727 (1990)

28. M.L.Cohen. *Phys. Rev. B*, **32**, 7988 (1985)
29. Х.Холлек. *Двойные и тройные карбидные и нитридные системы переходных металлов*. Металлургия, Челябинск, 1988
30. Р.А.Андреевский, И.И.Спивак. *Прочность тугоплавких соединений и материалов на их основе*. Металлургия, Челябинск, 1989
31. Ю.Б.Кузьма, Н.Ф.Чабан. *Двойные и тройные системы, содержащие бор*. Металлургия, Москва, 1990
32. J.Bauer. *J. Less-Common Met.*, **87**, 45 (1982)
33. G.S.Smith, Q.Johnson, P.C.Nordine. *Acta Crystallogr.*, **19**, 668 (1965)
34. J.Bauer, H.Nowotny. *Monatsh. Chem.*, **102**, 1129 (1971)
35. J.Bauer, J.Debaigne. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 2473 (1975)
36. N.A.Fishel, H.A.Eick. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 891 (1969)
37. J.Bauer, O.Bars. *Acta Crystallogr., Sect. B. Struct. Crystallogr.*, **36**, 1540 (1980)
38. Л.Я.Марковский, Н.В.Векшина, Г.Ф.Пронь. *Журн. прикл. химии*, **35**, 2090 (1962)
39. J.Bauer, O.Bars. *J. Less-Common Met.*, **83**, 17 (1982)
40. R.W.Johnson, A.H.Daane. *J. Phys. Chem.*, **65**, 909 (1961)
41. P.K.Smith, P.W.Gilles. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 375 (1967)
42. J.Bauer, C.Politis. *J. Less-Common Met.*, **88**, L1 (1982)
43. J.Bauer, J.Debaigne. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C, Sci. Chim.*, **274**, 1271 (1972)
44. J.Bauer, P.Vennegues, J.L.Vergneau. *J. Less-Common Met.*, **110**, 295 (1985)
45. Е.Т.Безрук, Л.Я.Марковский. *Журн. прикл. химии*, **45**, 3 (1972)
46. Л.Я.Марковский, Н.В.Векшина, Ю.Д.Кондрашев. *Журн. прикл. химии*, **45**, 1183 (1972)
47. L.Brewer, H.Haraldsen. *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 399 (1955)
48. H.Nowotny, F.Benesovsky, C.Brukl, O.Schob. *Monatsh. Chem.*, **92**, 403 (1961)
49. E.Rudy. *Compendium of Phase Diagram Data. Final Report AFML TR-65-2. P. V. Metals and Ceramics Division, Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, USA*, 1969
50. M.Schouler, M.Dicarroi, C.Bernard. *Rev. Int. Hautes Temp. Refract.*, **20**, 261 (1983)
51. R.Telle, R.J.Brook, G.Petzow. *J. Hard Mater.*, **2**, 79 (1991)
52. А.И.Гусев, Г.П.Швейкин. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **10**, 2144 (1974)
53. H.Nowotny, E.Rudy, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **92**, 394 (1961)
54. H.Nowotny, E.Rudy, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **91**, 963 (1960)
55. F.W.Glaser. *J. Met.*, **4**, 391 (1952)
56. L.E.Toth, F.Benesovsky, H.Nowotny, E.Rudy. *Monatsh. Chem.*, **92**, 956 (1961)
57. P.Rogl. *J. Nucl. Mater.*, **80**, 187 (1979)
58. P.Rogl. *J. Nucl. Mater.*, **79**, 154 (1979)
59. P.Rogl, P.Fischer. *J. Solid State Chem.*, **78**, 294 (1989)
60. Ю.Д.Кондрашев. *Кристаллография*, **11**, 559 (1966)
61. H.Nowotny, P.Rogl, J.C.Schuster. *J. Solid State Chem.*, **44**, 126 (1982)
62. W.Jeitschko, H.Nowotny, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **94**, 565 (1963)
63. L.E.Toth, H.Nowotny, F.Benesovsky, E.Rudy. *Monatsh. Chem.*, **92**, 794 (1961)
64. P.Rogl, J.Bauer, J.Debaigne. *J. Nucl. Mater.*, **165**, 74 (1989)
65. H.H.Stadelmaier, J.B.Ballance. *Z. Met.kd.*, **58**, 449 (1967)
66. Л.Я.Марковский, Е.Т.Безрук. *Журн. прикл. химии*, **39**, 258 (1966)
67. H.H.Stadelmaier. *Metall*, **17**, 412 (1963)
68. M.E.Nicholson. *J. Met.*, **9**, 1 (1957)
69. Л.Я.Марковский, Е.Т.Безрук, Г.Е.Берлова. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **7**, 56 (1971)
70. E.Rudy, F.Benesovsky, L.E.Toth. *Z. Met. Kd.*, **54**, 345 (1963)
71. G.Papesch, H.Nowotny, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **104**, 933 (1973)
72. M.Lucco Borlera, G.Pradelli. *Met. Ital.*, **59**, 907 (1967)
73. M.Lucco Borlera, G.Pradelli. *Met. Ital.*, **60**, 140 (1968)
74. P.Rogl, H.Klesnar, P.Fischer. *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, 2634 (1990)
75. J.Gaude, P.L'Haridon, J.Guyader, J.Lang. *J. Solid State Chem.*, **59**, 143 (1985)
76. P.Rogl, H.Klesnar. *J. Solid State Chem.*, **98**, 99 (1992)
77. J.Gaude. *C. R. Hebd. Acad. Sci., Ser.2*, **297**, 717 (1983)
78. P.Rogl, H.Klesnar, P.Fischer. *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C450 (1988)
79. P.Rogl, H.Klesnar, P.Fischer, B.Chevalier, B.Buffat, G.Demazeau, J.Etourneau. *J. Mater. Sci. Lett.*, **7**, 1229 (1988)
80. P.Rogl, J.C.Schuster. *Phase Diagrams of Ternary Boron Nitride and Silicon Nitride Systems*. American Society of Material Science. Materials Park, OH, 1992
81. H.P.Klesnar, P.Rogl. *High Temp.-High Press.*, **22**, 453 (1990)
82. I.Šmid, P.Rogl, F.Weitzer. In *Proceedings of the 12th International Plansee Seminar. V.2.* (Eds H.Bildstein, H.M.Ortner). Metallwerk Plansee, Reutte, Austria, 1989. P.577
83. H.Klesnar, P.Rogl. In *Proceedings of the 12th International Plansee Seminar. V.2.* (Eds H.Bildstein, H.M.Ortner). Metallwerk Plansee, Reutte, Austria, 1989. P.599
84. E.Rudy, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **92**, 415 (1961)
85. K.E.Spear, H.Schäfer, P.W.Gilles. *J. Less-Common Met.*, **14**, 449 (1968)
86. М.П.Асанова, А.Ф.Герасимов, В.Н.Конов. *Физика металлов и материаловедение*, **9**, 689 (1960)
87. R.Kiessling, Y.H.Liu. *J. Met.*, **3**, 639 (1951)
88. R.W.Fountain, J.Chipman. *Trans. Metall Soc. AIME*, **224**, 599 (1962)
89. H.Nowotny, B.Lux, H.Kudielka. *Monatsh. Chem.*, **87**, 447 (1956)
90. H.Kudielka, H.Nowotny, G.Findeisen. *Monatsh. Chem.*, **88**, 1048 (1957)
91. H.Nowotny, R.Kieffer, F.Benesovsky. *Planseeber. Pulvermetall.*, **5**, 86 (1957)
92. H.Nowotny, F.Benesovsky, E.Rudy, A.Wittman. *Monatsh. Chem.*, **91**, 975 (1960)
93. E.Parthe, J.T.Norton. *Monatsh. Chem.*, **91**, 1127 (1960)
94. R.Kieffer, F.Benesovsky. *Hartstoffe*. Springer Verlag, Wien, 1963
95. H.Nowotny, E.Piegger, R.Kieffer, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **89**, 611 (1958)
96. B.Aronsson. *Acta Chem. Scand.*, **12**, 31 (1958)
97. В.Н.Конов, А.Ф.Нестеров, И.П.Глазкова. *Физика металлов и материаловедение*, **16**, 86 (1963)
98. B.Aronsson, G.Lundgren. *Acta Chem. Scand.*, **13**, 433 (1959)
99. B.Aronsson, I.Engström. *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1403 (1960)
100. S.Rundqvist, F.Jellinek. *Acta Chem. Scand.*, **13**, 425 (1959)
101. J.C.Schuster. In *Proceedings of the 13th International Plansee Seminar. V.2.* (Eds H.Bildstein, R.Eck). Metallwerk Plansee, Reutte, Austria, 1993. P.571
102. J.C.Schuster. *Int. J. Refract. Hard Met.*, **12**, 173 (1993–1994)
103. J.C.Schuster. *Ceram. Trans.*, **35**, 43 (1993)
104. W.Jeitschko, H.Nowotny. *Monatsh. Chem.*, **98**, 329 (1967)
105. J.J.Nickl, K.K.Schweitzer, P.Luxenberg. *J. Less-Common Met.*, **26**, 335 (1972)
106. T.Goto, T.Hirai. *Mater. Res. Bull.*, **22**, 1195 (1987)
107. E.Parthe, H.Nowotny, H.Schmid. *Monatsh. Chem.*, **86**, 385 (1955)
108. L.Brewer, O.Krikorian. *J. Electrochem. Soc.*, **103**, 38 (1956); **103**, 701 (1956)
109. E.Parthe, H.Schachner, H.Nowotny. *Monatsh. Chem.*, **86**, 182 (1955)
110. P.W.Pellegrini, B.C.Giessen, J.M.Feldman. *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 535 (1972)
111. E.Parthe, W.Jeitschko, V.Sadagopan. *Acta Crystallogr.*, **19**, 1031 (1965)
112. F.J.J.Van Loo, F.M.Smet, G.D.Rieck, G.Verspui. *High Temp.-High Press.*, **14**, 25 (1982)
113. P.Guinet, H.Vaugoyeau. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C, Sci. Chim.*, **262**, 1856 (1966)
114. P.L.Blum, P.Guinet, G.Silvestre. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **260**, 1911 (1965)
115. P.L.Blum, G.Silvestre. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. B, Sci. Phys.*, **263**, 709 (1966)
116. P.Guinet, H.Vaugoyeau, J.Laugier, P.L.Blum. *J. Nucl. Mater.*, **21**, 21 (1967)
117. W.Jeitschko, H.Nowotny, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **94**, 844 (1963)
118. W.J.J.Wakelkamp, F.J.J.Van Loo, R.Metselaar. *J. Eur. Ceram. Soc.*, **8**, 135 (1991)
119. W.Wakelkamp. *Tijdschr. Klei. Glas Keram.*, **13**, 18 (1992)
120. M.Maline, M.Ducarroir, F.Teyssandier, R.Hillel, R.Berjoan, F.J.J.Van Loo, W.Wakelkamp. *Surf. Sci.*, **286**, 82 (1993)

121. С.Е.Брукл. In *Ternary Phase Equilibria in Transition Metal-Boron-Carbon-Silicon Systems. Technical Report AFML TR-65-2. Pt.II. V.VII. Metals and Ceramics Division, Air Force Materials Laboratory, Wright-Patterson Air Force Base, Ohio, USA, 1966. P.35*
122. Н.П.Лякишев, М.И.Гасик, О.И.Поляков. *Изв. АН СССР. Металлы*, 5 (1991)
123. S.Sambasivan, W.T.Petuskey. *J. Mater. Res.*, **7**, 1473 (1992)
124. С.Е.Брукл. In *Technical Report AD 489752. US Clearinghouse Federal Scientific Technical Information, 1966. P.37*
125. K.Yvon, E.Parthe. *Acta Crystallogr., Sect. B. Struct. Crystallogr.*, **26**, 149 (1970)
126. Б.В.Хаенко, В.Г.Фак. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **14**, 1294 (1978)
127. J.C.Schuster. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, **90**, 373 (1993)
128. H.Nowotny, E.Parthe, R.Kieffer, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **85**, 255 (1954)
129. З.М.Алексеева. *Изв. АН СССР. Металлы*, 212 (1990)
130. P.Guinet, H.Vaugoyeau, J.Jolivet. *J. Nucl. Mater.*, **36**, 94 (1970)
131. A.W.Searcy, L.N.Finnie. *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**, 268 (1962)
132. R.C.J.Schippers, F.J.J.Van Loo, G.de With. *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, C284 (1988)
133. Y.C.Chen, C.M.Chen, K.C.Su, K.Yang. *Mater. Sci. Eng. A, Struct. Mater.*, **133**, 596 (1991)
134. M.R.Jackson, R.L.Mehan, A.M.Davies, E.L.Hall. *Metall. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci.*, **14**, 355 (1983)
135. A.Inoue, S.Furukawa, T.Masumoto. *J. Mater. Sci.*, **22**, 1670 (1987)
136. T.C.Chou. *J. Mater. Sci.*, **26**, 1412 (1991)
137. Z.Inoue, M.Mitomo, N.II. *J. Mater. Sci.*, **15**, 2915 (1980)
138. С.Е.Холcombe, L.Kovach. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **60**, 546 (1981)
139. J.Gaude, J.Lang, D.Louër. *Rev. Chim. Miner.*, **20**, 523 (1983)
140. F.Weitzer, J.C.Schuster, J.Bauer, B.Jounel. *J. Mater. Sci.*, **26**, 2076 (1991)
141. J.C.Schuster, H.Nowotny. In *Proceedings of the 11th International Plansee Seminar. V.1. (Eds H.Bildstein, H.M.Orlrer). Metallwerk Plansee, Reutte, Austria, 1985. P.899*
142. J.C.Schuster, F.Weitzer, J.Bauer, H.Nowotny. *Mater. Sci. Eng. A, Struct. Mater.*, **105/106**, 201 (1988)
143. R.Marchand, M.Maunaye, J.Lang. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci. Ser. C*, **272**, 1654 (1991)
144. M.Maunaye, R.Marchand, J.Guyader, Y.Laurent, J.Lang. *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.*, **94**, 561 (1972)
145. F.Weitzer, J.C.Schuster. *J. Solid State Chem.*, **70**, 178 (1987)
146. Ю.И.Крылов, В.А.Бронников. *Порошковая металлургия*, (1), 52 (1976)
147. Ю.С.Борисов, А.Л.Борисова, Ю.А.Кочержинский, Е.А.Шишкин. *Порошковая металлургия*, (3), 63 (1978)
148. T.Hirai, S.Hayashi. *J. Mater. Sci.*, **17**, 1320 (1982)
149. S.Hayashi, T.Hirai, K.Hiraga, M.Hirabayashi. *J. Mater. Sci.*, **17**, 3336 (1982)
150. R.Beyers, R.Sinclair, M.E.Thomas. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **2**, 781 (1984)
151. W.Wakelkamp. PhD. Teshnische Universiteit Eindhoven, Eindhoven (Nederlands), 1991
152. T.Onozuka. *Trans. Jpn. Inst. Met.*, **23**, 315 (1982)
153. J.C.Schuster. *J. Mater. Sci.*, **23**, 2792 (1988)
154. T.Kato, M.Yoshimura, S.Somiya. *Yogyo-Kyokai-Shi*, **89**, 221 (1981)
155. E.Heikinheimo, A.Kodentsov, J.A.Van Beek, J.T.Klomp, F.J.J.Van Loo. *Acta Metall. Mater.*, **40**, S111 (1992)
156. R.Pompe. *Thermochim. Acta*, **34**, 245 (1979)
157. F.Weitzer, P.Rogl, J.C.Schuster. *Z. Met.kd.*, **79**, 154 (1988)
158. H.Haschke, H.Nowotny, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **98**, 273 (1967)
159. W.Jeitschko, H.Nowotny, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **95**, 319 (1964)
160. D.S.Bloom, N.J.Grant. *J. Met.*, **2**, 41 (1950)
161. E.R.Morgan. *J. Met.*, **6**, 983 (1954)
162. R.G.Butters, H.P.Myers. *Philos. Mag.*, **46**, 895 (1955)
163. L.J.Hütter, H.H.Stadelmaier. *Acta Metall.*, **6**, 367 (1958)
164. L.J.Hütter, H.H.Stadelmaier. *Z. Met.kd.*, **50**, 199 (1959)
165. M.L.Swanson. *Can. J. Phys.*, **40**, 719 (1962)
166. L.J.Hütter, H.H.Stadelmaier, A.C.Fraker. *Metall.*, **14**, 113 (1960)
167. H.H.Stadelmaier. *Z. Met.kd.*, **52**, 758 (1961)
168. J.C.Schuster, H.Nowotny. *Monatsh. Chem.*, **113**, 163 (1982)
169. W.Jeitschko, H.Nowotny, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **94**, 672 (1963)
170. W.Jeitschko, H.Nowotny, F.Benesovsky. *J. Less-Common Met.*, **7**, 133 (1964)
171. H.Nowotny, W.Jeitschko, F.Benesovsky. *Planseeber. Pulvermetall.*, **12**, 31 (1964)
172. H.Nowotny. *Angew. Chem.*, **84**, 973 (1972)
173. W.Jeitschko, H.Nowotny, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **94**, 332 (1963)
174. W.Jeitschko, H.Nowotny, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **95**, 1212 (1964)
175. W.Jeitschko, H.Nowotny, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **94**, 245 (1963)
176. W.Jeitschko, H.Nowotny, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **95**, 30, (1964)
177. J.C.Schuster, H.Nowotny. *Z. Met.kd.*, **71**, 341 (1980)
178. C.Brisi, F.Abbatista. *Ann. Chim. (Roma)*, **51**, 452 (1961)
179. J.C.Schuster, H.Nowotny, C.Vaccaro. *J. Solid State Chem.*, **32**, 213 (1980)
180. T.Lundström, M.M.Korsukova, V.N.Gurin. *Prog. Cryst. Growth Charact.*, **16**, 143 (1988)
181. H.Nowotny, O.Schob, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **92**, 1300 (1961)
182. А.Е.Вол. *Строение и свойства двойных металлических систем. Т.1. Физматгиз, Москва, 1959*
183. J.C.Schuster, H.Nowotny. *Z. Met.kd.*, **72**, 63 (1981)
184. F.R.Morral. *J. Iron Steel Inst.*, **130**, 419 (1934)
185. J.C.Schuster, J.Bauer. *J. Less-Common Met.*, **109**, 345 (1985)
186. J.C.Schuster. *J. Less-Common Met.*, **105**, 327 (1985)
187. H.Haschke, H.Nowotny, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **98**, 2157 (1967)
188. J.C.Schuster, J.Bauer. *J. Solid State Chem.*, **53**, 260 (1984)
189. H.H.Stadelmaier, T.S.Yun. *Z. Met.kd.*, **52**, 477 (1961)
190. W.Jeitschko, H.Nowotny, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **94**, 1198 (1963)
191. M.J.Kaufman, D.G.Konitzer, R.D.Shull, H.L.Fraser. *Scr. Metall.*, **20**, 103 (1986)
192. F.Ueda, M.Yageta, I.Tajima. *J. Hard Mater.*, **2**, 233 (1991)
193. J.C.Schuster, J.Bauer, J.Debaigne. *J. Nucl. Mater.*, **116**, 131 (1983)
194. J.C.Schuster. *J. Nucl. Mater.*, **120**, 133 (1984)
195. J.C.Schuster. *Z. Kristallogr.*, **175**, 211 (1986)
196. W.Jeitschko, H.Nowotny, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **95**, 156 (1964)
197. J.C.Schuster, H.Nowotny. *Z. Met.kd.*, **76**, 728 (1985)
198. J.C.Schuster, H.Nowotny. *J. Mater. Sci.*, **20**, 2787 (1985)
199. C.Brukl, H.Nowotny, O.Schob, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **92**, 781 (1961)
200. O.Schob, H.Nowotny, F.Benesovsky. *Planseeber. Pulvermetall.*, **10**, 65 (1962)
201. A.Raman, K.Schubert. *Z. Met.kd.*, **56**, 40 (1965)
202. O.Schob, H.Nowotny, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **92**, 1218 (1961)
203. E.Gerhardt, G.Joseph. *Z. Met.kd.*, **52**, 310 (1961)
204. C.Brukl, H.Nowotny, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **92**, 967 (1961)
205. H.Nowotny, F.Benesovsky, C.Brukl. *Monatsh. Chem.*, **92**, 193 (1961)
206. H.Nowotny, C.Brukl, F.Benesovsky. *Monatsh. Chem.*, **92**, 116 (1961)
207. K.Robinson. *Acta Crystallogr.*, **6**, 854 (1953)
208. H.Nowotny, C.Brukl. *Monatsh. Chem.*, **91**, 313 (1960)
209. C.Brukl, F.Benesovsky, H.Nowotny. *Planseeber. Pulvermetall.*, **11**, 20 (1963)
210. H.Holleck, F.Benesovsky, E.Laube, H.Nowotny. *Monatsh. Chem.*, **93**, 1075 (1962)
211. J.B.Kusma, H.Nowotny. *Monatsh. Chem.*, **95**, 1266 (1964)
212. K.Robinson. *Acta Crystallogr.*, **5**, 397 (1952)
213. G.L.Phragmen. *J. Inst. Met.*, **77**, 489 (1950)
214. M.Cooper. *Acta Crystallogr.*, **23**, 1106 (1967)
215. D.Munson. *J. Inst. Met.*, **95**, 217 (1967)
216. R.I.Garrod, L.M.Hogen. *Acta Metall.*, **2**, 887 (1954)
217. C.Gueneau, C.Servant, F.d'Yvoire, N.Rodier. *Acta Crystallogr. Sect. C, Cryst. Struct. Commun.*, **51**, 177 (1995)

218. K.O.Burger, A.Wittmann, H.Nowotny. *Monatsch. Chem.*, **93**, 9 (1962)
219. A.Wittmann, K.O.Burger, H.Nowotny. *Monatsch. Chem.*, **93**, 674 (1962)
220. R.W.Guard, E.A.Smith. *J. Inst. Met.*, **88**, 369 (1960)
221. G.Will. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **25**, 1219 (1969)
222. A.J.Perrotta, W.D.Townes, J.A.Potenza. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **25**, 1223 (1969)
223. H.Neidhard, R.Mattes, H.J.Becher. *Acta Crystallogr., Sect. B, Struct. Crystallogr.*, **26**, 315 (1970)
224. Z.Inoue, H.Tanaka, Y.Inomata. *J. Mater. Sci.*, **15**, 3036 (1980)
225. Z.Inoue, Y.Inomata, H.Tanaka, H.Kawabata. *J. Mater. Sci.*, **15**, 575 (1980)
226. Z.Inoue, Y.Inomata, H.Tanaka, H.Kawabata. *J. Mater. Sci.*, **15**, 255 (1980)
227. B.L.Kidwell, L.L.Oden, R.A.McCune. *J. Appl. Crystallogr.*, **17**, 481 (1984)
228. L.L.Oden, R.A.McCune. *Metall. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci.*, **18**, 2005 (1987)
229. R.Kieffer, E.Gugel, G.Leimer, P.Ettmayer. *Ber. Deutsch. Keram. Ges.*, **49**, 41 (1972)
230. Н.В.Докукина, А.А.Калинина, М.И.Сохор, Ф.И.Шамрай. *Изв. АН СССР. Неорг. материалы*, **3**, 630 (1967)
231. К.И.Портной, Г.В.Самсонов, Л.А.Солонникова. *Журн. неорг. химии*, **5**, 2032 (1960)
232. R.Kieffer, E.Gugel, P.Ettmayer, A.Schmidt. *Ber. Deutsch. Keram. Ges.*, **43**, 621 (1966)
233. E.Gugel, P.Ettmayer, A.Schmidt. *Ber. Deutsch. Keram. Ges.*, **45**, 395 (1968)
234. M.L.Cohen. *J. Hard. Mater.*, **2**, 13 (1991)
235. M.Billy, F.Colombeau. *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C, Sci. Chim.*, **264**, 392 (1967)
236. V.J.Barczak. *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**, 299 (1961)
237. G.Schneider, L.J.Gauckler, G.Petzow, A.Zangvil. *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 574 (1979)
238. F.Weitzer, K.Remsching, J.C.Schuster, P.Rogl. *J. Mater. Res.*, **5**, 2152 (1990)
239. А.А.Ремпель. *Эффекты упорядочения в нестехиометрических соединениях внедрения*. Наука, Екатеринбург, 1992
240. A.I.Gusev, A.A.Rempel. *Phys. Status Solidi A*, **135**, 15 (1993)

PHASE EQUILIBRIA IN M–X–X' AND M–Al–X TERNARY SYSTEMS (M IS TRANSITION METAL, X ARE B, C, N, Si) AND CRYSTAL CHEMISTRY OF RELATED TERNARY COMPOUNDS

A.I.Gusev

*Institute of Solid State Chemistry, Ural Division of the Russian Academy of Sciences
91, Ul. Pervomaiskaya, 620219 Ekaterinburg, Russian Federation, Fax +7(343–2)44–4495*

The data on phase equilibria in the M–X–X' and M–Al–X ternary systems (M — transition metal of III to VIII groups, X — B, C, N, Si) have been considered and summarized. Modern oxygen-free advanced ceramics is based on these ternary systems. Phase diagrams of the 130 ternary systems have been discussed, more than two hundred ternary phases forming in these systems have been systematized and described. The typical crystal structures of ternary compounds and phases have been considered, the common and distinctive features of these structures have been analysed. It has been shown that the ternary compounds with octahedral atomic groups XM₆ have a regions of homogeneity. Bibliography — 240 references.

Received 6th July 1995